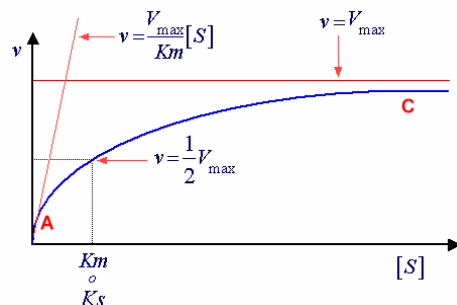




FACOLTÀ DI FARMACIA

Cinetica chimica



C. A. Mattia 2010

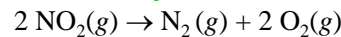
Inquinamento



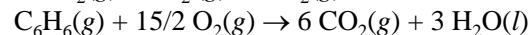
auto non catalizzata



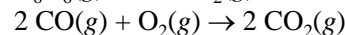
Ossidi d'azoto  
Idrocarburi incombusti  
Ossido di carbonio



$$\Delta G^\circ = -102,58 \text{ kJ mol}^{-1}$$



$$\Delta G^\circ = -3207,36 \text{ kJ mol}^{-1}$$



$$\Delta G^\circ = -514,42 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Le reazioni di consumo degli inquinanti sono spontanee, ma lentissime!

auto catalizzata



$\text{N}_2(\text{g}), \text{O}_2(\text{g}),$   
 $\text{CO}_2(\text{g})$

C. A. Mattia 2010

Termodinamica e cinetica



La **TERMODINAMICA** permette di stabilire se la reazione è possibile e le quantità di sostanze chimiche che reagiscono per raggiungere lo stato di equilibrio.



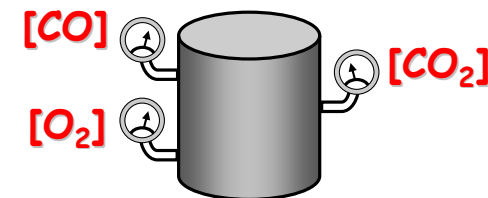
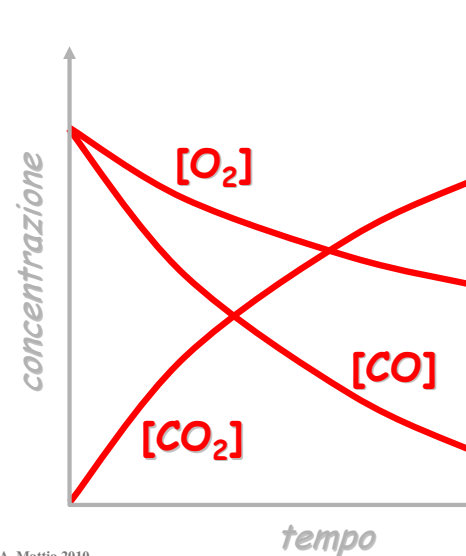
REAZIONE CHIMICA



La **CINETICA** permette di stabilire quali fattori influenzano il tempo necessario al sistema per raggiungere lo stato di equilibrio.

C. A. Mattia 2010

Velocità di reazione a T costante

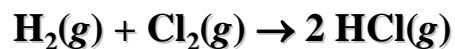


$$\frac{d[\text{CO}]}{dt} = 2 \frac{d[\text{O}_2]}{dt}$$

$$\frac{d[\text{CO}_2]}{dt} = - \frac{d[\text{CO}]}{dt}$$

C. A. Mattia 2010

## Definizione velocità di reazione

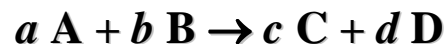


$$v = -\frac{d[\text{H}_2]}{dt} = -\frac{d[\text{Cl}_2]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d[\text{HCl}]}{dt}$$



$$v = -\frac{d[\text{N}_2]}{dt} = -\frac{1}{3} \frac{d[\text{H}_2]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d[\text{NH}_3]}{dt}$$

In generale:



$$v = -\frac{1}{a} \frac{d[\text{A}]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[\text{B}]}{dt} = +\frac{1}{c} \frac{d[\text{C}]}{dt} = +\frac{1}{d} \frac{d[\text{D}]}{dt}$$

C. A. Mattia

5

## Velocità reazione



Quali fattori influenzano la velocità di una reazione chimica?

