

11

Cinetica Chimica

Reazioni di ordine 0, 1 e 2

Tempo di dimezzamento

Equazione di Arrhenius

Teoria dello stato di transizione

Catalizzatori omogenei ed eterogenei

A differenza della termodinamica che si occupa della stabilità relativa tra reagenti e prodotti in una reazione chimica, la cinetica chimica si occupa dello studio della velocità con cui avviene una reazione chimica e della dipendenza di questa da vari fattori.

Oltre che della descrizione della dipendenza della velocità di reazione da fattori sperimentali, la cinetica si occupa anche di esaminare la sequenza dei processi chimici o fisici attraverso cui ha luogo la conversione tra reagenti e prodotti. In questa maniera lo studio della velocità di reazione mira ad ottenere informazioni dettagliate sull'interazione tra le molecole nel corso della reazione.

Consideriamo la seguente reazione chimica:



in cui A è il reagente e P il prodotto.

Si definisce **velocità media di formazione del prodotto** l'aumento della concentrazione del prodotto nell'unità di tempo considerata, cioè:

$$\text{velocità} = \frac{\Delta[P]}{\Delta t} = \frac{[P]_2 - [P]_1}{t_2 - t_1}$$

in cui $[P]_1$ è la concentrazione di P al tempo t_1 e $[P]_2$ quella ad un tempo successivo t_2 .

Poiché sia $[P]$ che t aumentano essa è una grandezza positiva ed ha unità $\text{mol}/(\text{L} \cdot \text{s})$.

Si parla anche di **velocità media di scomparsa del reagente A**

$$\text{velocità} = -\frac{\Delta[A]}{\Delta t} = -\frac{[A]_2 - [A]_1}{t_2 - t_1}$$

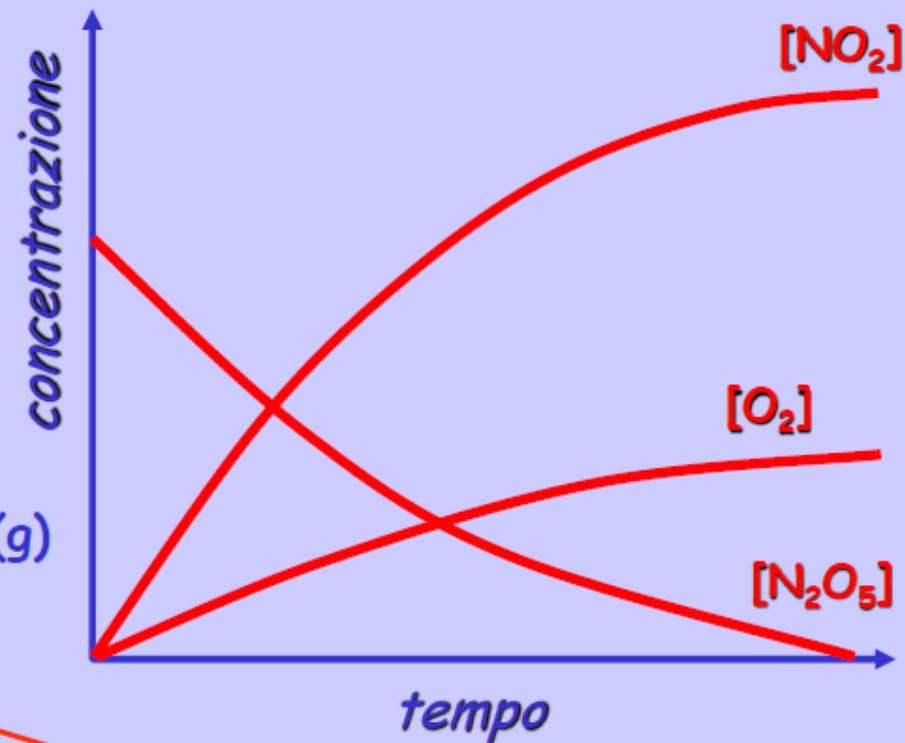
che è anch'essa una grandezza positiva, anche se [A] diminuisce con t, a causa del segno negativo.

Si definisce **velocità media di reazione** l'aumento della concentrazione dei prodotti o la diminuzione della concentrazione dei reagenti nell'unità di tempo, cioè

$$\text{velocità} = \frac{\Delta[P]}{\Delta t} = -\frac{\Delta[A]}{\Delta t}$$

In generale quando sono presenti coefficienti stechiometrici bisogna tenerne conto per definire la velocità di reazione in maniera indipendente da essi.

Consideriamo ad esempio la reazione:



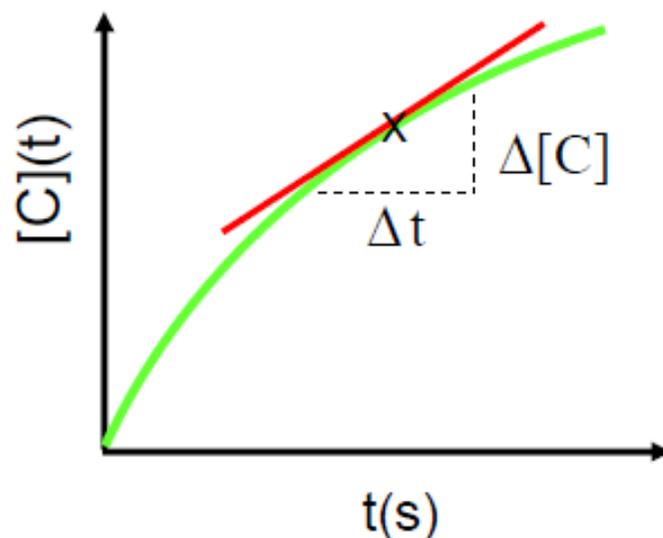
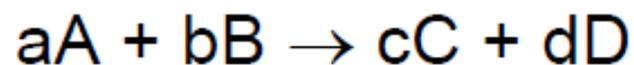
$$v = \frac{\Delta[\text{O}_2]}{\Delta t} = \frac{1}{4} \frac{\Delta[\text{NO}_2]}{\Delta t} = -\frac{1}{2} \frac{\Delta[\text{N}_2\text{O}_5]}{\Delta t}$$

In generale:



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

- ▶ La **velocità di reazione** è definita come la **variazione della concentrazione** di un componente la miscela **nell'unità di tempo**.
- ▶ In termini matematici la **velocità istantanea** è la derivata - limite del rapporto incrementale $\Delta[C]/\Delta t$



$$v = \frac{dc}{dt}$$

$$v = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\Delta c}{\Delta t}$$

La velocità di reazione dipende da vari fattori:

- Natura dei reagenti
- Concentrazione dei reagenti
- Temperatura di reazione
- Presenza di eventuali catalizzatori
- Superficie dell'interfaccia (se la reazione avviene tra reagenti in due fasi diverse)

La legge cinetica di reazione

È l'equazione che correla la velocità di reazione in funzione delle concentrazioni dei reagenti, dei prodotti e della temperatura.

La legge cinetica aiuta anche ad ipotizzare il meccanismo molecolare della reazione.

Per una reazione generica:



la legge cinetica ha la seguente forma:

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

nella quale la costante di proporzionalità **k** è la **costante di velocità** che caratterizza la reazione (non varia al procedere della reazione) e che esprime anche la dipendenza della velocità della reazione dalla temperatura.

m e **n** sono gli **ordini di reazione** e indicano come la velocità di reazione dipende dalla concentrazione dei reagenti.

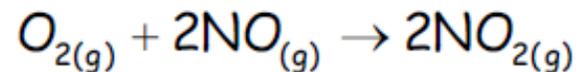
m e **n** non devono necessariamente corrispondere ai coefficienti stechiometrici di reazione.

I fattori che caratterizzano la legge cinetica, cioè k e gli ordini di reazione, possono solo essere determinate per via sperimentale e non possono essere dedotte a priori.

La strategia è:

- 1) Determinare la velocità iniziale della reazione eseguendo esperimenti variando le concentrazioni iniziali dei reagenti (determinare l'ordine di reazione)
- 2) Usare i valori ottenuti per calcolare la costante di velocità.

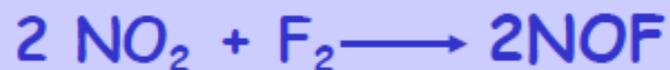
Esempio:



$$v = k \times [\text{O}_2]^m \times [\text{NO}]^n$$

Per determinare gli ordini di reazione si eseguono una serie di esperimenti, ciascuno dei quali inizia con una diversa combinazione di concentrazioni dei reagenti. Da ogni esperimento è possibile calcolare una velocità iniziale di reazione.

