

Università degli studi di MILANO
Facoltà di AGRARIA

El. di Chimica e Chimica Fisica
Mod. 2 CHIMICA FISICA

Lezione 9

Docente: Dimitrios Fessas

Anno Accademico 2010-2011

CINETICA FENOMENOLOGICA

trasformazione $\left\{ \begin{array}{l} \text{chimica} \\ \text{fisica} \\ \text{microbiologica} \end{array} \right.$

Stato Iniziale \longrightarrow Stato Finale

A \longrightarrow **B**

$A, B =$ massa o concentrazione di **A** e **B**

$t =$ tempo

$$\text{Velocità} = -dA/dt = dB/dt = k_n A^n$$

k_n = costante cinetica

n = ordine di reazione

$n \geq 0$ può essere non intero

Sistemi solidi e liquidi $\left\{ \begin{array}{l} n = 0 \\ 0 \leq n \leq 1 \\ n = 1 \end{array} \right.$

n = 0

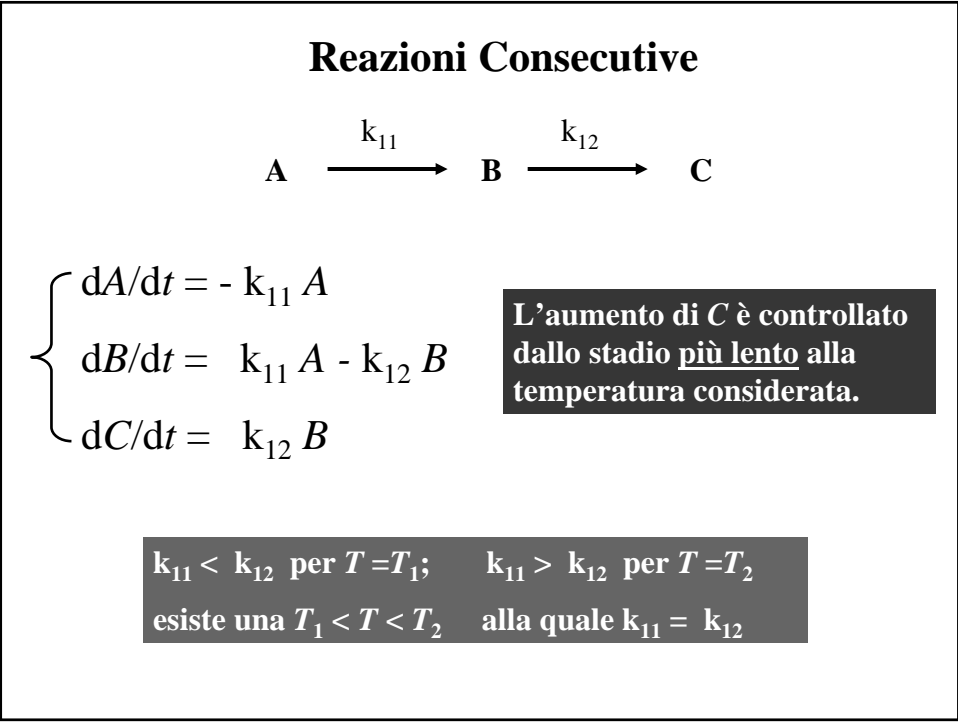
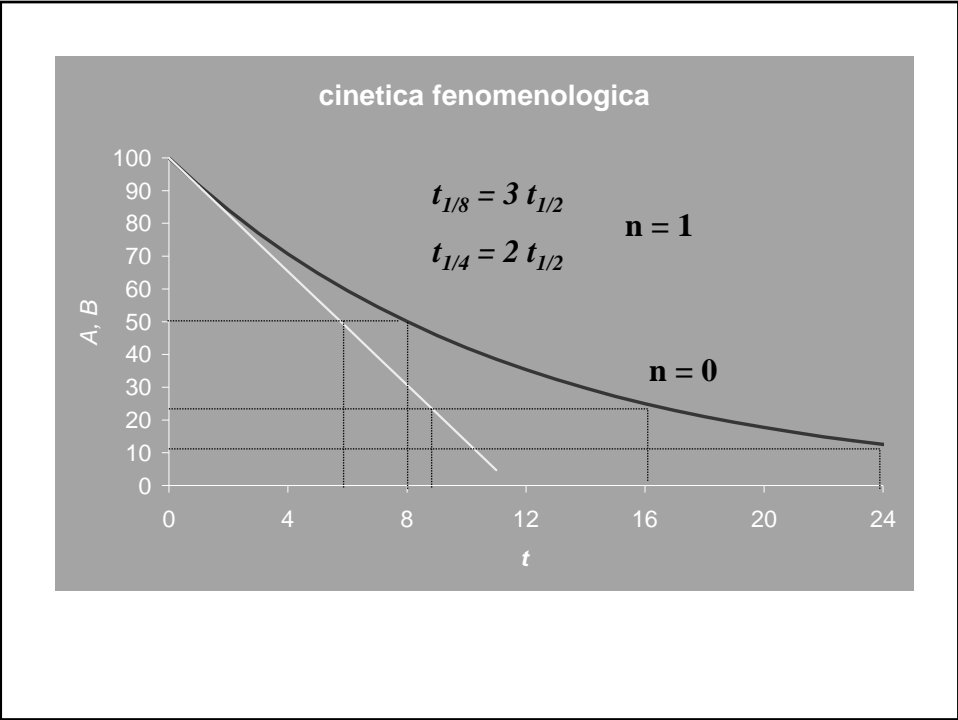
$$-dA/dt = k_0 \quad A = A_0 - k_0 t \quad t_{1/2} = A_0 / 2 k_0$$

