

Capitolo n° 2

CINETICA

1. Concetti fondamentali

Le reazioni chimiche sono dei processi termodinamici, cioè delle trasformazioni di sistemi chimici, in cui i reagenti (stato iniziale) si trasformano nei prodotti (stato finale). Questa trasformazione richiede la rottura dei legami chimici iniziali (nei reagenti) e la formazione di nuovi legami chimici (nei prodotti).

Lo studio di una reazione chimica deve pertanto considerare due aspetti:

- 1) **aspetto termodinamico**: è lo studio delle condizioni (T, P, ecc.) che permettono alla reazione di avvenire spontaneamente ed all'equilibrio di spostarsi verso i prodotti voluti.
- 2) **aspetto cinetico**: è lo studio dei fattori (velocità di reazione, catalizzatori, ecc..) che influiscono sul tempo richiesto affinché la reazione si completi, cioè raggiunga l'equilibrio termodinamico

I due aspetti sono complementari ma a volte portano a risultati contrastanti, come ad esempio nella sintesi di NH_3 dove lo studio termodinamico indicherebbe la spontaneità della formazione di NH_3 da N_2 e H_2 anche a condizioni ordinarie, ma l'esperienza dimostra che ciò non avviene. La termodinamica, tramite il calcolo di ΔG e della K di equilibrio ci permette di valutare la spontaneità di una reazione ma nulla dice sul tempo necessario per raggiungere lo spostamento previsto dell'equilibrio. La cinetica, al contrario, prende in esame l'evoluzione delle reazioni nel tempo e quindi si occupa precisamente del tempo richiesto per il raggiungimento dell'equilibrio: da qui la complementarità con la termodinamica.

La cinetica studia le reazioni chimiche sotto due diversi punti di vista:

- a) **velocità di reazione**: lo studio della velocità di reazione è essenziale per il controllo su scala industriale della reazione stessa; se ad esempio una reazione esotermica fosse troppo veloce l'energia liberata istantaneamente provocherebbe un'esplosione
- b) **meccanismo di reazione**: è la successione degli stadi in cui avviene la reazione. Una reazione avviene raramente in un singolo passaggio ma quasi sempre sono coinvolte più trasformazioni successive. Questo aspetto ha grande importanza per esempio nei processi biologici (ciclo di Krebs, ecc.), che possono essere molto complessi. Il meccanismo di reazione è individuato dalla legge che esprime la velocità di reazione, che viene ricavata sperimentalmente

2. Velocità delle reazioni chimiche

In analogia con la fisica, dove la velocità è il rapporto spazio/tempo, la velocità di una reazione chimica è la quantità di reagente consumato nell'unità di tempo, oppure la quantità di prodotto formato nell'unità di tempo e quindi concentrazione /tempo. Per definire la **velocità di reazione** consideriamo il seguente esempio:



$$v = -\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} = \frac{d[C]}{dt}$$

v è la velocità di reazione (moli/s), dove il segno (-) davanti ai reagenti indica la scomparsa del reagente nel tempo ed il segno (+) davanti ai prodotti, al contrario, ne indica la loro comparsa.

A temperatura costante la velocità di ogni reazione è espressa da un'equazione cinetica, o legge della velocità, del tipo:

$$v = k \cdot [A]^m \cdot [B]^n \quad v: \text{velocità di reazione (verso destra, cioè dai reagenti ai prodotti)}$$

m: ordine di reazione rispetto al reagente A

n: ordine di reazione rispetto al reagente B

m + n: ordine di reazione totale

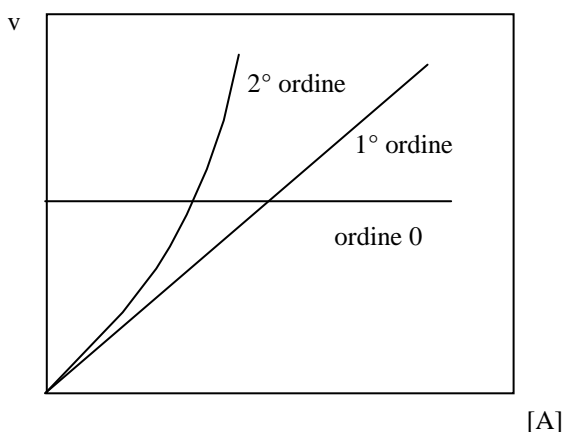
k: costante di velocità (velocità specifica di reazione); k è una vera e propria velocità di reazione in quanto $k = v$ quando tutti i reagenti sono presenti in concentrazione 1 M. Gli **ordini di reazione** sono determinati sperimentalmente, attraverso la misura della variazione delle concentrazioni di reagenti e prodotti nel tempo; non necessariamente coincidono con i coefficienti di reazione.

In base all'ordine totale di reazione le reazioni si distinguono in:

- 1) reazioni di ordine zero: $v = k \cdot [A]^0 \cdot [B]^0$ e quindi $v = k$
- 2) reazioni del 1° ordine: $v = k \cdot [A] \cdot [B]^0$ ad esempio e quindi $v = k \cdot [A]$
- 3) reazioni del 2° ordine: $v = k \cdot [A]^2 \cdot [B]^0$ ad esempio e quindi $v = k \cdot [A]^2$

Per semplicità si è considerata la dipendenza dal solo reagente A ma ovviamente anche l'equazione $v = k \cdot [A] \cdot [B]$ ad esempio, rappresenta una cinetica del secondo ordine.

Nel grafico seguente è riportato il profilo delle velocità iniziali in funzione della concentrazione di reagente:



Anche in questo caso, sono rappresentate le equazioni in cui v dipende solo dal reagente $[A]$. Come si vede dal grafico, nelle reazioni di ordine 0 la velocità non dipende dalla concentrazione del reagente (retta orizzontale); nelle reazioni del 1° ordine la dipendenza è lineare (retta inclinata), nelle reazioni del 2° ordine la dipendenza è quadratica (parabola).

3. Ordine di reazione

Verranno ora esaminati alcuni casi particolari; per ognuno verrà ricavata l'equazione cinetica ed illustrato l'andamento grafico.

