

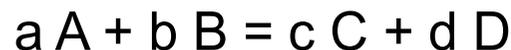
Le reazioni chimiche

La cinetica chimica si occupa della velocità delle reazioni, cioè di quanto rapidamente i reagenti si trasformano in prodotti.

In generale, la velocità è definita come la variazione di una certa grandezza per unità di tempo. La velocità di un corpo in moto monodimensionale è data dalla variazione della sua posizione (spostamento) per unità di tempo. Se nel tempo Δt il corpo compie uno spostamento Δl , allora la velocità del corpo è data da $\Delta l / \Delta t$. Se la variazione dello spostamento col tempo non è costante, la velocità deve essere definita in forma differenziale:

$$v = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\Delta l}{\Delta t} = \frac{dl}{dt}$$

La velocità di una reazione chimica è espressa in generale come numero di “eventi reattivi” che si verificano per unità di volume nell'unità di tempo. Ad esempio, per la reazione:



un evento reattivo consiste nella trasformazione di a molecole di A e b molecole di B in c molecole di C e d molecole di D .

Le reazioni chimiche

In generale, un evento reattivo consiste nella trasformazione rappresentata da una certa equazione chimica.

La stechiometria di una reazione fissa il rapporto tra il numero di moli di eventi reattivi e il numero di moli di reagenti consumati o prodotti formati. Ad esempio, per l'equazione prima vista, il rapporto di equivalenza tra numero di moli di eventi reattivi e numero di moli di A consumate è (1 : a): ciò significa che **per ogni mole di eventi reattivi vengono consumate a moli di A**, ovvero che per ogni mole di A consumata si sono verificate 1/a mol di eventi reattivi. Lo stesso vale per il rapporto stechiometrico tra il numero di moli di eventi reattivi e il numero di moli degli altri reagenti e prodotti della reazione. Indicando con **N** **il numero di moli di eventi reattivi** e con **V** il volume del recipiente dove avviene la reazione, l'applicazione della definizione data prima per la velocità di reazione fornisce:

$$v = \frac{d\left(\frac{N}{V}\right)}{dt}$$

Le reazioni chimiche

Tuttavia, ciò che si può misurare agevolmente è la concentrazione dei reagenti o dei prodotti di una reazione. Per questo motivo la velocità di reazione viene comunemente espressa in termini delle concentrazioni dei reagenti o prodotti. A questo scopo, basta esprimere N in funzione del numero di moli dei partecipanti alla reazione basandosi sulla sua stechiometria. Per l'esempio fatto in precedenza, indicando con n_a , n_b , n_c ed n_d il numero di moli di A, B, C e D, rispettivamente, si ha:

$$\begin{aligned} v &= \frac{d\left(\frac{N}{V}\right)}{dt} = -\frac{d\left(\frac{1/a \cdot n_a}{V}\right)}{dt} = -\frac{d\left(\frac{1/b \cdot n_b}{V}\right)}{dt} = \frac{d\left(\frac{1/c \cdot n_c}{V}\right)}{dt} = \frac{d\left(\frac{1/d \cdot n_d}{V}\right)}{dt} = \\ &= -\frac{1}{a} \frac{d\left(\frac{n_a}{V}\right)}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d\left(\frac{n_b}{V}\right)}{dt} = \frac{1}{c} \frac{d\left(\frac{n_c}{V}\right)}{dt} = \frac{1}{d} \frac{d\left(\frac{n_d}{V}\right)}{dt} \\ &= -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{c} \frac{d[C]}{dt} = \frac{1}{d} \frac{d[D]}{dt} \end{aligned}$$

Le reazioni chimiche

Da notare che, se vogliamo che sia sempre $v > 0$, la velocità di scomparsa dei reagenti (A e B nell'esempio) va presa con segno negativo. Infatti la concentrazione dei reagenti diminuisce all'aumentare del tempo e quindi, ad esempio:

$$d[A] = [A]_{t+dt} - [A]_t < 0$$

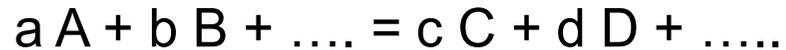
Per cui

$$-\frac{d[A]}{dt} > 0$$

Come deve essere.