n = 1

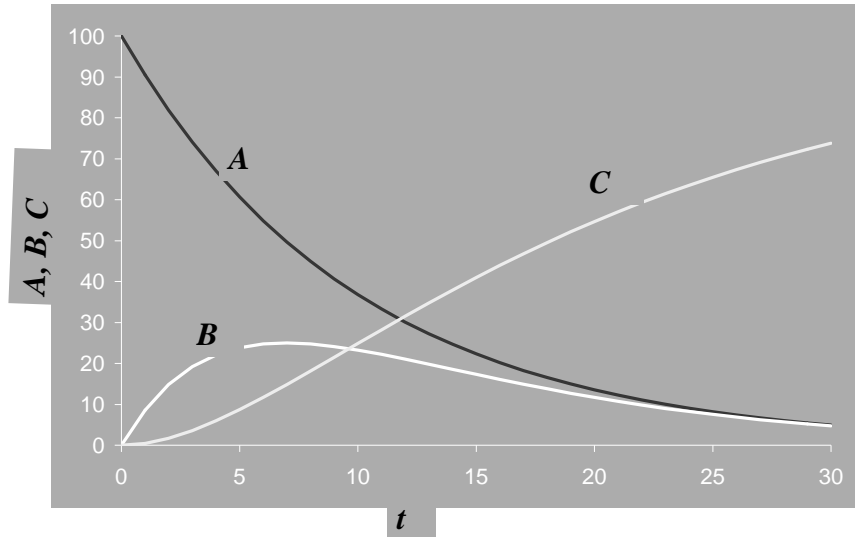
$$-dA/dt = k_1 A \quad A = A_0 \exp(-k_1 t) \quad t_{1/2} = (\ln 2) / k_1$$

tempo di
riduzione
decimale

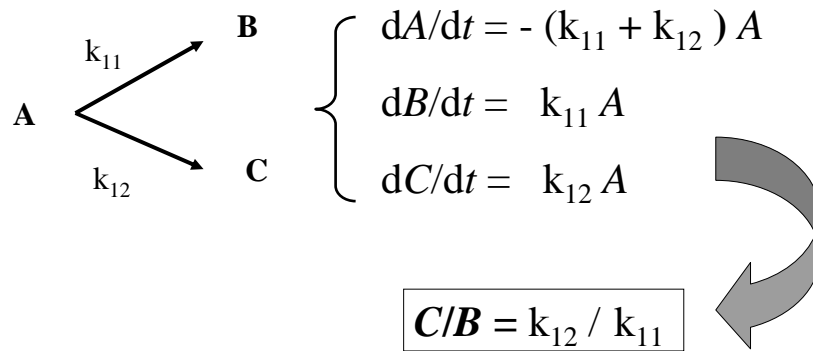
$$D = t_{1/10} = (\ln 10) / k_1 = 2.303 / k_1$$