3.1 Reazioni del 1° ordine

Consideriamo la reazione: $A \longrightarrow \text{prodotti}$ e supponiamo che sia caratterizzata da una cinetica del 1° ordine:

$v = k \cdot [A]$ Per definizione: $v = -\frac{d[A]}{dt}$ per cui uguagliando le due espressioni si ottiene:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k \cdot [A] \quad \text{separando le variabili:} \quad -\frac{d[A]}{[A]} = k \cdot dt$$

Indicando con:

$[A_0]$ la concentrazione iniziale al tempo t_0 (con $t_0 = 0$)

$[A]$ la concentrazione al tempo t

si integra l'equazione differenziale precedente (portando fuori dall'integrale il segno -) e si ottiene:

$$-\int_{[A_0]}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]} = \int_{t_0}^t k \cdot dt$$

supponendo k costante e ricordando che $\int \frac{dx}{x} = \ln x$ si ottiene, data la presenza del segno (-) prima dell'integrale:

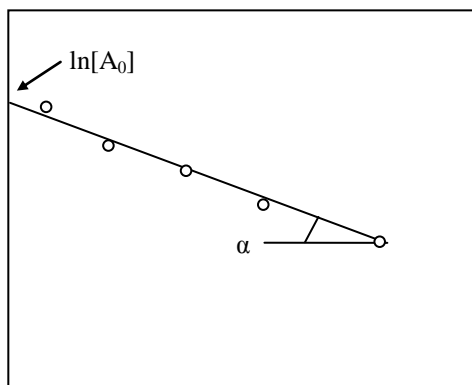
$$-\ln[A] + \ln[A_0] = k \cdot t$$

essendo $t_0 = 0$ ed infine, ricordando le proprietà dei logaritmi:

$$\ln \frac{[A_0]}{[A]} = k \cdot t$$

equazione cinetica per le reazioni del 1° ordine

$\ln[A]$



Riarrangiando l'equazione cinetica precedente si ottiene:

$$\ln[A_0] - \ln[A] = k \cdot t \quad \text{da cui si ha:}$$

$$\ln[A] = \ln[A_0] - k \cdot t \quad \text{che è l'equazione di una retta}$$

La retta che rappresenta le reazioni del 1° ordine è rappresentata nel grafico a fianco. L'intercetta della retta sull'asse verticale è pari a $\ln[A_0]$ mentre la pendenza è data da $\text{tg}\alpha = -k$

L'ordine di reazione viene sempre determinato sperimentalmente: si misura come varia [A] in funzione di t, quindi si procede per tentativi, cercando a quale ordine di reazione si adattano i dati sperimentali. Ad esempio si riportano in grafico $\ln[A]$ e t: se i dati si dispongono secondo una retta, che si può tracciare mediante regressione lineare, allora si può concludere che la reazione ha una cinetica del 1° ordine. Una volta tracciata la retta si misura α da cui si può calcolare k, cioè la velocità specifica di reazione.

Ritorniamo all'equazione cinetica del 1° ordine:

$$\ln \frac{[A_0]}{[A]} = k \cdot t$$

si passa da \ln (logaritmo naturale) a \log (logaritmo decimale) moltiplicando per 2,3 e quindi si ricava k:

$$2,3 \cdot \log \frac{[A_0]}{[A]} = k \cdot t \quad k = \frac{2,3}{t} \cdot \log \frac{[A_0]}{[A]}$$

Ciò significa che se la reazione è del 1° ordine, essendo k un valore costante, per qualsiasi valore di [A] a qualsiasi tempo t, si deve ottenere sempre lo stesso valore della velocità specifica di reazione k.

Inoltre poiché nell'espressione che definisce k compare il rapporto $[A_0]/[A]$ adimensionale, k stessa risulterà espressa come un reciproco del tempo, cioè in s^{-1} e si potrà utilizzare nella misura sperimentale della concentrazione di [A] in funzione di t qualsiasi unità (moli, M, g, pressione parziale, ecc.)

Per qualsiasi ordine di reazione si può definire il **tempo di dimezzamento** (o di semi vita) $t_{1/2}$: è il tempo necessario perché la massa iniziale di reagente di consumi per metà, cioè si dimezzi. Introducendo questo parametro nell'equazione precedente si ricava:

$$k = \frac{2,3}{t} \cdot \log \frac{[A_0]}{[A]}$$

per $t = t_{1/2}$ si ha $[A] = [A_0]/2$ e quindi sostituendo:

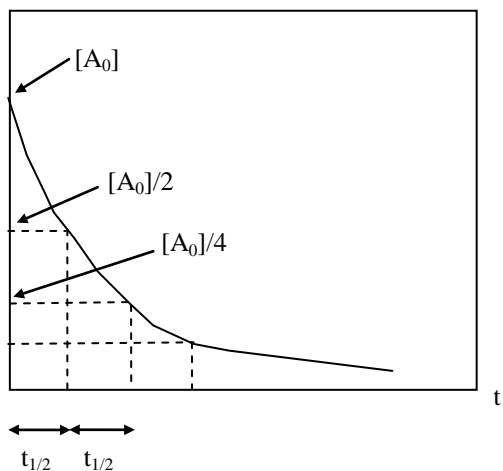
$$k = \frac{2,3}{t_{1/2}} \log \frac{[A_0]}{[A_0]/2} \quad t_{1/2} = \frac{2,3}{k} \cdot \log 2$$

da cui, sostituendo i valori numerici, si ottiene:

$$t_{1/2} = \frac{0,693}{k}$$

Nelle reazioni del 1° ordine il tempo di dimezzamento $t_{1/2}$ non dipende dalla concentrazione iniziale e ciò è caratteristico proprio per questo ordine di reazione. Tutto ciò si vede bene nel grafico seguente:

[A]



Riarrangiando l'equazione cinetica si ottiene:

$$\ln \frac{[A_0]}{[A]} = k \cdot t \quad \ln \frac{[A]}{[A_0]} = -k \cdot t$$

$$\frac{[A]}{[A_0]} = e^{-k \cdot t} \quad [A] = [A_0] \cdot e^{-k \cdot t}$$

equazione esponenziale riportata in grafico

$t_{1/2} \rightarrow [A_0]$ diventa $[A_0]/2$

$t_{1/2} \rightarrow [A_0]/2$ diventa $[A_0]/4$

$t_{1/2} \rightarrow [A_0]/4$ diventa $[A_0]/8$, ecc.

Il valore di $t_{1/2}$ risulta costante proprio come previsto dall'equazione cinetica del 1° ordine.

Una importante applicazione del tempo di dimezzamento $t_{1/2}$ è la datazione di reperto organici fossili ed archeologici con il metodo del ^{14}C . In natura esistono due isotopi del C: il ^{12}C che è stabile ed il ^{14}C che è radioattivo e nel tempo tende a decomporsi nel seguente modo: $^{14}\text{C} \rightarrow ^{14}\text{N} + \beta^-$ (il C perde un elettrone e quindi acquista un protone, aumentando di +1 il suo numero atomico e trasformandosi nell'isotopo dell'azoto ^{14}N).