Le reazioni chimiche

In definitiva, dunque, la velocità di una reazione è definita equivalentemente dalla velocità di scomparsa di un reagente (cambiata di segno) o dalla velocità di comparsa di un prodotto, divisa per il rispettivo coefficiente stechiometrico

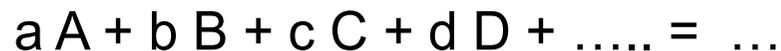


$$v = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = +\frac{1}{c} \frac{d[C]}{dt} = +\frac{1}{d} \frac{d[D]}{dt}$$

Ordine di reazione

La velocità di una reazione dipende dalla concentrazione e dalla temperatura.

Per molte reazioni, si trova sperimentalmente che la velocità di reazione dipende in modo semplice dalla concentrazione dei reagenti. Ad esempio, per la generica reazione:



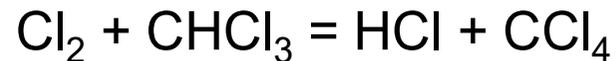
Si trova che la velocità di reazione è data da: $v = k[A]^m [B]^n [C]^l [D]^o \dots$

La relazione che lega la velocità di una reazione alla concentrazione dei reagenti viene detta **legge cinetica**. La legge cinetica per una reazione può essere determinata **solo per via sperimentale**.

Nei casi più semplici, la legge cinetica contiene le concentrazioni dei reagenti, ciascuna elevata ad un esponente, che viene detto **ordine di reazione**. Nell'esempio visto sopra, n è l'ordine di reazione rispetto al reagente A, m è l'ordine di reazione rispetto al reagente B e così via. La somma degli ordini di reazione si dice **ordine di reazione complessivo**. Nell'esempio l'ordine di reazione complessivo è $(m + n + l + o + \dots)$.

Ordine di reazione

In generale, l'ordine di reazione rispetto ad un reagente **non ha alcuna relazione con il suo coefficiente stechiometrico**. Ad esempio, per la reazione:



si trova sperimentalmente che la velocità di reazione è data dalla seguente legge cinetica:

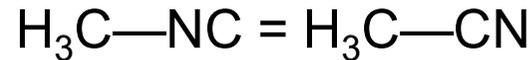
$$v = k [\text{CHCl}_3] [\text{Cl}_2]^{1/2}$$

L'ordine di reazione rispetto a CHCl_3 è 1 come il suo coefficiente stechiometrico, ma l'ordine di reazione rispetto a Cl_2 è $1/2$ mentre il suo coefficiente stechiometrico è 1.

La costante k che compare nella legge cinetica si chiama **costante cinetica** e non dipende dalle concentrazioni. Essa tuttavia dipende dalla temperatura e perciò determina la dipendenza della velocità di reazione dalla **temperatura**.

Profilo di reazione

Consideriamo la reazione di isomerizzazione dell'isocianuro di metile ad acetonitrile:



Questa reazione è esotermica, cioè $\text{H}_3\text{C—CN}$ è più stabile di $\text{H}_3\text{C—NC}$.

Tuttavia, per trasformarsi in acetonitrile, l'isocianuro di metile deve attraversare stati di energia più elevata, in cui il legame $\text{H}_3\text{C—N}$ si spezza e il gruppo CN si orienta dalla parte opposta.

Il processo si può rappresentare con un **profilo di reazione**: un diagramma in cui si riporta l'energia del sistema reagente in funzione di un'opportuna **coordinata di reazione**, cioè una grandezza indicativa del grado di avanzamento del processo di isomerizzazione. Nel caso specifico, la coordinata di reazione potrebbe essere la distanza $\text{H}_3\text{C—N}$: tale distanza varia dal valore del legame C—N nell'isocianuro ad un valore maggiore nel prodotto di reazione.

