MAPPA VISUALE

CAPITOLO 17 La velocità di reazione

Per una reazione spontanea, affinché si abbia reazione e quindi le molecole dei reagenti si possano scambiare gli atomi e dare origine ai prodotti:
1) le particelle devono urtarsi;
2) la collisione deve avvenire con un'energia uguale o maggiore a un valore soglia, l'*energia di attivazione*;
3) la collisione deve essere orientata in modo appropriato.
(**teoria degli urti**)

La **velocità di reazione** è la variazione della concentrazione dei reagenti, $\Delta[R]$, o dei prodotti, $\Delta[P]$, nell'unità di tempo.

$$v = -\frac{\Delta[R]}{\Delta t} = \frac{\Delta[P]}{\Delta t}$$

Sperimentalmente si può determinare misurando la variazione nel tempo di una qualunque proprietà dei reagenti o dei prodotti che sia in relazione con la concentrazione.

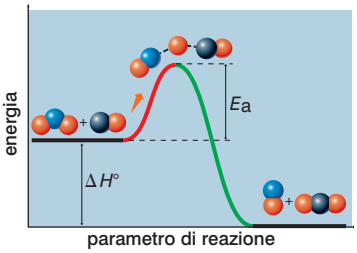
Si definisce **equazione cinetica** la relazione matematica che, in un determinato istante, lega la velocità di una data reazione alla concentrazione che i reagenti hanno nello stesso istante. Per la trasformazione: $aA + bB \rightarrow cC + dD$, l'equazione cinetica è del tipo:

$$v = k \cdot [A]^m \cdot [B]^n$$

dove k è la **costante specifica** di velocità e m e n sono valori che possono essere ricavati solo per via sperimentale. Nell'equazione cinetica si ha il prodotto delle concentrazioni perché, per reagire, le particelle devono urtarsi e da un punto di vista statistico il numero di urti dipende dal prodotto delle concentrazioni. Sommando m e n si ottiene l'**ordine di reazione**; m esprime l'ordine di reazione rispetto ad A; n rispetto al reagente B.
Le reazioni del primo e del secondo ordine e quelle di ordine zero sono comuni, mentre sono rare quelle del terzo ordine.
Per una reazione di ordine zero la velocità di reazione è costante, mentre per una reazione del primo ordine a essere costante è il tempo necessario perché la concentrazione dimezzi (**tempo di semitrasformazione** $T_{\frac{1}{2}}$).
Per la reazione generica: $aA \rightarrow bB$, rispetto a quanto accade in una reazione del primo ordine, in una reazione del secondo ordine la concentrazione del reagente decresce meno rapidamente nel tempo.

Una reazione, generalmente, non avviene in un solo passaggio, ma consiste in una sequenza di reazioni (o stadi) elementari che, sommate, danno la reazione globale. Tale sequenza costituisce il **meccanismo di reazione**, di cui lo stadio con la più alta energia di attivazione è lo **stadio limitante**. Il numero di molecole che partecipa a uno stadio elementare ne costituisce la molecolarità e, per le trasformazioni chimiche che non sono accompagnate da reazioni opposte, collaterali o consecutive, la molecolarità dello stadio limitante coincide con l'ordine di reazione del processo globale.

Quando si verificano le condizioni 2) e 3), l'urto si dice efficace e la reazione ha luogo. Se si rappresenta la variazione dell'energia potenziale che ha luogo durante una trasformazione chimica in funzione del parametro di reazione, si ottiene il **profilo di reazione**.
Il dislivello energetico fra prodotti e reagenti è il ΔH di reazione: se negativo, la reazione è esotermica, se positivo, è endotermica.
Il dislivello energetico fra stato di transizione e reagenti rappresenta l'**energia di attivazione**.



La velocità di reazione è influenzata dai seguenti fattori.
- **Natura dei reagenti**: l'attitudine di ogni sostanza a trasformarsi dipende dalle sue proprietà chimiche e fisiche.
- **Temperatura**: un innalzamento della temperatura determina un aumento della velocità di reazione, perché aumenta il numero delle collisioni e quindi la percentuale delle collisioni che hanno energia maggiore o uguale all'energia di attivazione.
- **Superficie di contatto**: nel caso di reagenti solidi, la velocità di reazione aumenta all'aumentare del grado di suddivisione del solido.
- **Concentrazione**: quanto maggiore è la concentrazione dei reagenti, tanto maggiore è la velocità perché la frequenza degli urti aumenta.
- **Catalizzatore**: sostanza che partecipa alla reazione rimanendo inalterata alla fine della stessa. Il catalizzatore aumenta la velocità abbassando il valore dell'energia di attivazione e cambiando, talvolta, anche il profilo di reazione.
  Si parla di *catalizzatore omogeneo* se si trova nella stessa fase dei reagenti.
  Gli *enzimi* sono catalizzatori biologici di origine proteica.