Finché un organismo è vivo, il rapporto $^{12}\text{C}/^{14}\text{C}$ rimane costante ed è stato determinato sperimentalmente; quando muore il ^{14}C comincia a decomporsi con una cinetica del 1° ordine e con un $t_{1/2}$ pari a 5.730 anni. Pertanto, determinando la quantità residua di ^{14}C in un reperto organico, si può risalire con grande precisione all'età del reperto stesso.

3.2 Reazioni del 2° ordine

Consideriamo la reazione $2A \longrightarrow$ prodotti e supponiamo che sia caratterizzata da una cinetica del 2° ordine.

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

Per semplicità consideriamo una reazione in cui vi sia un solo tipo di reagente (e non $A + B$ cioè due diversi tipi di reagente). Dalla definizione di velocità di reazione:

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

per cui uguagliando le due espressioni e separando le variabili si ottiene:

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

Indicando con:

$[A_0]$ la concentrazione iniziale al tempo t_0 (con $t_0 = 0$)

$[A]$ la concentrazione al tempo t

si integra l'equazione differenziale precedente (portando fuori dall'integrale il segno -) e si ottiene:

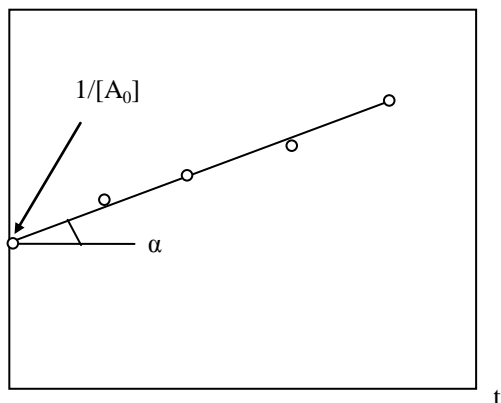
$$-\int_{[A_0]}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]^2} = \int_{t_0}^t k \cdot dt$$

supponendo k costante e ricordando che $\int \frac{dx}{x^2} = -\frac{1}{x}$ si ottiene, facendo attenzione al segno (-) già presente:

$$\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A_0]} = k \cdot t$$

essendo $t_0 = 0$ che costituisce l'equazione cinetica del 2° ordine.

$1/[A]$



Riarrangiando l'equazione cinetica precedente si ottiene:

$$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A_0]} + k \cdot t$$

che si può riportare in grafico e corrisponde all'equazione di una retta.

La retta che rappresenta le reazioni del 2° ordine è rappresentata nel grafico a fianco. L'intercetta della retta sull'asse verticale è pari a $1/[A_0]$ mentre la pendenza è data da $\text{tg}\alpha = k$

Per una certa reazione si riportano in grafico $1/[A]$ e t ottenuti sperimentalmente: se i dati si dispongono secondo una retta, che si può tracciare mediante regressione lineare, allora si può concludere che la reazione ha una cinetica del 2° ordine. Una volta tracciata la retta si misura α da cui si può calcolare k , cioè la velocità specifica di reazione.

Ricavando k dall'equazione cinetica del 2° ordine si ottiene:

$$\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A_0]} = k \cdot t \quad k = \frac{1}{t} \cdot \left(\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A_0]} \right)$$

dove k = litri/mole-secondo

Al contrario delle reazioni del 1° ordine, dove la velocità specifica di reazione k è adimensionale, nelle reazioni del 2° ordine k ha delle dimensioni ed inoltre dipende dalla concentrazione iniziale $[A_0]$.

Anche in questo caso si può definire il tempo di dimezzamento $t_{1/2}$:

$t = t_{1/2}$ quando $[A] = [A_0]/2$ per cui sostituendo si ottiene:

$$k = \frac{1}{t_{1/2}} \cdot \left(\frac{1}{[A_0]/2} - \frac{1}{[A_0]} \right) = \frac{1}{t_{1/2}} \cdot \left(\frac{2}{[A_0]} - \frac{1}{[A_0]} \right) = \frac{1}{t_{1/2} \cdot [A_0]}$$

da cui si ricava:

$$t_{1/2} = \frac{1}{k \cdot [A_0]}$$

espressione del tempo di dimezzamento per le reazioni con cinetica del 2° ordine.

In questo caso $t_{1/2}$ dipende dalla concentrazione iniziale del reagente, al contrario delle reazioni del 1° ordine dove $t_{1/2}$ è indipendente dalla concentrazione iniziale.

3.3 Reazioni di ordine zero

Consideriamo la reazione $A \longrightarrow$ prodotti e supponiamo che sia caratterizzata da una cinetica di ordine zero. Si tratta di reazioni in cui la velocità di reazione non dipende dalla concentrazione dei reagenti: appartengono a questa categoria varie reazioni fotochimiche e numerose reazioni con catalisi eterogenea, come ad esempio reazioni tra gas che avvengono sulla superficie di un catalizzatore solido: la velocità dipende in questo caso dalla disponibilità dei siti attivi sulla superficie del catalizzatore e non dalla concentrazione dei reagenti.

$$v = k \cdot [A]^0 = k$$

dalla definizione di velocità di reazione:

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

per cui uguagliando le due espressioni si ottiene:

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

Indicando con:

$[A_0]$ la concentrazione iniziale al tempo t_0 (con $t_0 = 0$)

$[A]$ la concentrazione al tempo t

si separano le variabili e si integra l'equazione differenziale precedente (portando fuori dall'integrale il segno-) e si ottiene:

$$-\int_{[A_0]}^{[A]} d[A] = \int_{t_0}^t k \cdot dt$$

cambiando di segno ai due membri dell'equazione si ottiene:

$$\int_{[A_0]}^{[A]} d[A] = -\int_{t_0}^t k \cdot dt$$

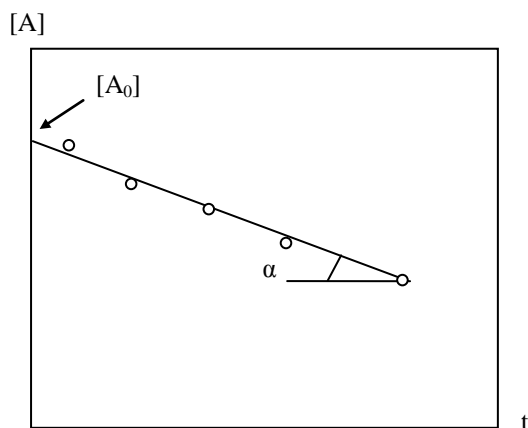
da cui risolvendo gli integrali si ricava:

$$[A] - [A_0] = -k \cdot t$$

ed infine si ottiene:

$$[A] = [A_0] - k \cdot t$$

equazione cinetica di ordine zero.