Ad esempio per la reazione:



l'equazione cinetica è:

$$v = k [\text{NO}_2] [\text{F}_2]$$

Le dimensioni di k dipendono dalla particolare equazione cinetica. Ad esempio per la reazione precedente:

$$k = \frac{v}{[\text{NO}_2][\text{F}_2]} \rightarrow \frac{\cancel{\text{mol}}/(\cancel{\text{L}} \cdot \text{s})}{\cancel{\text{mol}}/\cancel{\text{L}} \times \text{mol}/\text{L}} = \frac{\text{L}}{\text{mol} \cdot \text{s}}$$

Esempi



$$v = k [\text{C}_3\text{H}_6]$$

Primo ordine rispetto al ciclopropano

Primo ordine complessivo



$$v = k [\text{NO}_2] [\text{F}_2]$$

Primo ordine rispetto a NO_2

Primo ordine rispetto a F_2

Secondo ordine complessivo



$$v = k [\text{NO}]^2[\text{H}_2]$$

secondo ordine rispetto a NO
primo ordine rispetto a H₂
Terzo ordine complessivo

Se un reagente non compare nell'equazione cinetica per una data reazione questa è di ordine zero rispetto a tale reagente.

Concentrazioni in funzione del tempo

In pratica più che la dipendenza della velocità di reazione dalle concentrazioni spesso interessa la dipendenza delle concentrazioni di reagenti e prodotti in funzione del tempo. Tale dipendenza può essere ottenuta a partire dall'equazione cinetica facendo uso di metodi dell'analisi matematica, in particolare delle equazioni differenziali.

Equazioni differenziali

Un'equazione differenziale è un'equazione in cui compaiono la variabile indipendente x , una variabile dipendente $y=y(x)$ e le sue derivate fino ad un certo ordine che determina l'ordine dell'equazione differenziale stessa: primo ordine, secondo, ... A differenza di un'equazione algebrica la soluzione di un'equazione differenziale non è un numero ma una funzione $y=y(x)$.

Reazioni del primo ordine

Si consideri la reazione del primo ordine:



$$v = k[A]$$

dalla definizione di velocità istantanea si ha:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]$$

Questa è un'equazione differenziale del primo ordine ed ha come soluzione una funzione $[A]=f(t)$, t è la variabile indipendente e $[A]$ quella dipendente. Per risolverla la riscriviamo come:

$$-\frac{d[A]}{[A]} = k \cdot dt$$

E poi possibile integrare entrambi i membri tenendo conto che a $t=0$ la concentrazione iniziale di A è $[A]=[A]_0$:

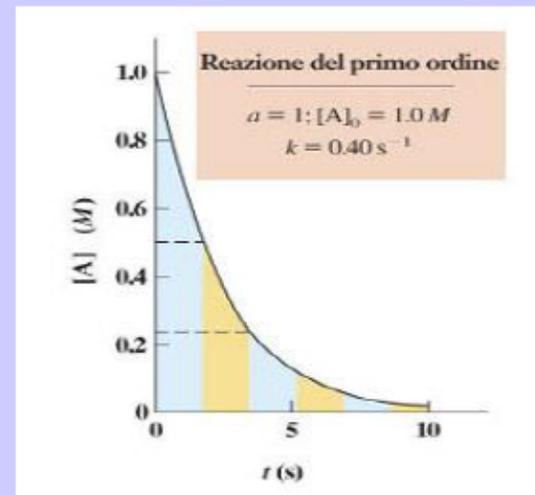
$$-\int_{[A]_0}^{[A]_t} \frac{d[A]}{[A]} = k \int_0^t dt$$

$$\ln \frac{[A]_t}{[A]_0} = -kt$$

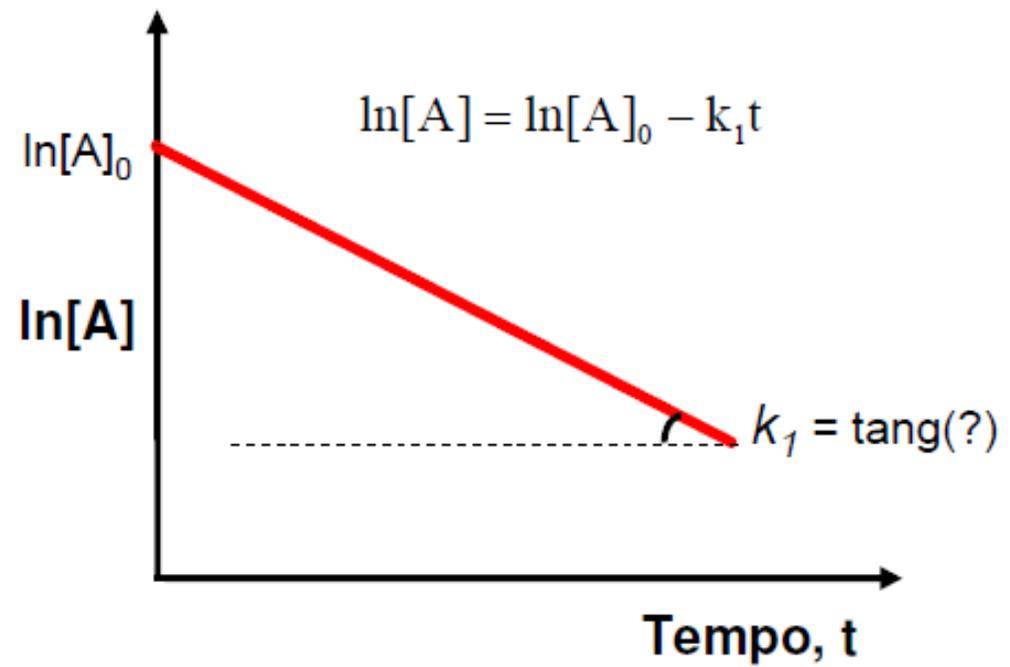
$$-\left[\ln[A]\right]_{[A]_0}^{[A]_t} = k[t]_0^t$$

$$\frac{[A]_t}{[A]_0} = e^{-kt}$$

$$[A]_t = f(t) = [A]_0 e^{-kt}$$



Un grafico di $\ln[A]$ contro t permette di determinare k_1 (dalla pendenza della retta interpolante i dati).



Reazioni del secondo ordine

Si consideri sempre la reazione:



che però ora è del secondo ordine:

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

dalla definizione di velocità istantanea si ha:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]^2$$

Questa è ancora un'equazione differenziale del primo ordine. Per risolverla la riscriviamo come prima nella forma:

$$-\frac{d[A]}{[A]^2} = k \cdot dt$$

E poi possibile integrare entrambi i membri tenendo conto che a $t=0$ la concentrazione iniziale di A è $[A]=[A]_0$:

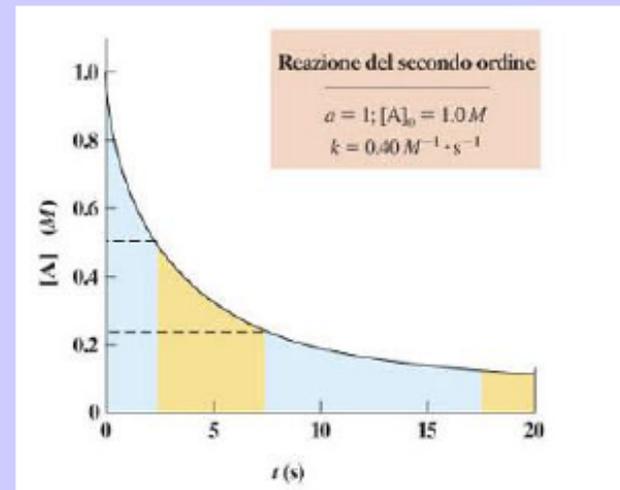
$$-\int_{[A]_0}^{[A]_t} \frac{d[A]}{[A]^2} = k \int_0^t dt$$