Reazioni Consecutive

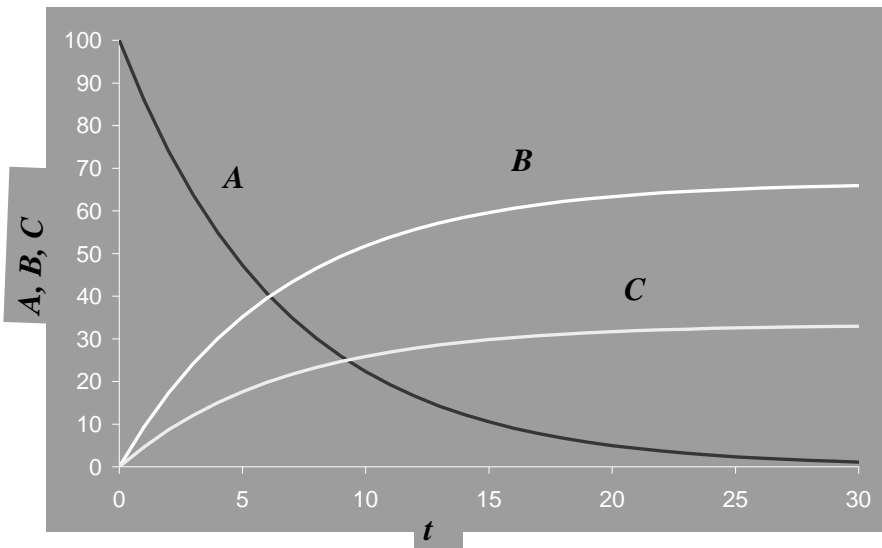


Reazioni Laterali



L'aumento di C è controllato dallo stadio più veloce alla temperatura considerata.

Reazioni Laterali



Grado di Avanzamento del Processo

$$A = A_{\text{residuo}} = A_0 - A_{\text{reagito}}$$

$$\alpha = A_{\text{reagito}} / A_0 = (A_0 - A) / A_0$$

$$0 \leq \alpha \leq 1$$

$$A = A_0 \times (1 - \alpha)$$

$$-dA/dt = A_0 d\alpha/dt$$

$$-dA/dt = k_n A^n$$



$$A_0 d\alpha/dt = k_n [A_0 \times (1 - \alpha)]^n$$

$$d\alpha/dt = K_n \times (1 - \alpha)^n$$

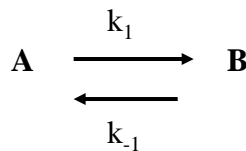
$$[K_n] = [\text{tempo}^{-1}] \quad \text{per qualunque } n$$

ciò permette di confrontare K_n di reazioni di ordine cinetico differente

$$n = 0 \quad d\alpha/dt = K_0$$

$$n = 1 \quad d\alpha/dt = K_1 \times (1 - \alpha)$$

Reazioni Opposte



equilibrio dinamico $k_1 A_e = k_{-1} B_e$

$$\frac{B}{A} = \frac{\alpha_e}{(1-\alpha)_e} = \frac{K_1}{K_{-1}}$$

$$\frac{d\alpha}{dt} = K_1(1 - \alpha) - K_{-1}\alpha$$

$$\frac{d\alpha}{dt} = K_1(1 - \alpha) - K_1 \frac{1 - \alpha_e}{\alpha_e} \alpha =$$