La retta che rappresenta le reazioni di ordine zero è rappresentata nel grafico precedente. L'intercetta della retta sull'asse verticale è pari a $[A_0]$ mentre la pendenza è data da $\text{tg}\alpha = -k$.

Per una certa reazione si riportano in grafico $[A]$ e t ottenuti sperimentalmente: se i dati si dispongono secondo una retta, che si può tracciare mediante regressione lineare, allora si può concludere che la reazione ha una cinetica di ordine zero. Una volta tracciata la retta si misura α da cui si può calcolare k , cioè la velocità specifica di reazione.

Ricavando k dall'equazione cinetica delle reazioni di ordine zero si ottiene:

$$[A] = [A_0] - k \cdot t \quad k \cdot t = [A_0] - [A] \quad k = \frac{[A_0] - [A]}{t}$$

k = moli/litro·secondo

Anche nelle reazioni di ordine zero la velocità specifica di reazione ha delle dimensioni e dipende dalla concentrazione iniziale. Il tempo di dimezzamento $t_{1/2}$ è pari a:

$t = t_{1/2}$ quando $[A] = [A_0]/2$ per cui sostituendo si ottiene:

$$t_{1/2} = \frac{[A_0] - [A_0]/2}{k} \quad t_{1/2} = \frac{[A_0]}{2 \cdot k}$$

Anche nelle reazioni di ordine zero il tempo di dimezzamento dipende dalla concentrazione iniziale di reagente; solo nelle reazioni del 1° ordine è indipendente da questo parametro.

Di seguito è indicato un **riepilogo delle equazioni cinetiche** relative ai vari ordini di reazione:

ordine	equazione cinetica	dipendenza lineare	tempo di dimezzamento
1°	$\ln \frac{[A_0]}{[A]} = k \cdot t$	$\ln[A] = \ln[A_0] - k \cdot t$	$t_{1/2} = \frac{0,693}{k}$
2°	$\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A_0]} = k \cdot t$	$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A_0]} + k \cdot t$	$t_{1/2} = \frac{1}{k \cdot [A_0]}$
zero	$[A] = [A_0] - k \cdot t$	$[A] = [A_0] - k \cdot t$	$t_{1/2} = \frac{[A_0]}{2 \cdot k}$

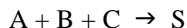
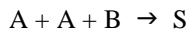
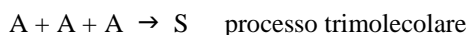
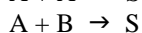
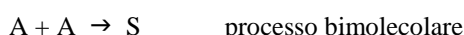
4. Molecolarità e meccanismo delle reazioni chimiche

Nello studio cinetico di una reazione chimica si determina sperimentalmente innanzitutto l'ordine di reazione: si misura la variazione della concentrazione del reagente o dei reagenti nel tempo; quindi si vede quale equazione cinetica si adatta ai dati sperimentali in base alla dipendenza lineare tra le concentrazioni ed il tempo; in questo modo si determina l'ordine di reazione.

Il passo successivo è la determinazione del meccanismo di reazione. Il **meccanismo di una reazione chimica** viene definito come la successione dei processi elementari in cui si articola la reazione stessa: in ogni processo elementare si forma un prodotto intermedio instabile che, mediante successivi passaggi, porta alla fine ai prodotti di reazione.

Pertanto l'equazione con cui viene rappresentata una reazione chimica spesso non rispecchia il meccanismo di reazione perché la reazione non avviene esattamente come viene scritta ma procede attraverso una serie di stadi intermedi in cui si formano prodotti instabili, che solo alla fine danno luogo ai prodotti finali. Quasi sempre i prodotti intermedi non sono rivelabili, perché troppo reattivi e quindi con tempi di vita brevissimi, ma la loro esistenza viene supposta in base alla legge cinetica dedotta sperimentalmente.

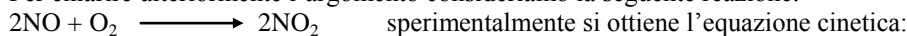
In ogni processo elementare possono essere coinvolte 1 o più molecole; il numero di molecole coinvolte in ogni processo elementare è detto **molecolarità** del processo. Indicando con A, B, C i reagenti e S lo stato intermedio, si possono avere vari casi:



I processi con molecolarità superiore a 3 sono molto improbabili perché dovrebbero reagire insieme nel modo adatto troppe molecole.

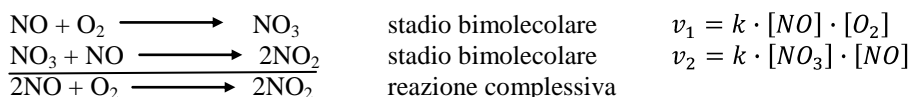
Occorre tener presente un aspetto importante: la molecolarità di un processo elementare di solito non coincide con l'ordine totale di reazione: la molecolarità è un concetto teorico che viene utilizzato per comprendere il meccanismo di reazione; l'ordine di reazione è un dato sperimentale ottenuto dall'equazione cinetica del processo.

Per chiarire ulteriormente l'argomento consideriamo la seguente reazione:



$$v = k \cdot [NO_2]^2 \cdot [O_2]$$

la reazione risulta quindi del 3° ordine; ciò comporta che nella reazione dovrebbero reagire contemporaneamente 2 molecole di NO₂ ed 1 molecola di O₂. In realtà si è visto che il processo trimolecolare, poco probabile, non avviene ed al suo posto si ha il seguente meccanismo di reazione, formato da due stadi intermedi, ciascuno bimolecolare (quindi più probabile) con formazione dell'intermedio reattivo NO₃ evidenziato con particolari tecniche analitiche:



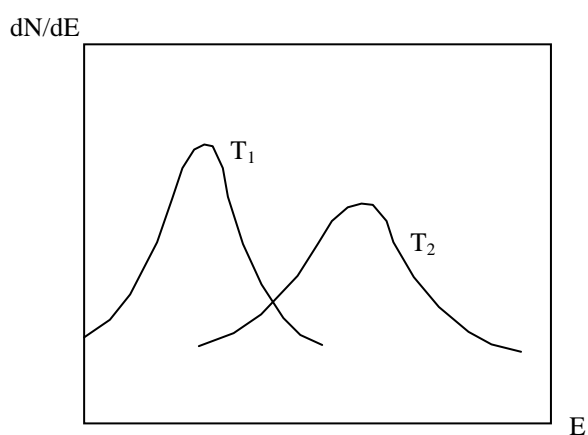
Ogni processo elementare ha la sua velocità di reazione (v_1, v_2); la reazione totale è determinata dalla velocità del processo più lento.

