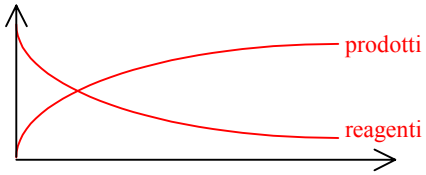
LA CINETICA CHIMICA



CINETICA: studia la relazione tra il decorso di una reazione e il tempo.
Consideriamo sempre la reazione in fase omogenea: $aA + bB \rightarrow cC$
VELOCITA' DI REAZIONE: è la velocità di scomparsa di un reagente cambiata di segno, o la velocità di formazione di un prodotto, ciascuna divisa per il rispettivo coefficiente stechiometrico e per il volume:
$\mathbf{v = - 1/a\ 1/V\ dn_A/dt = - 1/b\ 1/V\ dn_B/dt = 1/c\ 1/V\ dn_C/dt}$
se il volume è costante si ha: $v = - 1/a\ d[A]/dt = - 1/b\ d[B]/dt = 1/c\ d[C]/dt$
EQUAZIONE CINETICA: è un'espressione matematica che mostra la dipendenza della velocità dalle concentrazioni dei reagenti (le concentrazioni dei prodotti finchè sono piccole non hanno effetto): $\mathbf{v = k\ [A]^x\ [B]^y}$
gli esponenti x e y sono sperimentali
ORDINE DI REAZIONE: è la somma di tutti gli esponenti che compaiono nell'equazione cinetica.
COSTANTE CINETICA: è la costante sperimentale che compare nell'equazione cinetica.
EQUAZIONE INTEGRATA: a V e T costanti, è l'equazione in cui può essere trasformata l'equazione cinetica differenziale: 1° ordine: $- d[R]/dt = k\ [R] \Rightarrow \mathbf{\ln [R]_t = \ln [R]_0 - k\ t}$
2° ordine: $- d[R]/dt = k\ [R]^2 \Rightarrow \mathbf{1 / [R]_t = 1 / [R]_0 + k\ t}$
TEMPO DI DIMEZZAMENTO: in una reazione di 1° ordine, è il tempo necessario per ridurre della metà la concentrazione del reagente. $\mathbf{t_{1/2} = (\ln 2) / K.}$

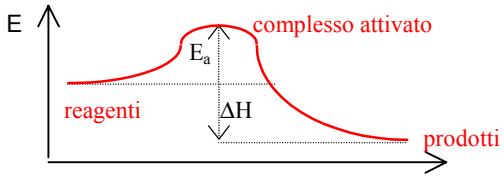
MECCANISMO DI REAZIONE: è l'insieme degli stadi che costituiscono una reazione; ogni stadio elementare richiede urti di un numero limitato di molecole (di solito 2, mai più di 3).
COMPLESSO ATTIVATO: situazione in cui si rompono legami vecchi mentre se ne formano di nuovi.
URTI ATTIVI: urti che contribuiscono all'evolversi della reazione

esempio: $\mathbf{A_2 + B_2 \rightarrow} \left[\begin{matrix}\mathbf{A\cdots B}\\ \mathbf{A\cdots B}\end{matrix}\right] \mathbf{\rightarrow 2AB}$

reagenti complesso attivato prodotti

EQUAZIONE DI ARRHENIUS: la costante cinetica, e quindi la velocità, aumenta con la temperatura: $\mathbf{k = A\ e^{-Ea/RT}}$ (con A = costante sperimentale caratteristica di ogni reazione)

ENERGIA DI ATTIVAZIONE (Ea): è l'energia necessaria per la formazione del complessoattivato, favorita dall'energia cinetica delle particelle; la frazione di molecole con energia cinetica sufficiente a raggiungere Ea è data dall'equazione: $\mathbf{n/n_0 = e^{-Ea/RT}}$ (con n = urti attivi, n_0 = numero totale degli urti)



REAZIONE A CATENA: è una reazione che ha velocità pressochè nulla a temperatura ambiente, ma che innescata prosegue con alta velocità. Nel 1° stadio, che è molto lento e ha perciò bisogno di essere innescato, si producono radicali molto reattivi che reagiscono con i reagenti producendo altri radicali, e cosi via; se gli stadi producono più radicali di quanti ne consumano, la velocità può aumentare e rendere la reazione esplosiva.

CATALIZZATORE: è una sostanza che non viene consumata durante la reazione, ma che contribuisce ad aumentarne la velocità abbassando Ea (è detto INIBITORE se rallenta la velocità alzando Ea).
Ne basta anche una piccola quantità, poichè viene consumato e subito riprodotto in uguale quantità.
Un catalizzatore può essere specifico per un determinato reagente o per una determinata reazione.
CATALIZZATORE OMOGENEO: catalizzatore che è nella stessa fase dei reagenti,
CATALIZZATORE ETEROGENEO: catalizzatore in fase diversa dai reagenti (in genere metalli, ossidi metallici solidi, che tendono ad adsorbire atomi singoli).
AUTOCATALISI: è una reazione in cui uno dei prodotti funge da catalizzatore.
CATALISI ACIDA: catalisi effettuata in soluzione acquosa da ioni H_3O^+
CATALISI BASICA: catalisi effettuata in soluzione acquosa da ioni OH^-
REAZIONE FOTOCHIMICA: reazione provocata da radiazioni elettromagnetiche visibili o ultraviolette che eccitano le molecole aumentandone l'energia o la reattività.
La luce può far aumentare la velocità aumentando l'energia cinetica, far ottenere prodotti diversi da quelli che si ottengono al buio, oppure far avvenire reazioni non spontanee fornando energia luminosa, più ordinata del calore)

SISTEMA STABILE: è un sistema nel quale non si verificano reazioni spontanee (corrisponde al minimo di G)
SISTEMA INERTE: è un sistema instabile che, se non è attivato, non raggiunge lo stato stabile per l'estrema lentezza della reazione.
La stabilità è una proprietà termodinamica, l'inerzia una proprietà cinetica.