$$= K_1 \frac{(\alpha_e - \alpha)}{\alpha_e}$$

$$K_{-1} = K_1 \frac{1 - \alpha_e}{\alpha_e}$$

$$\frac{d\alpha}{(\alpha_e - \alpha)} = \frac{K_1}{\alpha_e} dt$$

$$-\ln(\alpha_e - \alpha) = \frac{K_1}{\alpha_e} t - \ln \alpha_e$$

$$\frac{K_1}{\alpha_e} = \frac{1}{t} \ln \left(\frac{\alpha_e}{\alpha_e - \alpha} \right)$$

$$K_1 + K_{-1} = \frac{K_1}{\alpha_e}$$

$$(K_1 + K_{-1}) = \frac{1}{t} \ln \left(\frac{\alpha_e}{\alpha_e - \alpha} \right)$$

$$d\alpha/dt = K_n \times (1 - \alpha)^n$$

relazione empirica di Arrhenius

$$K_n = K_n(T) = K_{n,0} \exp(-A/T) =$$

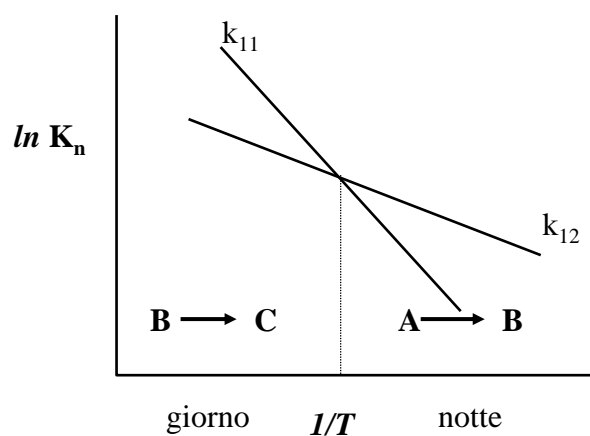
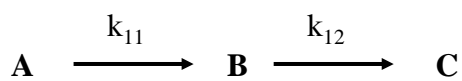
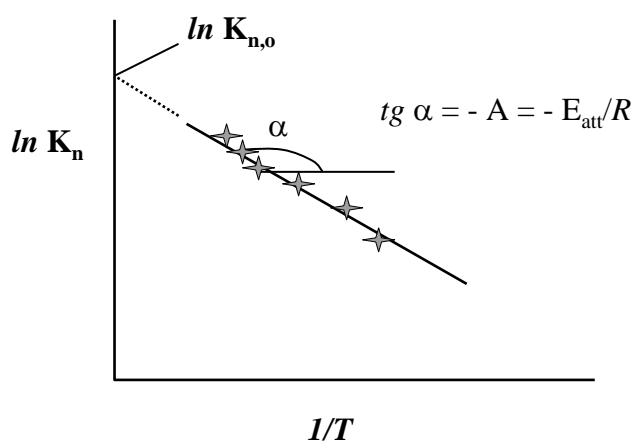
$$= K_{n,0} \exp(-E_{\text{att}}/RT)$$

E_{att} = energia di attivazione

relazione dedotta **impropriamente** dalla teoria cinetica dei gas

Grafico di Arrhenius

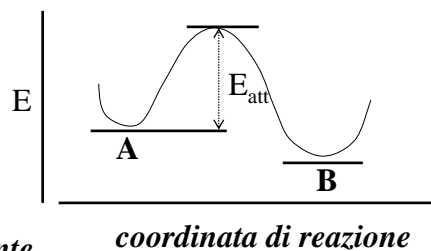
$$\ln K_n = \ln K_{n,0} - A/T = \ln K_{n,0} - E_{\text{att}}/RT$$



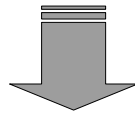
Nella teoria cinetica dei gas E_{att} è un filtro meramente statistico per selezionare le molecole che hanno una energia interna (prevalentemente cinetica) più elevata della energia interna media in una data popolazione di molecole ad una data temperatura.

Una “vera” E_{att} dipende dalla temperatura, poiché $E(A)$ e $E(B)$ dipendono da T in misura differente

Nei sistemi condensati E_{att} rappresenta invece una vera barriera energetica che si interpone tra due stati a differente stabilità ed energia interna, entrambi tuttavia coincidenti con un minimo di questa.