5. Teoria cinetica delle reazioni chimiche

5.1 Distribuzione delle velocità molecolari

Consideriamo una reazione che avviene in fase gassosa: non tutte le molecole dei gas presenti si muovono con la stessa velocità perché durante il loro movimento si urtano tra loro ed urtano le pareti del recipiente, con scambi reciproci di energia cinetica. Ci saranno quindi molecole che in un determinato istante si muovono ad elevata velocità (grande energia cinetica) e molecole quasi ferme (bassa energia cinetica); nell'istante successivo la situazione sarà cambiata a causa degli urti molecolari e così via.

La distribuzione dell'energia cinetica e quindi delle velocità molecolari viene espressa dalla **distribuzione di Maxwell-Boltzmann**, che ha una forma simile ad una gaussiana:



La distribuzione di Maxwell-Boltzmann indica come varia l'energia molecolare: nel grafico si riporta, in funzione dell'energia E , il rapporto dN/dE dove dN è il numero di molecole con energia compresa tra E ed $(E + dE)$. La distribuzione dipende dalla temperatura: se $T_2 > T_1$ si nota che all'aumentare della temperatura il valore medio di energia molecolare, corrispondente al massimo della curva, si sposta ad energie maggiori. La distribuzione tuttavia diventa più bassa e larga perché tutte le curve di distribuzione energetica devono avere la stessa area, che rappresenta il n° totale di molecole del sistema.

Poiché non tutte le molecole hanno la stessa energia, non reagiranno tutte allo stesso modo: alcune saranno più reattive e potranno trasformarsi nei prodotti, altre saranno meno reattive e quindi non daranno la stessa trasformazione.

5.2 Teoria degli urti molecolari

Secondo questa teoria una reazione chimica avviene per urto tra le molecole di reagenti che, in seguito a tale evento, potranno trasformarsi nei prodotti. L'urto deve essere in grado di:

- rompere i legami preesistenti nei reagenti
- formare i nuovi legami nei prodotti

Nella **teoria degli urti** le molecole vengono viste come sfere rigide, cioè incapaci di deformazioni, e gli urti sono considerati anelastici (come ad esempio l'urto tra due palle da biliardo) cioè tutta l'energia dell'urto viene assorbita dalla molecola senza deformazioni. In realtà si tratta di ipotesi semplificative piuttosto drastiche le molecole sono spesso molto flessibili (ad esempio le proteine hanno ampia possibilità di ripiegamento e deformazione); tuttavia la teoria degli urti riesce a descrivere bene le reazioni chimiche.

Consideriamo la seguente reazione: $\text{A} + \text{B} \longrightarrow \text{prodotti}$

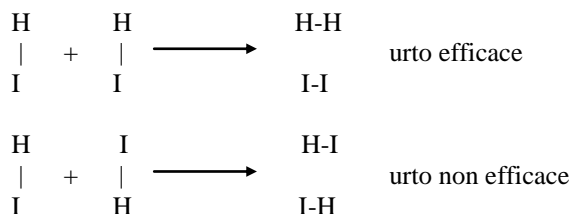
Supponiamo che avvenga con una cinetica del 2° ordine e quindi l'equazione cinetica sarà: $v = k \cdot [\text{A}] \cdot [\text{B}]$

La velocità di reazione dipende quindi dalla concentrazione dei reagenti: infatti all'aumentare delle concentrazioni dovrebbe aumentare il n° di urti e quindi anche la velocità di reazione. Ipotizzando i reagenti gassosi, si può valutare che a c.s. per 1 mole di gas avvengono circa $1 \cdot 10^{30}$ collisioni al secondo: si tratta di un numero enorme che dovrebbe garantire sempre elevate velocità di reazione, quasi indipendenti dalla concentrazione e dalla temperatura. I dati

sperimentali sono in contrasto con queste ipotesi: infatti esistono molte reazioni lente, che dipendono in modo marcato dalla concentrazione dei reagenti e che avvengono con velocità molto diversa a bassa oppure ad alta temperatura.

Per giustificare queste evidenze sperimentali la teoria degli urti introduce il concetto di **urto efficace**: è un urto efficace quello in grado di rompere i legami all'interno delle molecole di reagenti e di formare i nuovi legami all'interno delle molecole di prodotti. Quindi non tutti gli urti sono efficaci perché l'efficacia dell'urto dipende da:

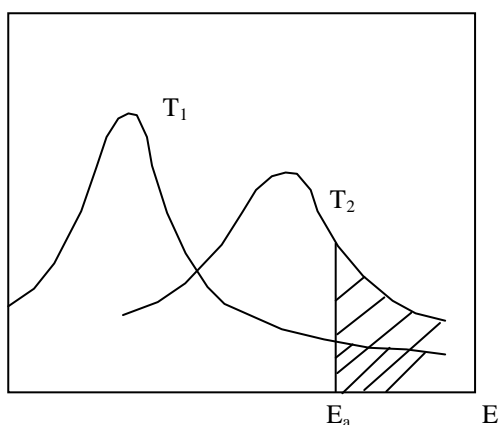
1) orientazione delle molecole dei reagenti al momento dell'urto. Ad esempio:



2) energia dell'urto: perché l'urto sia efficace l'energia sviluppata nell'urto deve essere uguale o maggiore di un valore minimo, di soglia, detto energia di attivazione (E_a), che corrisponde all'energia minima necessaria per rompere i legami dei reagenti e formare i legami dei prodotti. Per una certa reazione chimica E_a dipende dalla forza dei legami chimici in gioco: molecole poco reattive sono molto stabili perché hanno legami forti

Il concetto di urto efficace spiega molto bene la dipendenza della velocità di reazione dalla temperatura: all'aumentare della temperatura tutte le reazioni diventano più veloci; infatti all'aumentare della temperatura aumenta l'energia media delle molecole, in accordo con la distribuzione di Maxwell-Boltzmann, e quindi un maggior numero di urti sarà efficace, cioè la velocità delle reazioni aumenterà. La diminuzione della temperatura provocherà l'effetto opposto, con una diminuzione della velocità di reazione.

dN/dE



Se $T_2 > T_1$ la curva si sposta a destra e quindi aumenta l'energia media: di conseguenza un maggior numero di molecole avrà energia uguale o maggiore di E_a e pertanto potrà dare un urto efficace, in grado cioè di produrre la trasformazione nei prodotti.