- 1) **Temperatura**
- 2) **Concentrazione dei reagenti**
- 3) **Catalizzatori**

C. A. Mattia 2010

6

## Effetto concentrazioni



Reagenti  $\rightarrow$  Prodotti  
Reagenti  $\leftarrow$  Prodotti

velocità globale = velocità in avanti – velocità indietro

velocità in avanti  $\cong$  velocità iniziale

*La velocità iniziale dipende dalle concentrazioni dei reagenti.*

**Con quale legge?**

C. A. Mattia 2010

7

## Legge cinetica



$$v = k [\text{A}]^m [\text{B}]^n [\text{C}]^p [\text{D}]^q$$

costante di velocità

ordine di reazione  
(empirico)

$m + n + p + q =$  ordine totale di reazione  
Per molte reazioni la velocità non dipende dalla concentrazione dei prodotti.

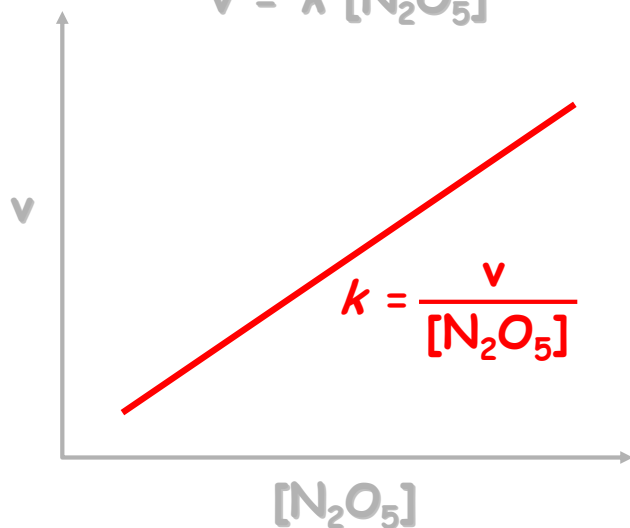
C. A. Mattia 2010

8

## Reazione del primo ordine



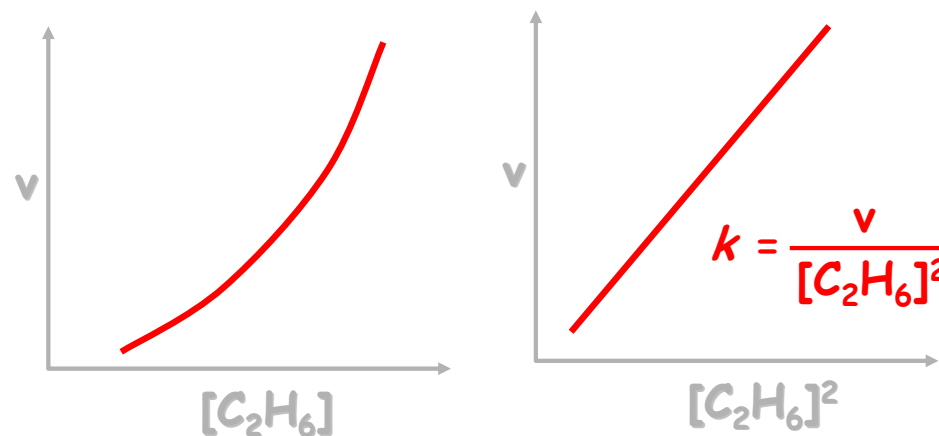
$$v = k [\text{N}_2\text{O}_5]$$



## Reazione del secondo ordine



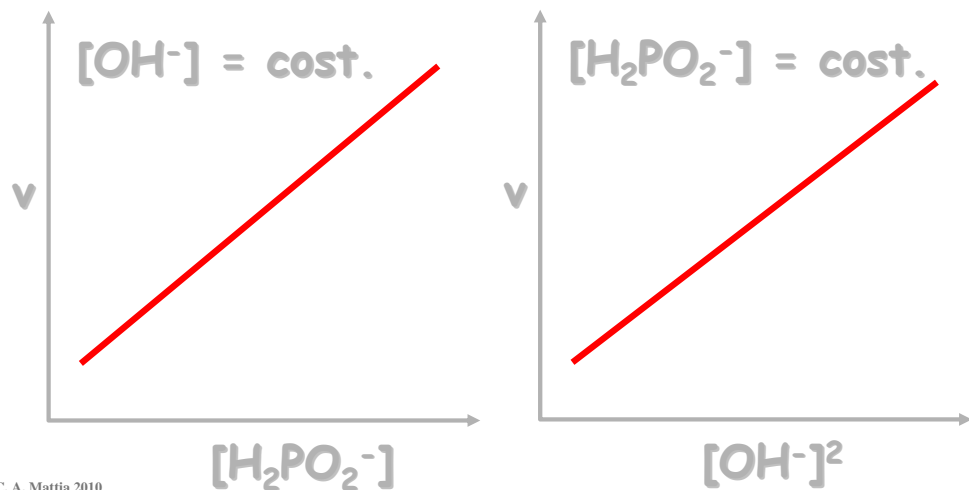
$$v = k [\text{C}_2\text{H}_6]^2$$



## Reazione del terzo ordine



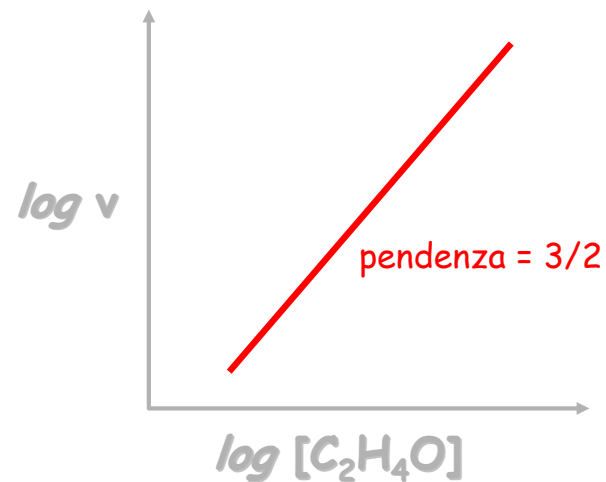