E_{att} e $K_{n,0}$ sono correlati tra loro



Gli stessi dati sperimentali sono interpolabili con infinite coppie di valori di E_{att} e $K_{n,0}$.

Ad una E_{att} maggiore corrisponde un $K_{n,0}$ maggiore.

La rappresentazione dei dati sperimentali in un grafico semilogaritmico toglie evidenza alle incertezze sperimentali

E' meno ambiguo utilizzare il cosiddetto Q_{10}

$$Q_{10} = \frac{K_n(T + 10K)}{K_n(T)}$$

$$K_{n,o} \exp(-A/T)$$

$$K_{n,o} \exp(-E_{att}/RT)$$

$$\ln Q_{10} = \frac{A \times 10}{T(T + 10)}$$

$$\ln Q_{10} = \frac{10 \times E_{att}}{RT(T + 10)}$$

Q_{10} dipende da T

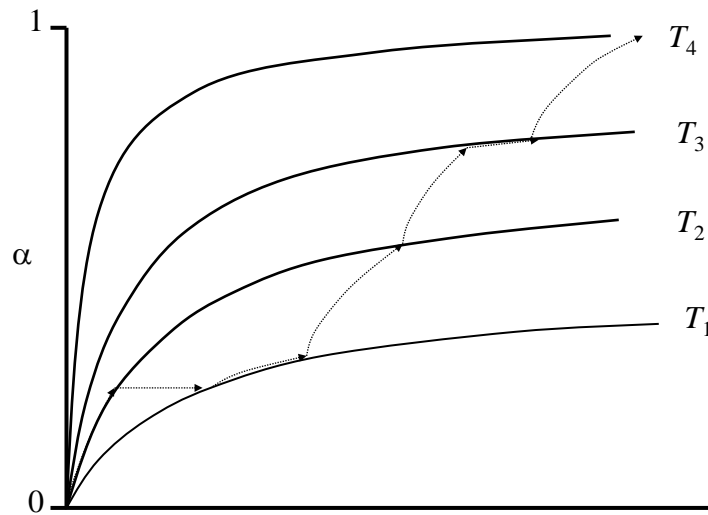
Si usa spesso anche la Costante di Resistenza Termica

$$z = \frac{T_2 - T_1}{\log D_1 - \log D_2}$$

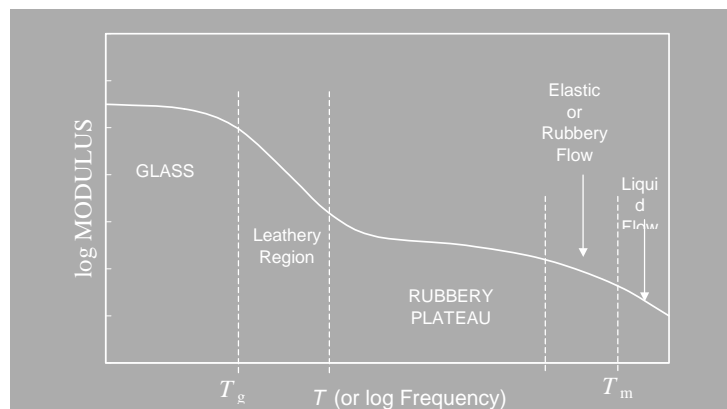
$$z = \frac{10}{\log Q_{10}}$$

z dipende da T

Tempo-Temperatura-Trasformazione



I sistemi reali di interesse per gli alimenti e/o il packaging di alimenti hanno proprietà fisiche che dipendono dalla temperatura.



Per temperature inferiori a quella della rispettiva transizione vetrosa, T_g , tutti i materiali diventano refrattari ad ogni tipo di trasformazione chimica.

A sua volta, la T_g dipende dal tenore in acqua del materiale considerato, se questo è, almeno moderatamente, idrofilo, o dalla presenza di composti compatibili di minore peso molecolare.