Tutto ciò si vede bene confrontando le aree sottese dalle due curve per energie pari o superiori all'energia di attivazione: l'area sottesa dalla curva a T_2 è nettamente maggiore rispetto a quella relativa alla curva a T_1 , quindi è perfettamente logico che all'aumentare della temperatura aumenti la velocità di reazione.

5.3 Equazione di Arrhenius

Nelle equazioni cinetiche compare la velocità specifica di reazione k (o costante di velocità). Ad esempio nella reazione: $A \longrightarrow \text{prodotti}$ supponendo la reazione del 1° ordine si ha la seguente equazione cinetica:

$v = k \cdot [A]$ È evidente che a parità di concentrazione del reattivo A , la velocità di reazione v dipende da k ; quindi volendo aumentare v (come di solito è richiesto), è opportuno aumentare k .

La velocità specifica di reazione k è espressa dall'**equazione di Arrhenius**:

$$k = A \cdot e^{\frac{-E_a}{R \cdot T}}$$

k : velocità specifica di reazione; v della reazione quando i reagenti sono presenti in concentrazione unitaria

A : fattore di frequenza; esprime la probabilità che l'urto sia efficace e dipende dai reagenti dalla reazione chimica

E_a : energia di attivazione

R : costante dei gas

T : temperatura

La velocità specifica k dipende, in ultima analisi, da E_a e da T . Pertanto per aumentare k vi sono due modi:

1) aumentare la temperatura: scrivendo l'equazione precedente in altro modo:

$$k = \frac{A}{e^{\frac{E_a}{R \cdot T}}} \quad \text{si vede che all'aumentare della temperatura } T \text{ diminuisce il denominatore e quindi aumenta } k$$

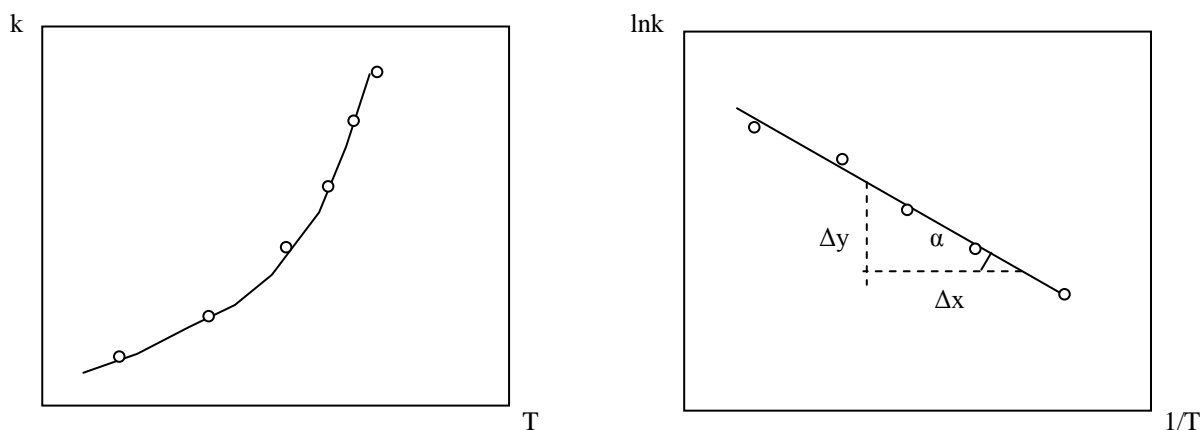
In altre parole una reazione avviene con velocità maggiore a caldo rispetto che a freddo, in accordo con il conseguente aumento degli urti efficaci. Tuttavia non sempre è conveniente far avvenire una reazione a temperatura elevata: infatti se l'equilibrio chimico è esotermico, ad un certo punto, retrocede in quanto la reazione aumenta la sua velocità in entrambi i sensi; quindi l'aumento di temperatura migliora la velocità di reazione (cinetica) ma peggiora la resa della reazione (termodinamica)

2) diminuire E_a : in questo caso si devono utilizzare dei catalizzatori.

L'energia di attivazione E_a di una determinata reazione può essere dedotta sperimentalmente. Innanzitutto si deve determinare l'ordine di reazione: si misura la variazione di concentrazione dei reagenti nel tempo e quindi si vede a quale equazione cinetica ad andamento lineare si adattano, deducendo quindi l'ordine della reazione.

Dopo aver dedotto l'ordine di reazione si effettua la reazione oggetto dello studio cinetico a diverse temperature: per ogni temperatura si calcola il valore di k dai dati sperimentali riportati nel diagramma lineare relativo all'ordine di reazione; quindi si riportano in grafico i valori di k così calcolati alle diverse temperature si otterrebbe una curva esponenziale, sulla quale è però difficile effettuare dei calcoli. Riscrivendo l'equazione di Arrhenius ed applicando le proprietà dei logaritmi si ottiene l'equazione di una retta riportando in grafico $\ln k$ e $1/T$, come mostrato nei grafici seguenti:

$$k = A \cdot e^{\frac{-E_a}{R \cdot T}} \quad \ln k = \ln A - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T}$$



Dopo aver tracciato il diagramma ($\ln k$, $1/T$) da dati sperimentali relativi alla stessa reazione fatta avvenire a diverse temperature, si individuano due segmenti qualsiasi perpendicolari Δx e Δy ; dalla trigonometria si ha che:

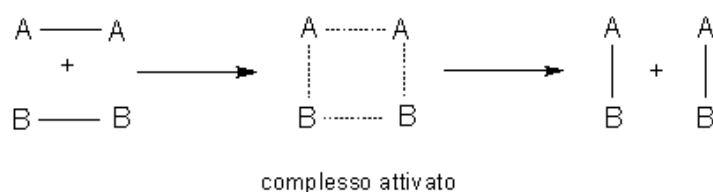
$$\operatorname{tg} \alpha = \Delta y / \Delta x = -E_a / R \quad \text{pendenza della retta di equazione}$$

da cui introducendo il valore opportuno della costante dei gas R si calcola finalmente il valore delle energie di attivazione E_a della reazione studiata. Il valore delle energie di attivazione ha una notevole importanza per lo studio cinetico dei processi, sia in campo industriale che biologico e biochimico.