$$v = k [\text{H}_2\text{PO}_2^-][\text{OH}^-]^2$$



## Ordine non intero



$$v = k [\text{C}_2\text{H}_4\text{O}]^{3/2}$$



# Legge empirica



*sembrerebbe ragionevole che:*

*velocità di reazione*  $\propto$  *probabilità che i reagenti s'incontrino*



*perché la legge cinetica non è così?*



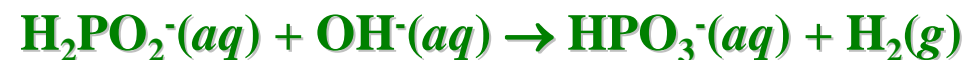
# Legge empirica



$$v = k [N_2O_5]$$



$$v = k [C_2H_6]^2$$



$$v = k [H_2PO_2^-][OH^-]^2$$



$$v = k [C_2H_4O]^{3/2}$$

# Meccanismo



$$v = k_{\text{osservata}} [NO_2][F_2]$$

Questa reazione (come la maggior parte) avviene attraverso una sequenza di reazioni elementari che prende il nome di meccanismo.



se  $k_1 \ll k_2$  allora  $k_{\text{osservata}} \approx k_1$

# Equilibrio chimico



all'equilibrio  $v_{\text{diretta}} = v_{\text{inversa}}$

$$\frac{[N_2O_2]}{[NO]^2} = \frac{k_{\text{diretta}}}{k_{\text{inversa}}} = K$$

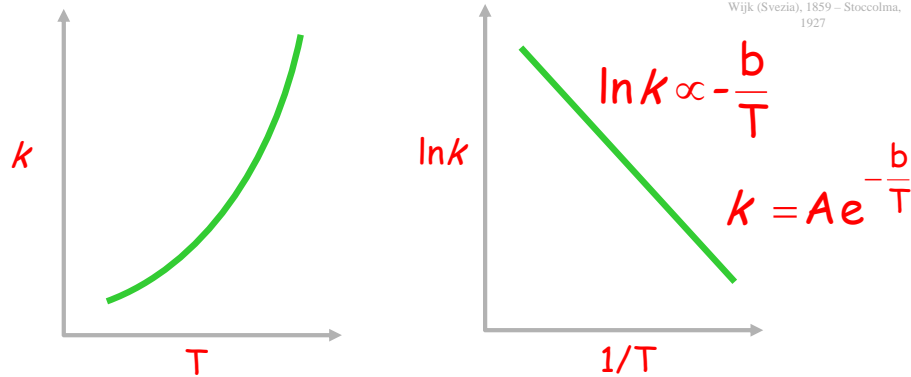
# Effetto della temperatura



Alla aumentare della temperatura, la costante di velocità di una reazione chimica generalmente aumenta.