$$\frac{1}{[A]_t} - \frac{1}{[A]_0} = kt$$

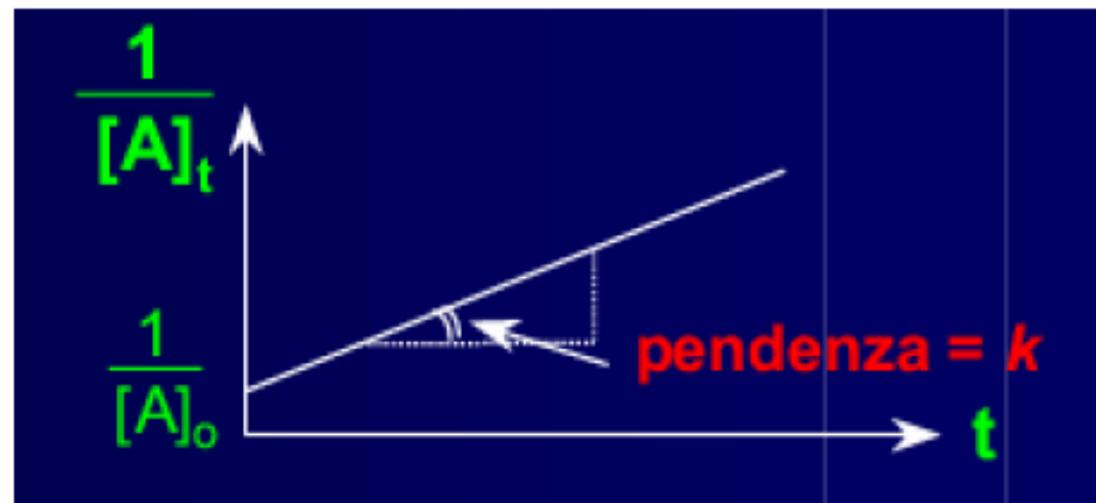
$$[A]_t = \frac{1}{1/[A]_0 + kt}$$

$$\left[\frac{1}{[A]} \right]_{[A]_0}^{[A]_t} = k[t]_0^t$$

$$\frac{1}{[A]_t} = \frac{1}{[A]_0} + kt$$

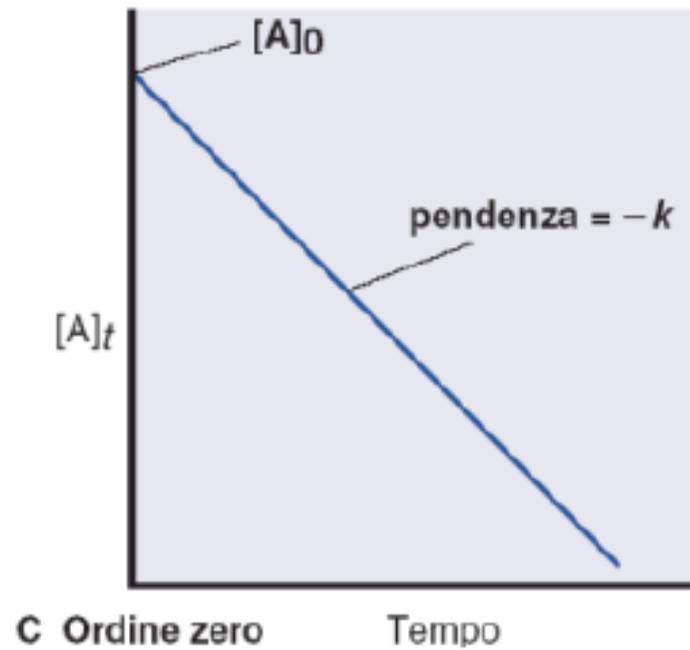


$$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]^0} + kt$$

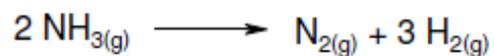


- Reazioni di ordine zero:

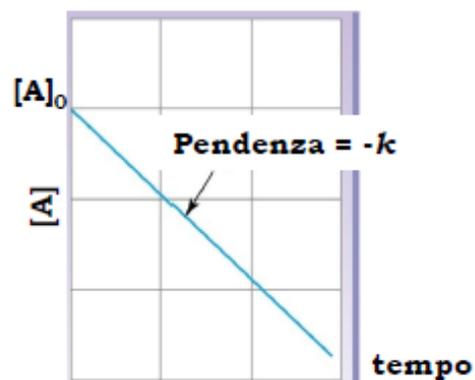
$$\begin{aligned} v = k &\rightarrow -\frac{\Delta[A]}{\Delta t} = k \rightarrow \int_{[A]_0}^{[A]_t} -d[A] = \int_{t=0}^t k \times dt \rightarrow [A]_t - [A]_0 = -k \times t \\ v = -\frac{\Delta[A]}{\Delta t} &\rightarrow [A]_t = [A]_0 - k \times t \end{aligned}$$



Velocità di Reazione di Ordine Zero



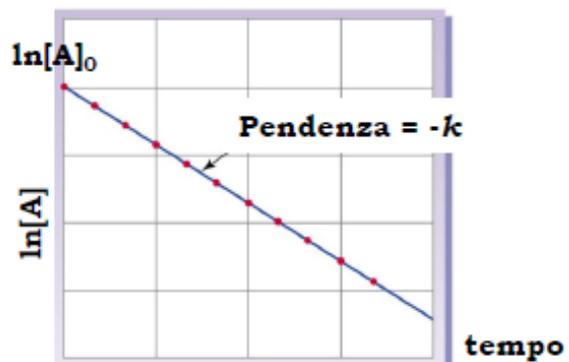
Sperimentalmente: $v = k$



$$[A] = [A]_0 - kt$$

$$t_{1/2} = k[A]_0/2$$

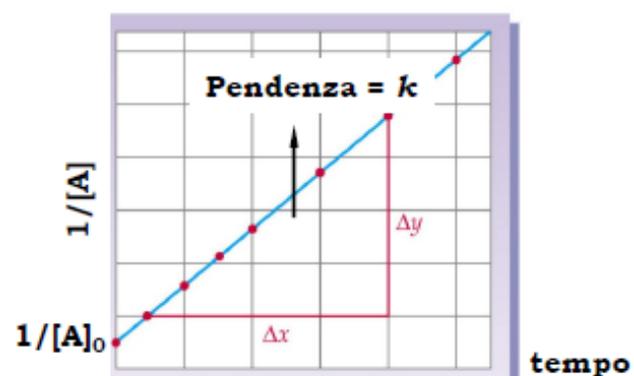
I Ordine



$$\ln[A] = \ln[A]_0 - kt$$

$$t_{1/2} = 0.693/k$$

II Ordine



$$1/[A] = 1/[A]_0 + kt$$

$$t_{1/2} = (k[A]_0)^{-1}$$

Le equazioni precedenti hanno tre variabili, $[A]_t$, t e k mentre $[A]_0$ in genere è nota, e possono essere sfruttate per:

- 1) Nota k , calcolare al tempo t la concentrazione $[A]_t$
- 2) Nota $[A]_t$ al tempo t , calcolare k
- 2) Nota k , calcolare il t al quale la concentrazione di A è $[A]_t$

Esempio- La decomposizione di N_2O_5 in NO_2 e O_2 è una reazione del primo ordine con $k=4,8 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ a 45°C . Se la concentrazione iniziale di N_2O_5 è $1,65 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$, qual è la concentrazione di N_2O_5 dopo 825 secondi?



$$\ln \frac{[N_2O_5]}{[N_2O_5]_0} = -kt$$

$$\ln \frac{[N_2O_5]_t}{0,0165} = -4,8 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1} \times 825 \text{ s}$$

$$\frac{[N_2O_5]}{0,0165} = e^{-0,396} = 0,673$$

$$[N_2O_5] = 0,0165 \text{ mol/l} \times 0,673 = 0,0111 \text{ mol/l}$$

Tempo di dimezzamento

Il tempo di dimezzamento o emivita di un reagente in una reazione è il tempo necessario affinché la concentrazione di quel reagente si riduca alla metà del valore iniziale.

Più lungo è il tempo di emivita e più lenta è la reazione.

E' molto usato nelle reazioni del primo ordine.