Profilo di reazione

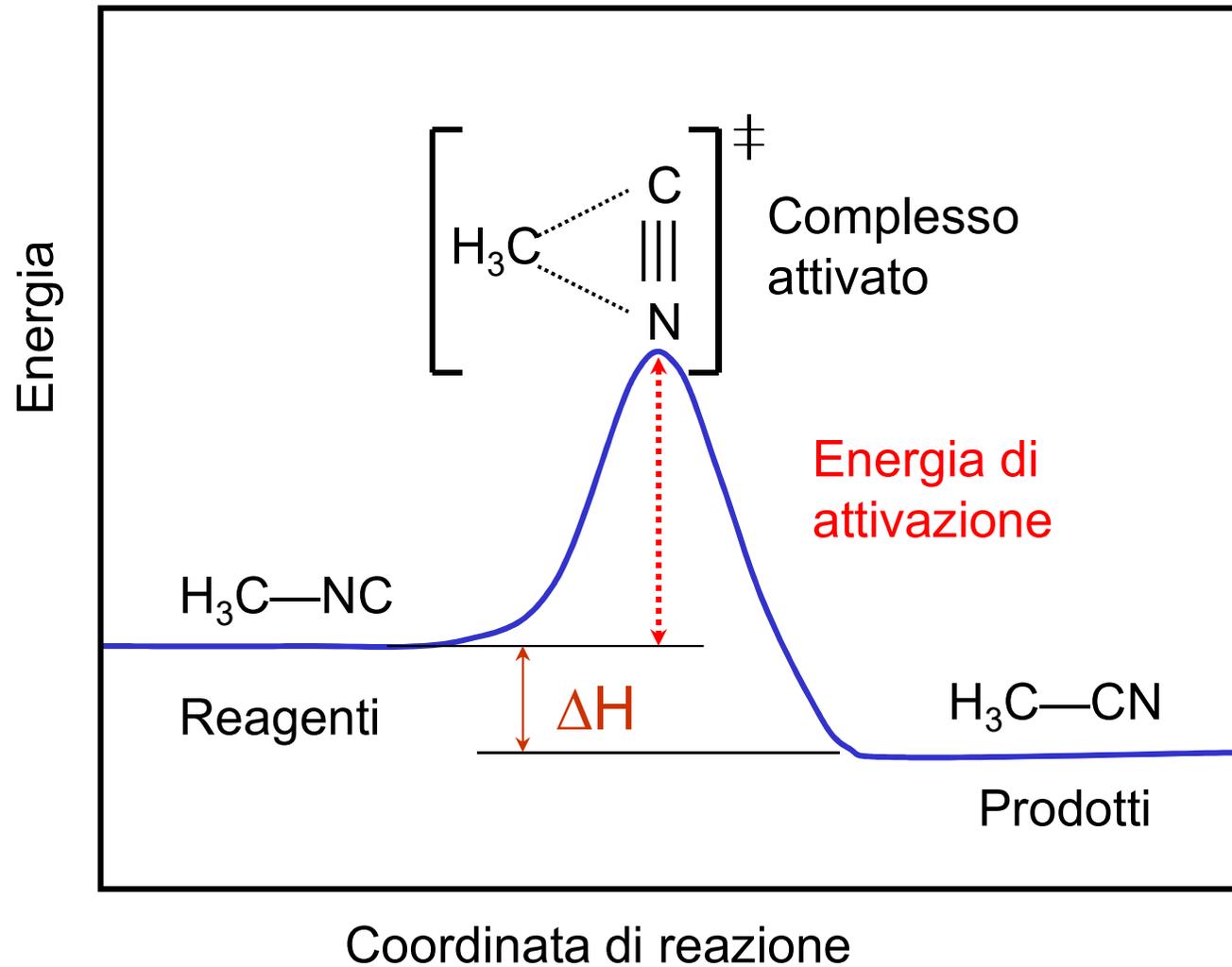
Partendo dal sistema dell'isocianuro di metile, all'aumentare della coordinata di reazione l'energia aumenta fino a raggiungere un massimo. Per tale valore della coordinata di reazione, il legame C—N si è parzialmente spezzato, quello C—C del prodotto finale si è parzialmente formato e il gruppo CN si trova a metà strada fra la posizione finale e quella che aveva all'inizio.