Svante August Arrhenius  
Wijk (Svezia), 1859 – Stoccolma, 1927



# Effetto della temperatura



Energia di attivazione

$$- \frac{E_a}{RT}$$

$$k = A e^{- \frac{E_a}{RT}}$$

Fattore preesponenziale  
Orientazione  
Massa ridotta delle specie  
Distanza dei nuclei

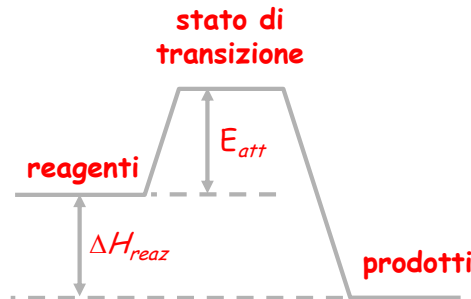
...

# Energia di attivazione



$$\ln k \propto - \frac{b}{T}$$

$$\ln k = - \frac{E_{att}}{RT}$$



$$k_1 = A e^{- \frac{E_{att}}{RT_1}}; \quad k_2 = A e^{- \frac{E_{att}}{RT_2}}$$

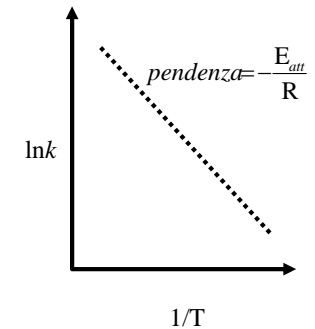
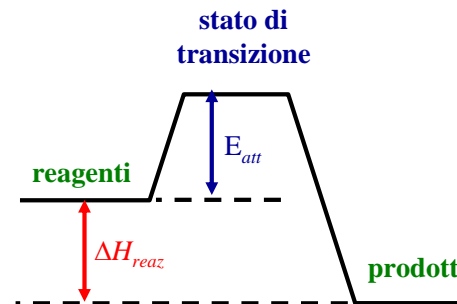
$$\ln \frac{k_1}{k_2} = - \frac{E_{att}}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

# Legge di Arrhenius

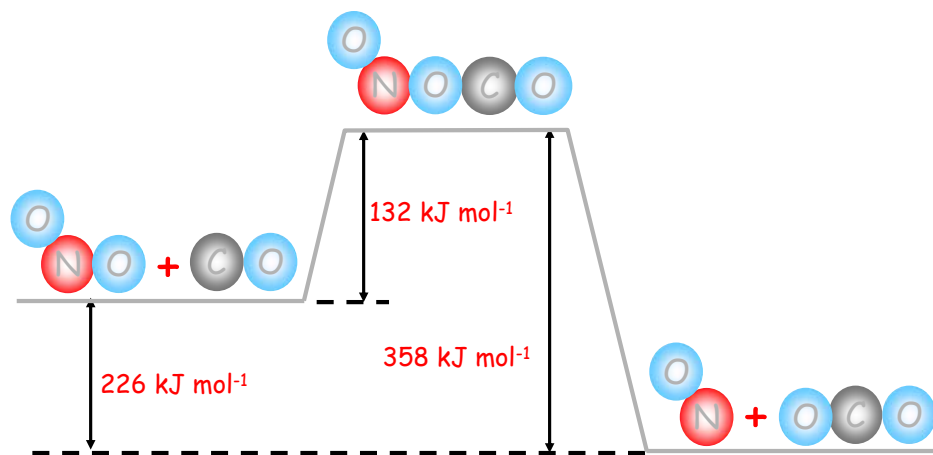


$$k_1 = A e^{- \frac{E_{att}}{RT_1}}; \quad k_2 = A e^{- \frac{E_{att}}{RT_2}}$$

$$\ln \frac{k_1}{k_2} = - \frac{E_{att}}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$