$t_{1/2}$: t al quale $[A]_t = [A]_0/2$

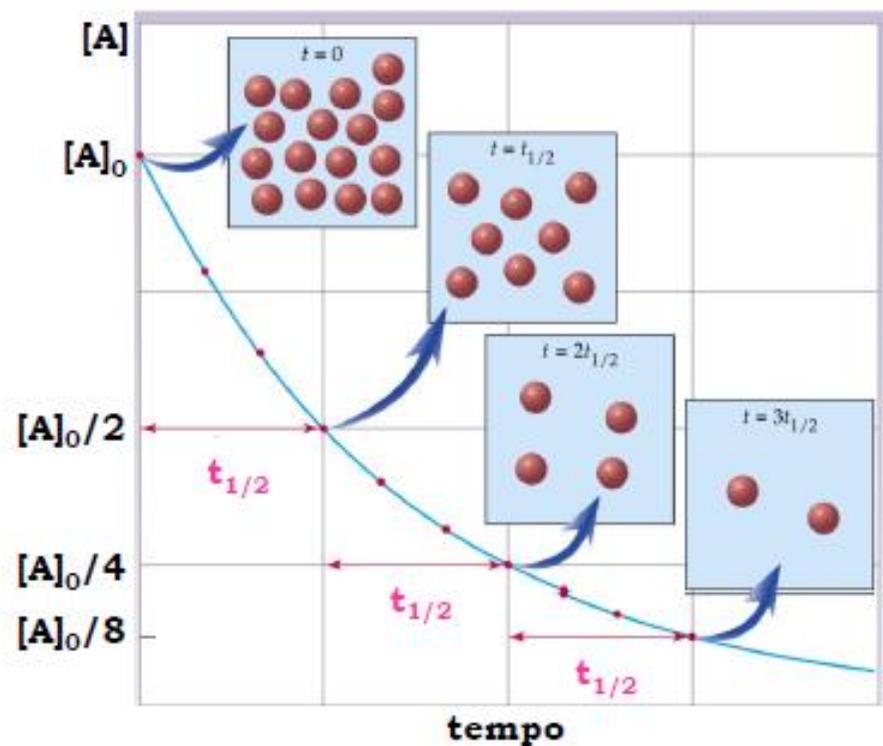
Per una reazione del primo ordine:

$$\ln \frac{[A]_t}{[A]_0} = -kt$$

$$\ln \left(\frac{1}{2} \right) = -kt_{1/2}$$

$$t_{1/2} = \frac{0.693}{k}$$

Indipendente dalla concentrazione
Solo per una reazione del 1° ordine



Riprendiamo l'equazione $\ln[A] = \ln[A]_0 - kt$

$$t = 1/k \ln [A]_0/[A]$$

per $[A] = \frac{1}{2}[A]_0$

$$t_{1/2} = 1/k \ln [A]_0/\frac{1}{2}[A]_0 = \ln 2/k = 0.693/k \quad \text{non dipende da } [A]_0$$

Tempo di Semitrasformazione (2° Ordine)

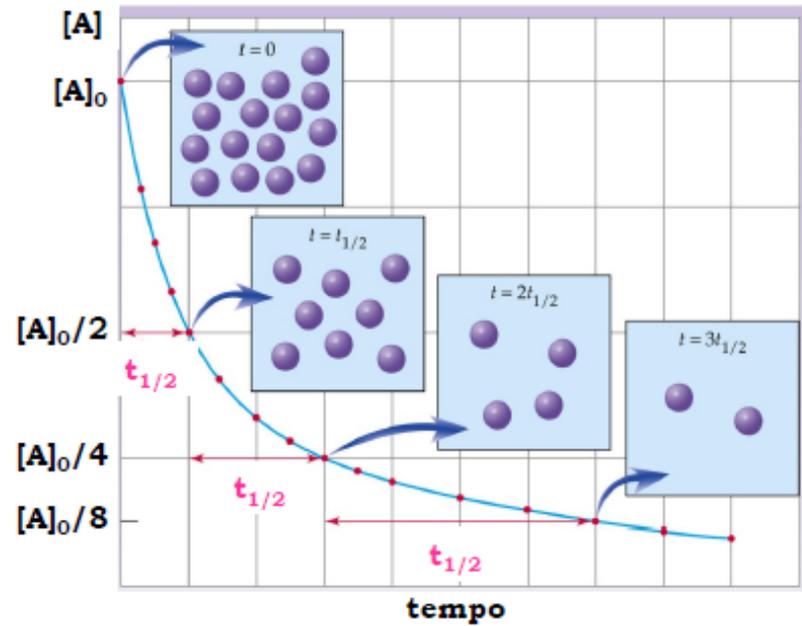
L'emi-vita di A : il tempo $t_{1/2}$ per cui $[A] = \frac{[A]_0}{2}$

$$[A] = \frac{[A]_0}{([A]_0 k_2 t + 1)} \longrightarrow \frac{2}{[A]_0} = k_2 t_{1/2} + \frac{1}{[A]_0}$$

$$t_{1/2} = \frac{1}{k_2 [A]_0} \quad \text{Per una reazione di secondo ordine}$$

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_1} \quad \text{Per una reazione di primo ordine}$$

Il tempo di semi-trasformazione di una reazione di secondo ordine dipende dalla concentrazione iniziale dei reagenti.



Riprendiamo l'equazione $1/[A] = 1/[A]_0 + kt$

$$t = 1/k (1/[A] - 1/[A]_0)$$

per $[A] = \frac{1}{2}[A]_0$

$$t_{1/2} = 1/k (2/[A]_0 - 1/[A]_0) = (k[A]_0)^{-1}$$

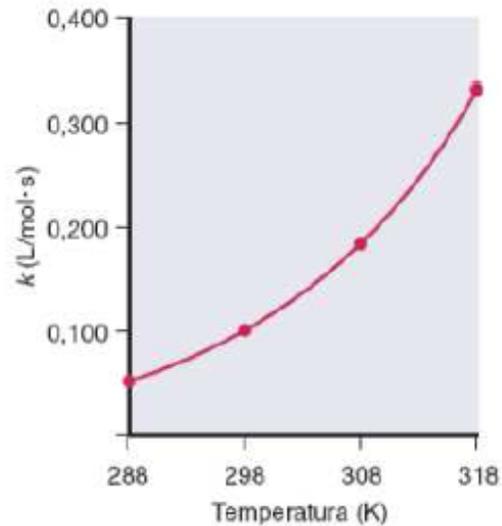
dipende da $[A]_0$: ogni dimezzamento richiede t diverso rispetto al precedente

In forma tabulare:

Ordine	Legge cinetica	Equazione cinetica integrata	Diagramma lineare	Pendenza	Unità di k
0	$k[A]^0$	$[A] - [A]_0 = -kt$	$[A] \text{ vs } t$	$-k$	$\text{mol L}^{-1} \text{ s}^{-1} = \text{M s}^{-1}$
1	$k[A]^1$	$\ln[A] - \ln[A]_0 = -kt$	$\ln[A] \text{ vs } t$	$-k$	s^{-1}
2	$k[A]^2$	$1/[A] - 1/[A]_0 = kt$	$1/[A] \text{ vs } t$	k	$\text{L mol}^{-1} \text{ s}^{-1} = \text{M}^{-1} \text{ s}^{-1}$

- ❑ Per distinguere tra ordini di reazione zero, primo e secondo è possibile riportare in grafico i dati sperimentali di concentrazione $[A]$ in funzione del tempo, secondo le diverse dipendenze funzionali riportate in tabella: quando la curva ottenuta è una retta, si è individuata la corretta equazione cinetica integrata, *i.e.* il corretto ordine.
- ❑ Le equazioni cinetiche integrate consentono anche, via metodi grafici, la determinazione della costante di velocità k .

Velocità di reazione e temperatura



La velocità di reazione, attraverso il valore di k , dipende fortemente dalla temperatura.

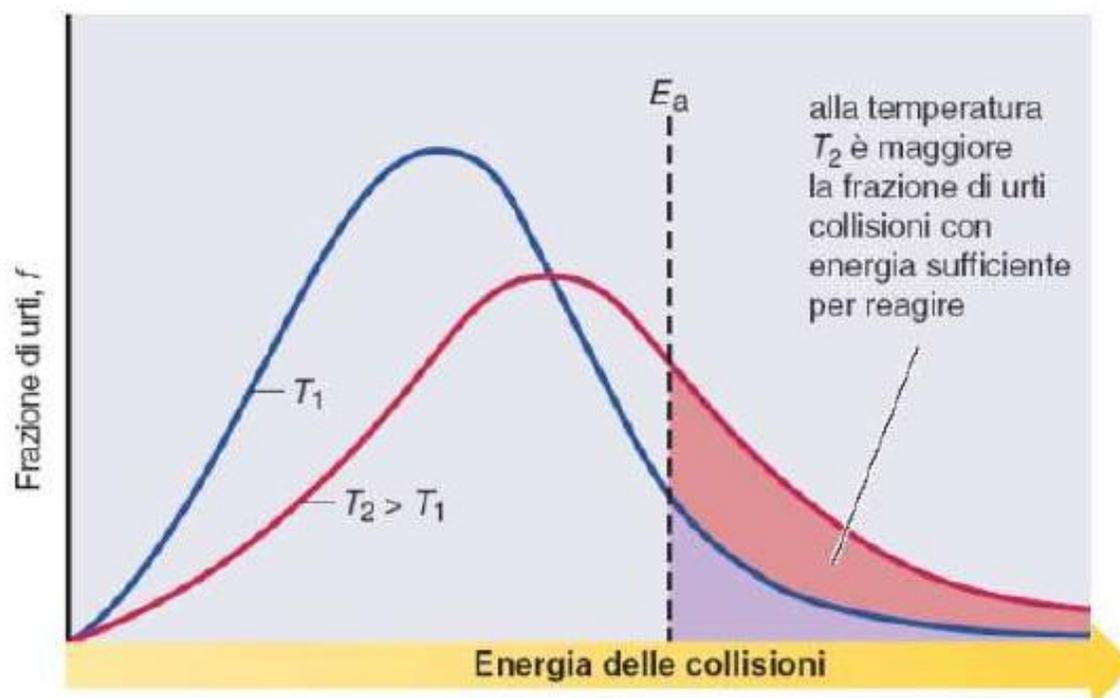
L'aumento esponenziale è descritto dall'equazione di Arrhenius:

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

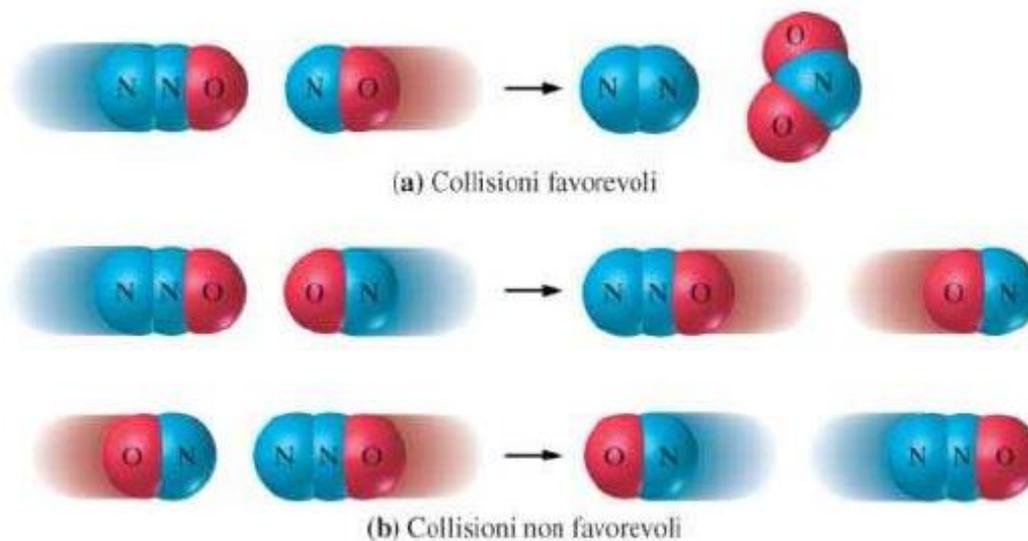
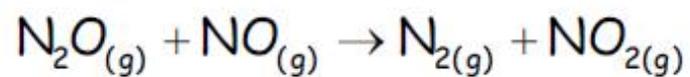
Il valore di A dipende dal numero di urti efficaci tra le molecole reagenti, mentre E_a è l'energia di attivazione della reazione, cioè l'energia minima necessaria affinché la reazione avvenga.

La velocità di reazione si basa sulla teoria delle collisioni.

- i reagenti reagiscono tra di loro urtandosi. Per questo la velocità dipende dal numero (cioè dalla concentrazione) delle particelle reagenti.
- affinché la reazione avvenga gli urti devono avere l'energia sufficiente (superiore a E_a) per permettere la rottura dei legami dei reagenti. Un aumento della temperatura aumenta non solo il numero di urti, ma anche la loro energia.



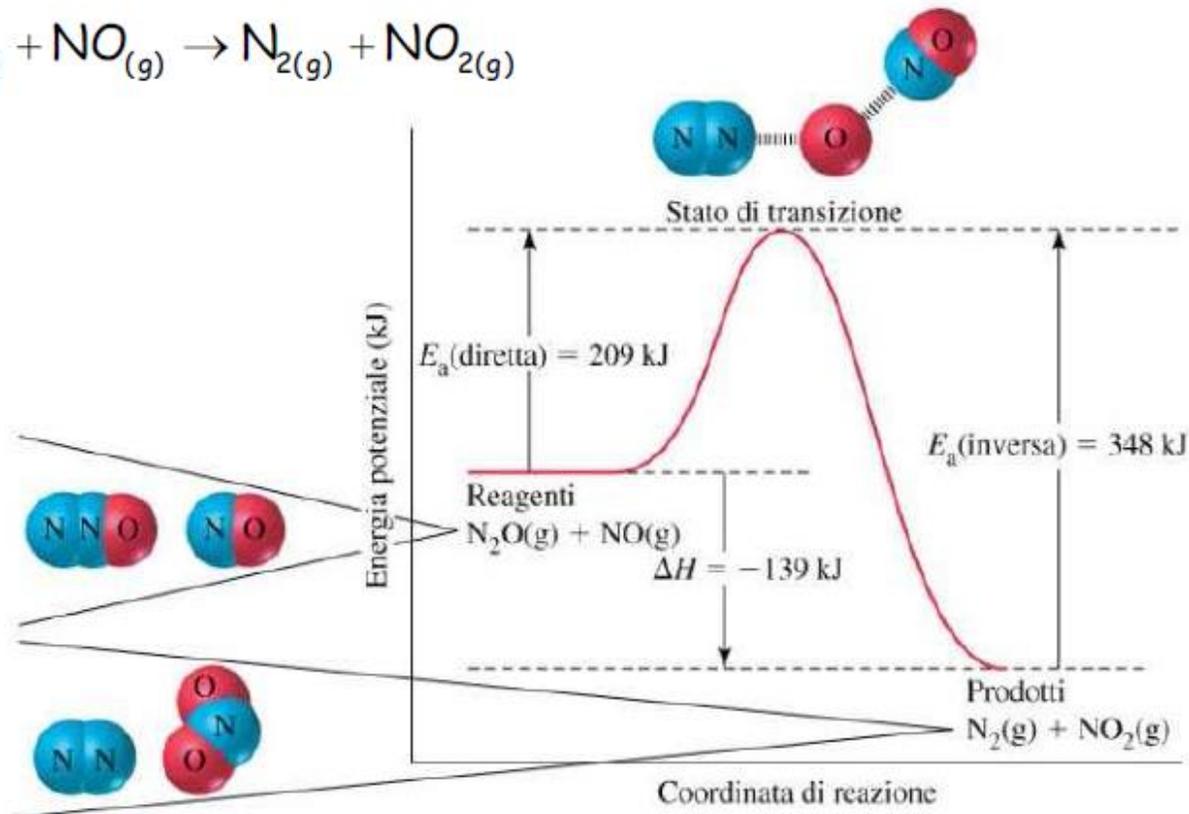
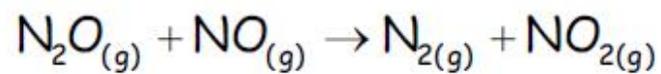
L'efficacia dell'urto è anche legata all'orientazione con cui le molecole si urtano.



Il prodotto tra il numero di urti nell'unità di tempo e la probabilità che l'orientazione sia corretta corrisponde al fattore A nell'equazione di Arrhenius.

Teoria dello stato di transizione

La formazione dei prodotti di reazione a seguito di un urto efficace coinvolge la formazione di un cosiddetto stato di transizione (o stato attivato) che rappresenta una sorta di struttura di passaggio tra quelle dei reagenti e quelle dei prodotti.



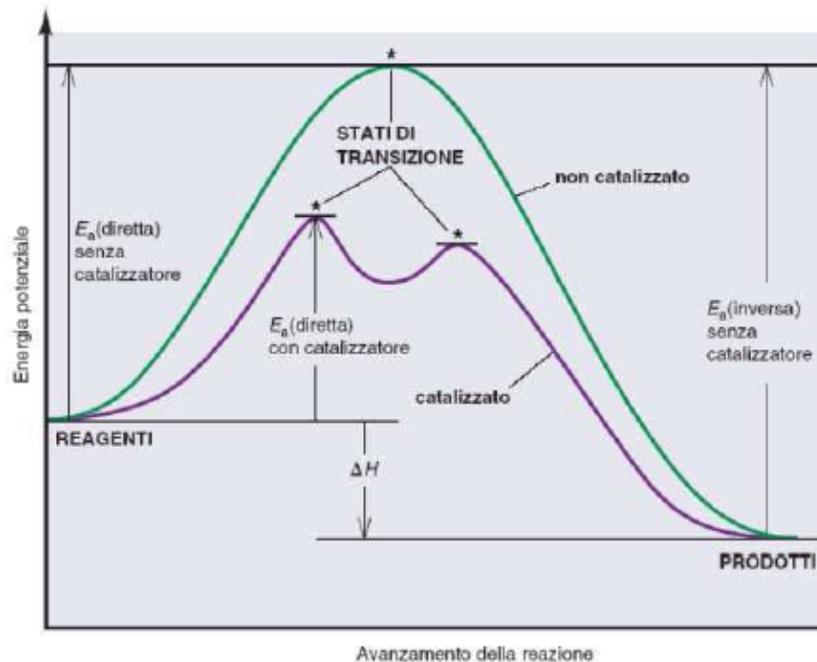
Catalisi chimica

È un processo che consente di aumentare la velocità di reazione.