Il sistema corrispondente al massimo del profilo di reazione si chiama **complesso attivato**.

Oltrepassato il massimo, l'energia del sistema decresce all'aumentare della coordinata di reazione: il legame C—N finisce di spezzarsi, quello C—C finisce di formarsi e il gruppo CN si dispone nell'orientazione che ha nell'acetonitrile. Infine, l'energia raggiunge il valore corrispondente al prodotto di reazione, cioè l'acetonitrile.

Nella trasformazione ad acetonitrile, l'isocianuro di metile deve superare una barriera energetica il cui valore è dato dalla differenza fra il massimo del profilo di reazione e l'energia dello stato iniziale. Tale barriera si chiama **energia di attivazione**.

Profilo di reazione



$\Delta H < 0$

Reazione
esotermica

$\Delta H > 0$

Reazione
endotermica

Profilo di reazione

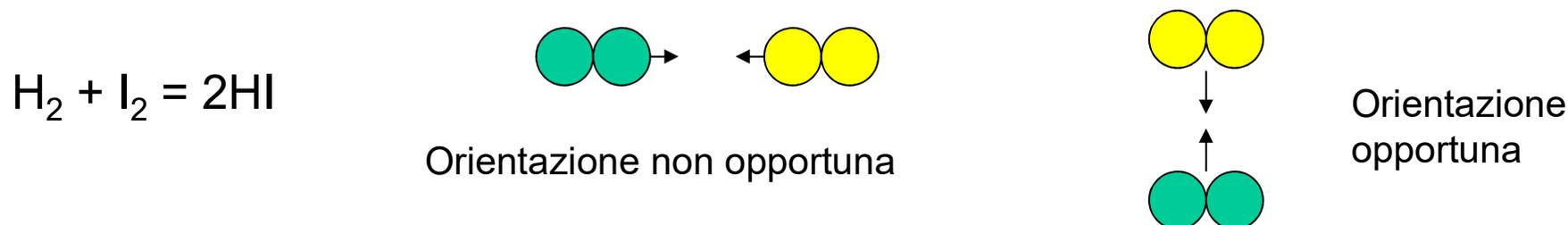
Dunque, esiste un valore minimo di energia che una molecola deve possedere per poter reagire: solo le molecole che possiedono un'energia maggiore all'energia di attivazione potranno portare al prodotto, anche se l'energia di quest'ultimo è minore di quella del reagente di partenza (come ad esempio nel caso della trasformazione dell'isocianuro in acetonitrile)

L'energia necessaria al superamento della barriera di attivazione proviene dagli **urti fra le molecole**: quando due molecole di isocianuro si urtano, si ha un **trasferimento di energia che può consentire ad una delle due il superamento della barriera di attivazione**.

L'energia trasferita in un urto fra due molecole dipende **dall'energia cinetica** posseduta dalle molecole che si urtano e questa dipende direttamente dalla **temperatura**: all'aumentare della temperatura, aumenta la frazione di molecole che si urtano con energia sufficiente al superamento della barriera di attivazione. In generale, dunque, ci si aspetta un **aumento della velocità di reazione all'aumentare della temperatura**.

Profilo di reazione

C'è un altro aspetto che condiziona a livello molecolare la trasformazione dei reagenti nei prodotti. Per illustrarlo, consideriamo un'altra reazione:



Questa reazione avviene in unico stadio nel quale una molecola di I_2 e una di H_2 si urtano e formano due molecole di HI .

Da quanto detto finora, appare chiaro che le due molecole di reagenti devono urtarsi con un'energia sufficiente al superamento della barriera di attivazione.

Tuttavia, oltre ad avere un'energia sufficiente, l'urto deve anche avvenire con **l'opportuna orientazione**.

Gli urti che avvengono con energia sufficiente e con la giusta orientazione dei reagenti si dicono **urti efficaci**.