## Stato di transizione



## Reazioni elementari

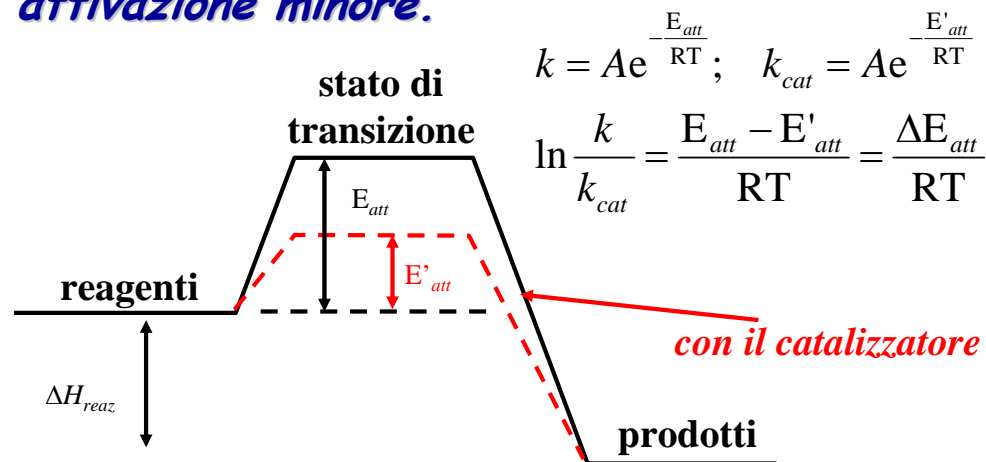


- Per un singolo stadio di una reazione (reazione elementare) la velocità della reazione dipende solo dalla concentrazione dei reagenti elevati al loro coefficiente stechiometrico che prende il nome di **molecolarità**.
- La dipendenza dalla temperatura è descritta, in prima approssimazione, dalla legge di Arrhenius.
- In ogni caso la velocità aumenta sempre all'aumentare della temperatura.
- L'insieme delle reazioni elementari formano il meccanismo.

## Catalisi



*Un catalizzatore fa avvenire la reazione con un meccanismo a cui compete una energia di attivazione minore.*



## Processi di combustione



**Inquinamento da gas di scarico (centrali termiche, motori a combustione, etc.)**

*La combustione di idrocarburi produce:  $\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{CO}_2$*

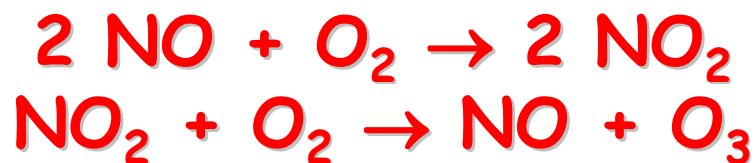
*Ma in condizioni estreme di temperatura e pressione (come nei motori) produce anche:*

- composti organici volatili
- ossido di carbonio,  $\text{CO}$
- ossidi d'azoto,  $\text{NO}_x$

# Ossidi d'azoto



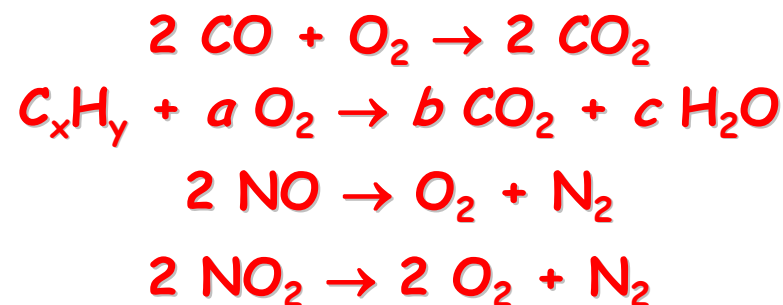
Gli ossidi d'azoto (principalmente NO e NO<sub>2</sub>) sono composti instabili che si decompongono lentamente e possono reagire con l'ossigeno dell'aria:



# Trasformazione inquinanti



Reazioni per distruggere questi gas di scarico inquinanti

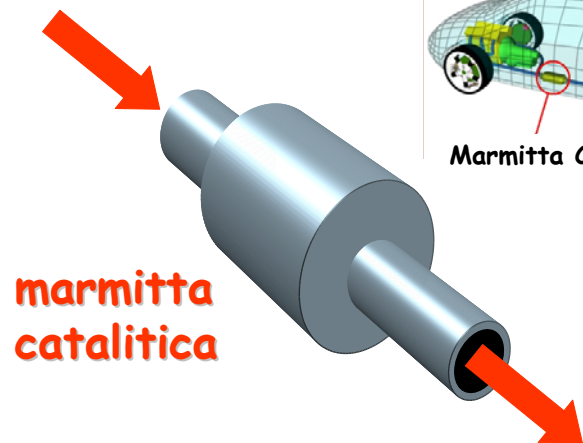


Sono reazioni spontanee, ma molto lente.  
Per renderle veloci occorre un catalizzatore.

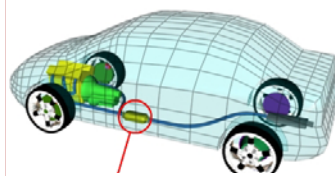
# Motori a combustione



composti organici volatili,  
ossidi d'azoto,  
CO



marmitta catalitica



Marmitta Catalitica



# Catalisi



Platino (ottimo catalizzatore per le ossidazioni)

Rodio (ottimo catalizzatore per le riduzioni)

Attenzione! Alcuni metalli (come il Piombo) possono "avvelenare" il catalizzatore.