Ha un'importanza fondamentale sia nei processi biochimici (enzimi) che in quelli industriali.

Un **catalizzatore** è una sostanza capace di accelerare la reazione senza essere consumato durante la trasformazione chimica (le quantità necessarie sono spesso minime).

I catalizzatori di norma agiscono diminuendo il valore di E_a (aumento di k e v).

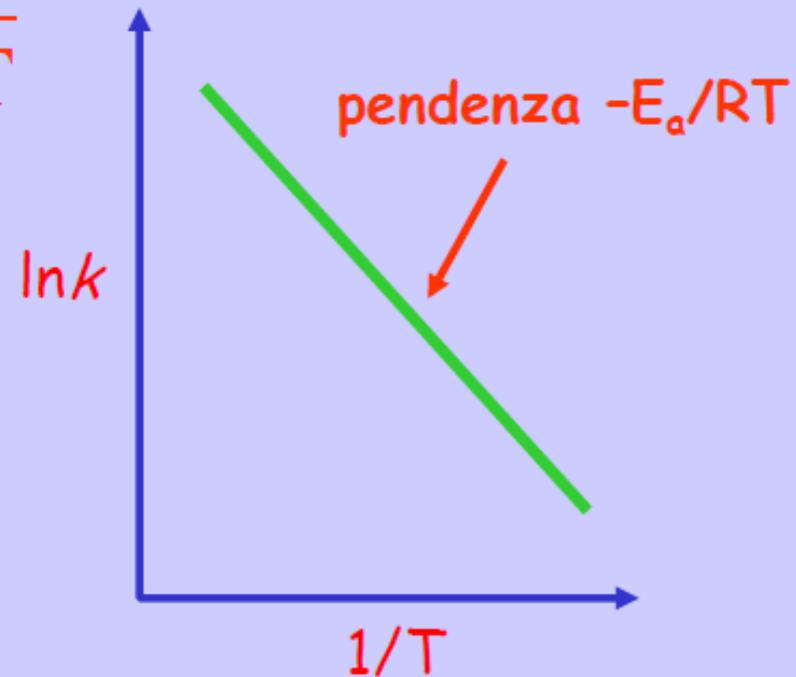


IMPORTANTE: i catalizzatori accelerano sia il processo diretto che quello inverso, senza modificare la resa della reazione

L'equazione di Arrhenius è spesso scritta in forma logaritmica, cioè:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

$$\log k = \log A - \frac{E_a}{2,303 RT}$$



L'equazione precedente è applicata in forma relativa a due diverse temperature T_1 e T_2 alle quali la costante cinetica assume i valori k_1 e k_2 , rispettivamente:

$$\log k_2 = \log A - \frac{E_a}{2,303 RT_2}$$

$$\log k_1 = \log A - \frac{E_a}{2,303 RT_1}$$

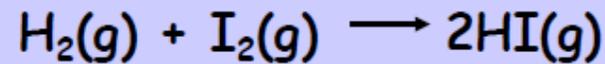
Sottraendo membro a membro si ha:

$$\log k_2 - \log k_1 = \log A - \log A - \frac{E_a}{2,303 RT_2} + \frac{E_a}{2,303 RT_1}$$

$$\log \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{2,303 R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

Tale equazione contiene cinque variabili: note quattro di esse si può calcolare la quinta.

Problema: La costante cinetica della reazione



è $2,7 \times 10^{-4} \text{ L}/(\text{mol}\cdot\text{s})$ a 600 K e $3,5 \times 10^{-3} \text{ L}/(\text{mol}\cdot\text{s})$ a 650 K.
Trovare (a) l'energia di attivazione, (b) la costante cinetica a 700 K

$$\begin{array}{lll} k_1 = 2,7 \times 10^{-4} \text{ L}/(\text{mol}\cdot\text{s}) & T_1 = 600 \text{ K} & \\ k_2 = 3,5 \times 10^{-3} \text{ L}/(\text{mol}\cdot\text{s}) & T_2 = 650 \text{ K} & E_a? \end{array}$$

$$\log \frac{3,5 \times 10^{-3}}{2,7 \times 10^{-4}} = \frac{E_a}{2,303 \times 8,31 \text{ J}/(\text{K mol})} \left(\frac{1}{600 \text{ K}} - \frac{1}{650 \text{ K}} \right)$$

$$\log 13,0 = \frac{E_a}{19,1 \text{ J/mol}} \times 1,28 \cdot 10^{-4}$$

$$E_a = \frac{\log 13,0 \times 19,1 \text{ J/mol}}{1,28 \cdot 10^{-4}} = 1,66 \cdot 10^5 \text{ J/mol}$$

Catalisi (Omogenea o eterogenea)

Catalizzatore:

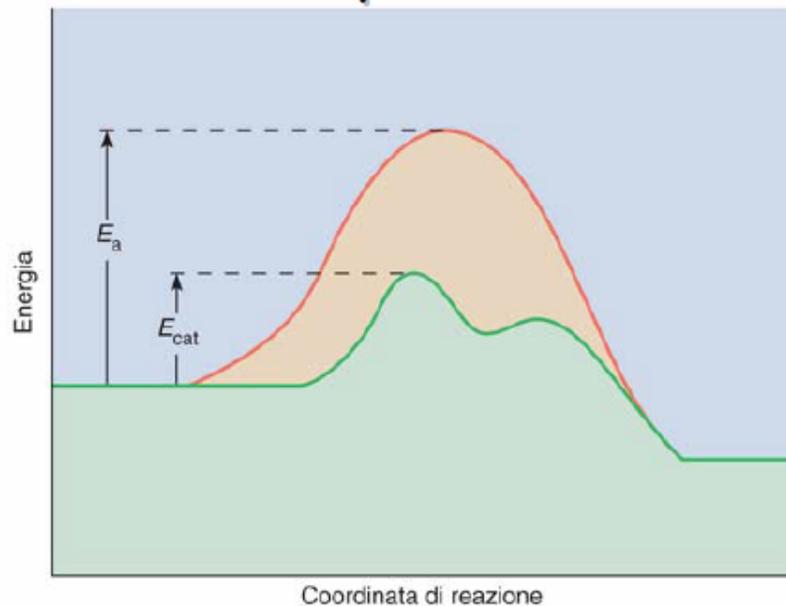
- sostanza che varia (aumenta) la velocità di reazione
- piccole quantità
- inalterato al termine della reazione
- non varia la termodinamica della reazione (K_{eq})

Un **catalizzatore omogeneo** si trova nella stessa fase in cui avviene la reazione: tipicamente un gas per una reazione in fase gas, un soluto per una reazione in soluzione

Un **catalizzatore eterogeneo** si trova in una fase diversa rispetto a quella in cui avviene la reazione: tipicamente un solido per una reazione in fase gas o in soluzione

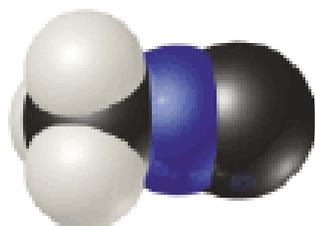
Catalisi (Omogenea o eterogenea)

- Aumenta la velocità di reazione abbassando E_a
- Cambia il percorso o meccanismo