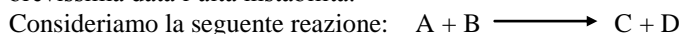
5.4 Teoria del complesso attivato

Si tratta di un ulteriore aspetto della teoria degli urti molecolari che chiarisce in modo ulteriore l'importanza di E_a negli studi cinetici delle reazioni chimiche. Nella teoria degli urti, quando due molecole di reagenti si scontrano, convertono la loro energia cinetica in energia potenziale, precisamente in energia vibrazionale: durante l'urto i legami, che normalmente vibrano, aumentano improvvisamente l'ampiezza delle oscillazioni fino a rottura dei legami stessi se l'energia sviluppata dall'urto è pari o maggiore di E_a ; se ciò avviene i frammenti si ricombinano insieme formando i prodotti della reazione (urto efficace). Se al contrario l'energia non è sufficiente a spezzare i legami allora le oscillazioni dopo l'urto si smorzano ed i reagenti rimangono inalterati (urto non efficace).

Questo meccanismo prevede durante l'urto la formazione di un composto intermedio tra reagenti e prodotti, detto **complesso attivato** o stato di transizione. Per esempio nella seguente reazione:



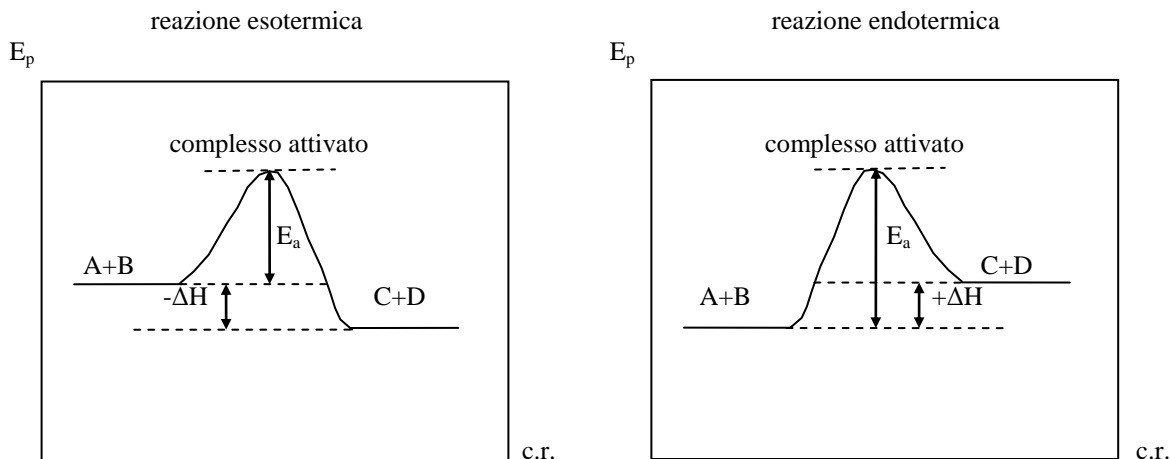
Nel complesso attivato i legami dei reagenti sono parzialmente rotti e sono già parzialmente formati i legami dei prodotti. Si tratta quindi di un prodotto che spesso non può essere isolato dall'ambiente di reazione vista la sua vita brevissima data l'alta instabilità.



La formazione del relativo complesso attivato può essere descritta utilizzando il **profilo energetico della reazione**, cioè un grafico in cui viene mostrato come varia l'energia potenziale del sistema E_p in funzione delle coordinate di reazione (c.r.) che rappresentano l'andamento della reazione.

Ai lati del grafico sono presenti, al loro livello di energia, reagenti e prodotti; si possono distinguere due casi:

- reazione esotermica: i prodotti hanno energia inferiore ai reagenti; la differenza di energia è il calore liberato nella reazione; quindi $+Q = -\Delta H$
- reazione endotermica: i prodotti hanno energia maggiore dei reagenti; la differenza di energia è il calore assorbito nella reazione; quindi $-Q = +\Delta H$



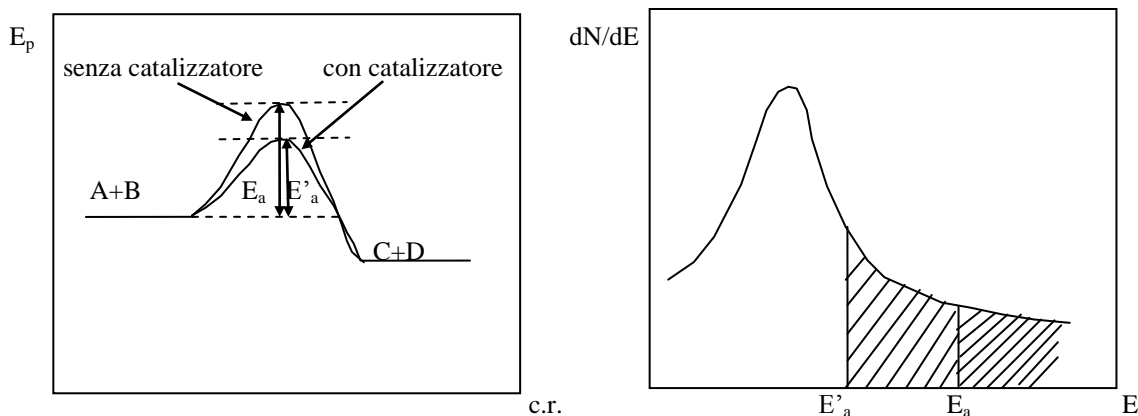
In entrambi i casi il complesso attivato si trova al centro del grafico, sulla cima della curva di energia potenziale. Infatti quando A e B reagiscono si avvicinano, l'energia potenziale cresce, fino a raggiungere un massimo durante l'urto, in cui tutta l'energia cinetica viene trasformata in E_p di tipo vibrazionale (massimo della curva).

La distanza nel grafico tra i reagenti ed il complesso attivato è l'energia di attivazione E_a o barriera di attivazione. Da notare che a parità di altre condizioni, l' E_a di una reazione endotermica è sempre maggiore dell' E_a di una reazione esotermica e ciò conferma la tendenziale lentezza delle reazioni endotermiche.

La cinetica della reazione si può spiegare in modo semplice: se durante l'urto l'energia potenziale sviluppata (derivante dalla conversione dell'energia cinetica delle molecole di reagenti che si urtano) è pari o superiore a E_a il sistema raggiunge il complesso attivato (cima della curva di potenziale) superando la barriera di attivazione ed evolvendo spontaneamente verso i prodotti. In questo caso si è avuto un urto efficace. Se, al contrario, l'energia potenziale sviluppata durante l'urto non è stata sufficiente a superare la barriera di attivazione allora il sistema ritorna verso i reagenti e la reazione non avviene. In questo caso si è avuto un urto non efficace. Se la reazione è un equilibrio allora la curva di energia potenziale può anche essere percorsa in senso inverso. Naturalmente se la reazione ha un valore di E_a piccolo allora la reazione avviene velocemente, in quanto ad una certa temperatura si ha un gran numero di urti efficaci; si può dire che le molecole di reagenti sono molto reattive tra loro. Se invece la reazione è caratterizzata da un valore di E_a grande allora la reazione avviene lentamente (al limite non avviene anche se la termodinamica del processo è favorevole, cioè $\Delta G < 0$). In questo caso si può dire che le molecole di reattivi sono molto stabili cioè poco reattive tra loro.