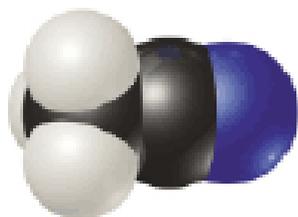


$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}$$

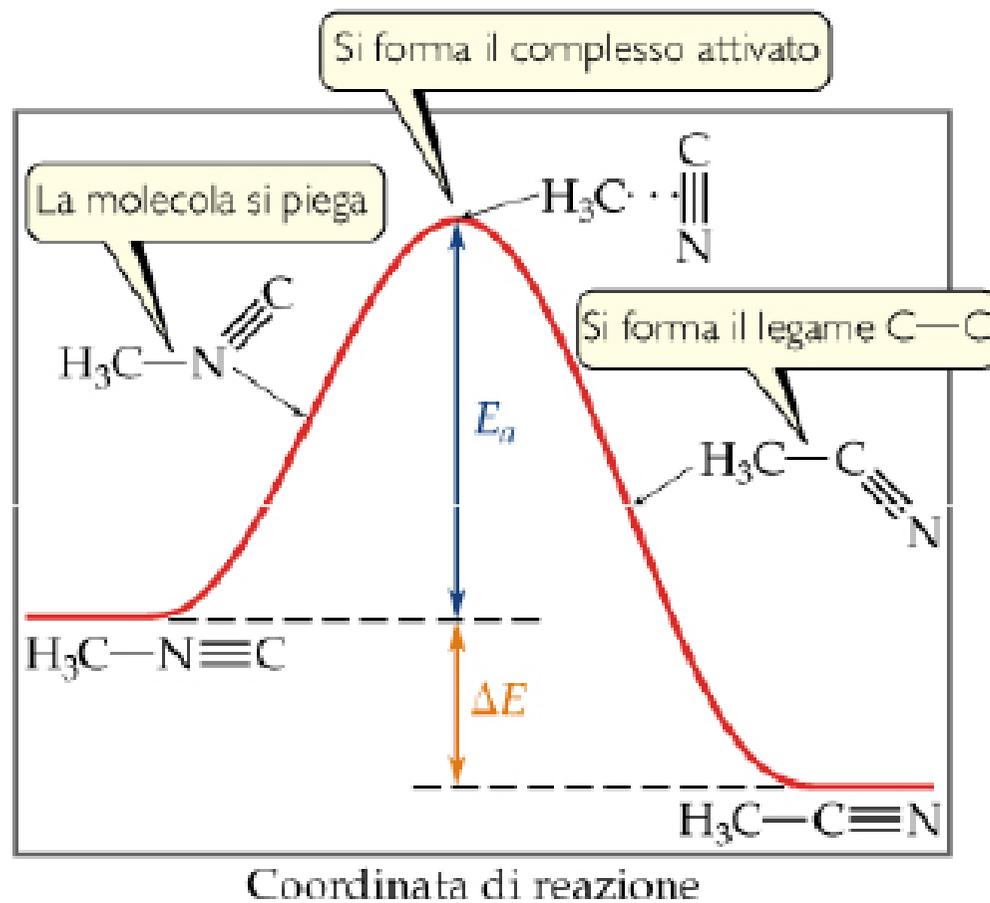
k aumenta
 v aumenta



Metil isonitrile



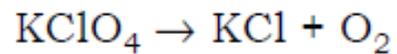
Acetonitrile



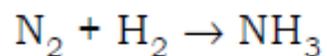
Esempi di Processi Catalizzati

REAZIONE

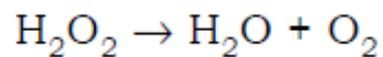
CATALIZZATORE



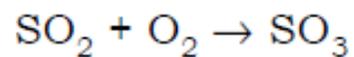
MnO₂



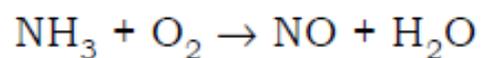
Fe, processo Haber-Bosch



Br₂



V₂O₅



Pt/Rh, processo Ostwald

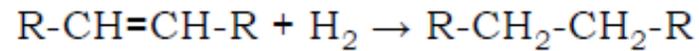
Fermentazioni

H⁺, enzimi, metalli

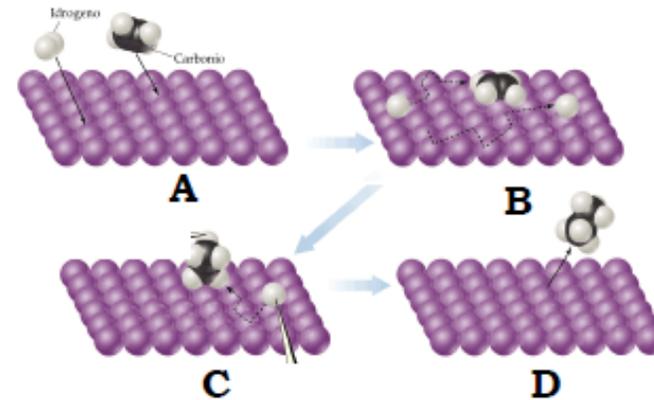
Reazioni in vivo

proteine (biocatalizzatori)

IDROGENAZIONE DEGLI ALCENI, reazione del tipo

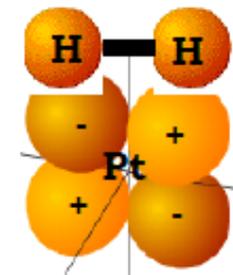


A temperatura ambiente, la reazione è esotermica ma troppo lenta: non procede. In presenza di metalli finemente suddivisi quali Ni, Pt, Rh la reazione procede in ore o minuti.

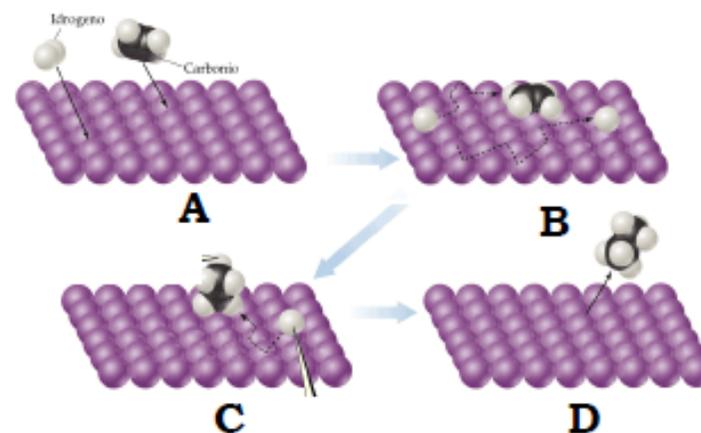
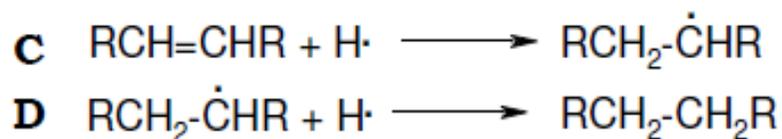


A) I reagenti vengono ADSORBITI, i.e. assorbiti sulla superficie del catalizzatore, ove gli atomi sono molto reattivi, perché “non completamente legati”.

B) La sovrapposizione tra gli orbitali *d* del metallo e gli orbitali di legame di H₂ indebolisce il legame H-H e provoca la rottura omolitica dello stesso a dare due radicali H· molto reattivi, che “si muovono” sulla superficie del metallo.

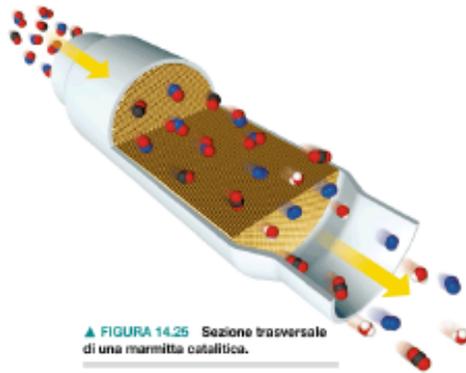


C) Quando un radicale idrogeno incontra una molecola di alchene può formare un legame σ C-H con un carbonio del doppio legame, rompendo il legame π C=C.



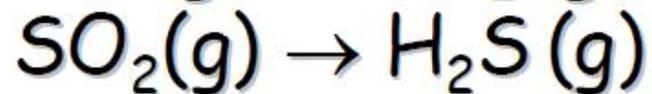
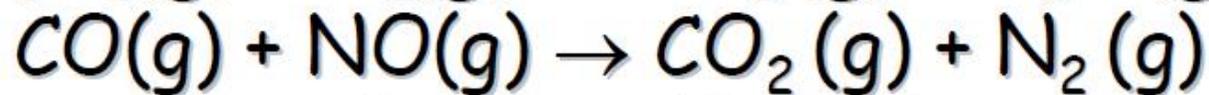
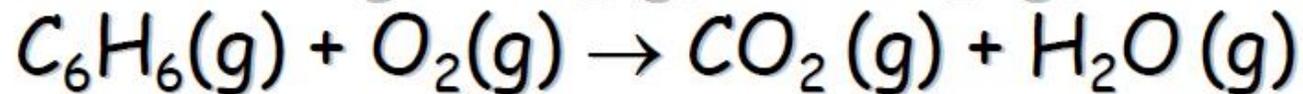
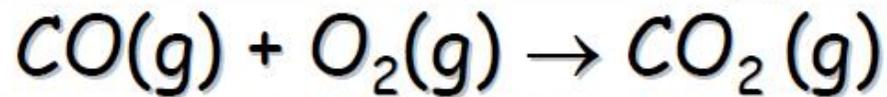
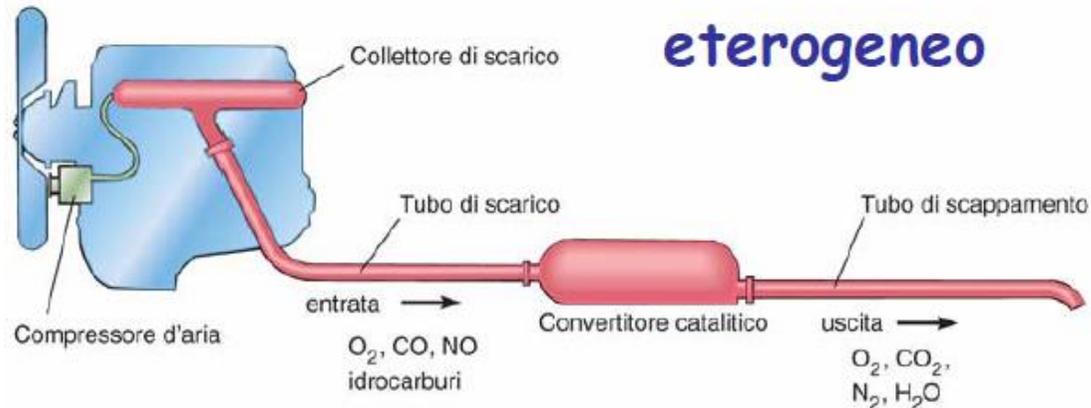
D) La molecola organica diventa radicalica, con un elettrone spaiato sull'atomo di carbonio dell'ex doppio legame. Tale sito è molto reattivo e può interagire con un altro radicale idrogeno a formare un legame σ C-H e dare l'alcane, prodotto finale.

La MARMITTA CATALITICA è il catalizzatore eterogeneo, parte del sistema di scarico di un autoveicolo, atto a: 1) ossidare CO e idrocarburi a CO_2 e H_2O ; 2) ridurre ossidi di azoto a N_2 e O_2 . Per tali funzioni consta di due parti distinte, per molti chilometri 1) attive in un intervallo ampio di T; 2) né otturate né danneggiate dai gas di scarico; 3) resistenti alle scosse. I catalizzatori più efficienti per entrambe le funzioni sono ossidi dei metalli di transizione o metalli nobili, diversi nei due casi.



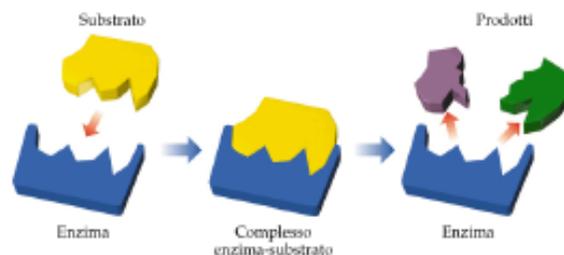
I catalizzatori sono supportati da un materiale che permette contatto elevato tra catalizzatore e gas di scarico (*e.g.* strutture a nido d'ape di Al_2O_3 contenenti catalizzatore). Gas di scarico e catalizzatori sono in contatto solo 100-400 ms: in questo periodo brevissimo 96% di CO e idrocarburi e 76% di N_2 sono convertiti.

Catalizzatore auto: Pt - Rh eterogeneo



Possibile avvelenamento catalizzatore:
vengono bloccati i siti catalitici e il catalizzatore
perde la sua attività.

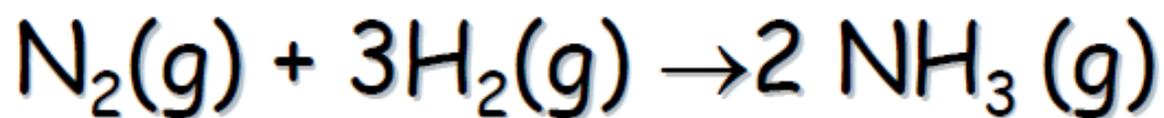
Il corpo umano è caratterizzato da un sistema complesso di reazioni chimiche, spesso correlate tra loro, che devono avvenire a velocità specifiche per essere compatibili con la vita. Gli ENZIMI sono i catalizzatori biologici preposti a che tali reazioni abbiano velocità adeguate. Le reazioni catalizzate dagli enzimi sono specifiche: molti sono selettivi per un solo composto (SUBSTRATO) in una sola reazione. Riconoscono il substrato attraverso una loro porzione specifica, molto flessibile, detta SITO ATTIVO. Si parla di modello CHIAVE-SERRATURA.



Il substrato si adatta completamente al sito attivo dell'enzima e vi si “ancora” mediante interazioni dipolo-dipolo, a idrogeno, di dispersione. L'interazione enzima-substrato dà luogo a una reazione molto veloce.

Ottimizzazione di reazioni: processo Haber-Bosch

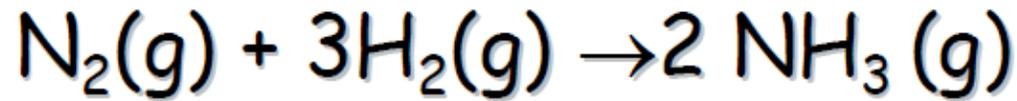
- Considerazioni termodinamiche e cinetiche permettono di ottimizzare la resa di una reazione chimica



$$\Delta H^0 = -92.22 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$K_c = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2][\text{H}_2]^3} = 4.0 \times 10^8 \text{ at } 25^\circ \text{ C}$$





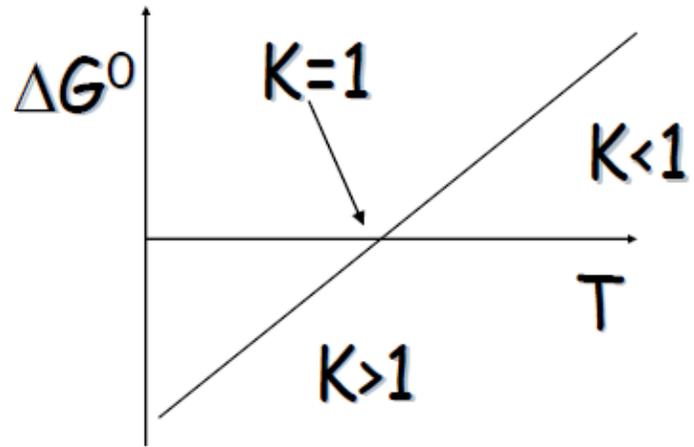
$$\Delta H^0 < 0 \text{ e } \Delta S^0 < 0$$

$$K_{eq} = e^{-\frac{\Delta G^0}{RT}}$$

$$K_p(25^\circ\text{C}) = 6.8 \cdot 10^5$$

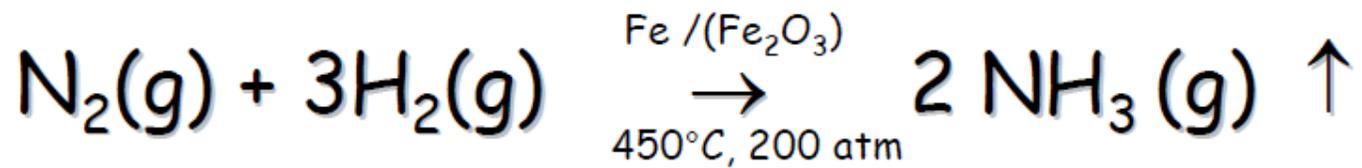
$$K_p(400^\circ\text{C}) = 1.6 \cdot 10^{-4}$$

$$K_p(500^\circ\text{C}) = 1.4 \cdot 10^{-5}$$



La reazione deve esser fatta avvenire a T sufficientemente basse: tuttavia a T per cui $\Delta G^0 < 0$ la velocità è troppo bassa.

Alte pressioni aiutano a spostare l'equilibrio a destra



Utilizzando un catalizzatore eterogeneo a base di Fe e T abbastanza elevate, si riesce a raggiungere velocità di reazione buone.

Si opera però in condizioni in cui l'equilibrio è spostato a sinistra ($K_{eq} \ll 1$): si ottengono buone rese solo sottraendo NH_3 dalla miscela di reazione.

La miscela viene raffreddata sotto la T_c di NH_3 , che viene sottratta all'equilibrio.