5.5 Catalisi e catalizzatori

I catalizzatori (termine coniato da Berzelius) hanno la funzione di aumentare la velocità di reazione senza alterarsi né fisicamente né chimicamente; partecipano comunque alla reazione che catalizzano anche se non vengono consumati. In qualche raro caso rallentano la reazione: in questo caso sono detti inibitori (catalisi negativa). Il catalizzatore agisce abbassando il livello energetico del complesso attivato e quindi diminuendo l'energia di attivazione E_a ; in tal modo un maggior numero di urti risulta efficace per cui, senza agire sulla temperatura, si ha un aumento della velocità di reazione. Questa azione è detta **catalisi** e si attua attraverso una modifica del meccanismo di reazione: i reagenti non reagiscono direttamente tra loro ma a contatto con il catalizzatore danno una sequenza di reazioni più o meno complessa che alla fine produce i reagenti e lascia inalterato il catalizzatore.



Il profilo energetico della reazione (per esempio di una reazione esotermica) si modifica in presenza di un catalizzatore: si abbassa la barriera di attivazione a causa dell'abbassamento della posizione del complesso attivato e quindi sarà più facile che in un urto si rompano i legami dei reagenti, che risultano in qualche modo "indeboliti" dall'interazione reagenti-catalizzatore.

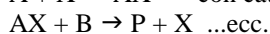
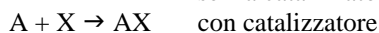
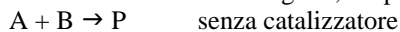
Come si vede nella distribuzione di Maxwell-Boltzmann in assenza di catalizzatore possono dare un urto efficace solo le molecole con energia pari o maggiore di E_a (area del grafico a destra di E_a); in presenza di un catalizzatore l'energia di attivazione della stessa reazione si abbassa e diventa E'_a : è evidente che aumenta nettamente la frazione di molecole in grado di dare un urto efficace (area a destra di E'_a): ciò comporta un aumento della velocità di reazione.

È importante sottolineare che un catalizzatore non ha nessun effetto sulla termodinamica dell'equilibrio cioè non modifica la K di equilibrio; infatti aumenta in egual misura sia la velocità della reazione diretta che la velocità della reazione inversa e quindi consente soltanto un più rapido raggiungimento della situazione di equilibrio termodinamico.

Una catalizzatore, per essere tale, deve possedere le seguenti caratteristiche:

1) al termine della reazione deve ritrovarsi inalterato chimicamente, cioè non deve essere consumato:

indicando con A e B i reagenti, P i prodotti e X il catalizzatore si deve avere la seguente situazione:



2) catalizza sia la reazione diretta che quella inversa di un certo equilibrio: ad esempio il Ni catalizza sia le reazioni di idrogenazione che di deidrogenazione, l' H_3O^+ catalizza sia le reazioni di esterificazione che di idrolisi, ecc.

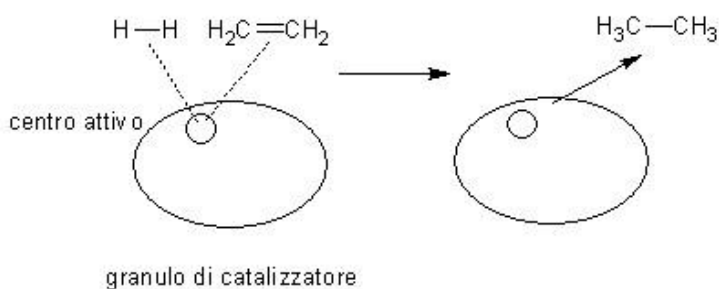
3) il catalizzatore è presente in quantità minima rispetto ai reagenti

A seconda del meccanismo di reazione si possono distinguere vari tipi di catalisi:

1) catalisi omogenea: il catalizzatore si trova nello stesso stato fisico dei reagenti; ad esempio si ha catalisi omogenea nelle reazioni di idrolisi: il catalizzatore è un acido forte sciolto all'interno della soluzione dei reagenti. In questo caso la velocità di reazione dipende dalla concentrazione del catalizzatore

2) catalisi eterogenea: il catalizzatore è in genere un solido mentre i reagenti sono liquidi o gassosi. L'attività catalitica dipende dalla superficie del catalizzatore, che deve essere finemente suddiviso e quindi con una grande superficie di contatto. La catalisi si realizza grazie ai centri attivi presenti sulla superficie di catalizzatore: si tratta di punti specifici presenti sui granuli di catalizzatore in cui sono presenti valenze non saturate dal reticolo cristallino, disponibili quindi ad adsorbire i reagenti con legami deboli (dipolo-dipolo, van der Waals, ecc.) che trattengono le molecole di reagenti sulla superficie ed indeboliscono i legami preesistenti, facilitando la reazione. In seguito i prodotti si staccano dal centro attivo che è di nuovo disponibile per una ulteriore azione di catalisi.

Ad esempio nell'idrogenazione catalitica dell'etilene con produzione dell'etano si ha:



Il Pt, Ni, Pd ecc. sono ottimi catalizzatori per le reazioni di idrogenazione e deidrogenazione (ossidazione), a conferma che un catalizzatore può accelerare sia una reazione diretta che la reazione inversa. In questo caso la velocità di reazione dipende dalla finezza di macinazione del catalizzatore cioè dalla superficie di contatto tra catalizzatore e reagenti.

La presenza di particolari sostanze, dette inibitori o veleni, riduce o annulla l'azione catalitica: i veleni vengono adsorbiti in modo permanente dai centri attivi che vengono quindi bloccati.

3) catalisi enzimatica: gli enzimi sono proteine ad alto peso molecolare, con catene ripiegate e stabilizzate da legami intramolecolari (per esempio legami a idrogeno) per formare una particolare struttura spaziale, determinata geneticamente dall'organismo che contiene l'enzima. In tale struttura è presente una "cavità" (sito attivo) all'interno della quale trova posto il substrato per cui l'enzima è specifico: il substrato si adatta all'enzima come la chiave alla propria serratura. In tal modo vengono catalizzate moltissime reazioni biologiche con grande efficienza e specificità.