Profilo di reazione

La **costante cinetica** di una reazione dipende dall'energia di attivazione, dalla frequenza degli urti che avvengono con la geometria opportuna e dalla temperatura tramite una relazione detta **equazione di Arrhenius**:

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

Nell'equazione di Arrhenius, R è la costante universale dei gas, T è la temperatura assoluta, E_a è l'energia di attivazione e A tiene conto degli urti che avvengono con la corretta geometria.

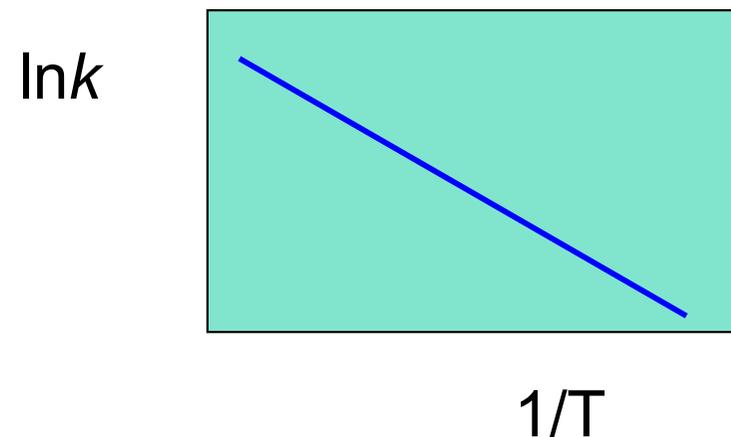
Come si vede, la costante cinetica e quindi la velocità di reazione cresce al crescere della temperatura.

Profilo di reazione

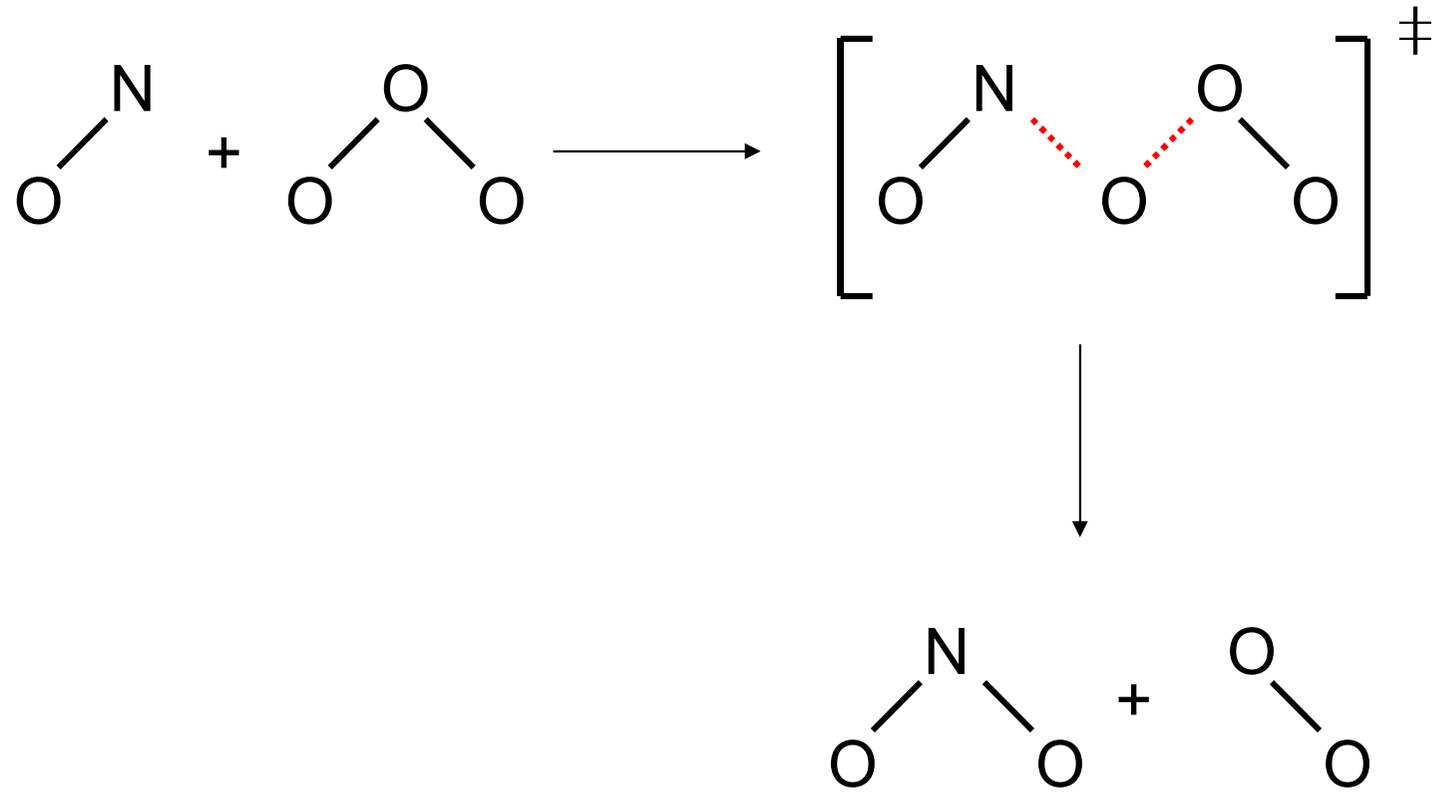
L'equazione di Arrhenius può essere utilizzata per determinare l'energia di attivazione di una reazione da una serie di misure della sua costante cinetica a diverse temperature. L'equazione può essere posta nella forma lineare:

$$\ln k = -\frac{E_a}{R} \frac{1}{T} + \ln A$$

da cui si vede che riportando in grafico $\ln k$ in funzione di $1/T$ si ottiene una retta dalla cui pendenza si ricava E_a .



Complesso attivato



Stadio elementare

La reazione di formazione di HI da H₂ e I₂ avviene in un unico stadio: una molecola di H₂ e una di I₂ si urtano in modo efficace: durante tale urto si ha la rottura dei legami H—H e I—I e la contemporanea formazione dei due legami H—I.

Molto più spesso, una reazione avviene attraverso diversi stadi, ciascuno dei quali viene detto **stadio elementare**.

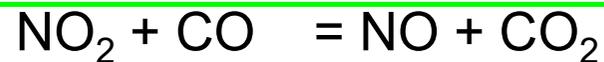
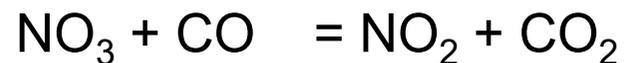
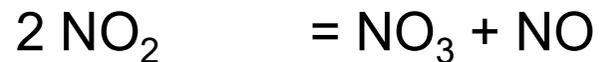
Uno stadio elementare consiste nella trasformazione di uno o più reagenti in uno o più prodotti tramite **un unico urto**.

L'insieme degli stadi elementari attraverso cui i reagenti di una reazione si trasformano nei prodotti viene detto **meccanismo di reazione**.

Intermedi di reazione

La reazione $\text{NO}_2 + \text{CO} = \text{NO} + \text{CO}_2$

non avviene in seguito ad un unico urto fra una molecola di NO_2 ed una di CO . Invece, il meccanismo della reazione è costituito da due stadi elementari:

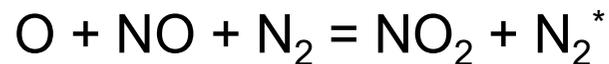


E' chiaro che la somma delle equazioni chimiche relative agli stadi elementari che compongono una data reazione deve dare la reazione globale. Nel meccanismo di reazione possono comparire specie chimiche che non compaiono nella reazione globale (ad esempio la specie NO_3 nel meccanismo della reazione di ossidazione di CO da parte di NO_2): tali specie vengono dette **intermedi di reazione**. Un intermedio di reazione non compare nella reazione globale perché viene prodotto in uno stadio elementare, ma consumato in un altro. Per questo motivo, la concentrazione di un intermedio durante una reazione è spesso molto piccola e difficile da determinare.

Molecolarità

Si definisce **molecolarità** di uno stadio elementare **il numero di molecole che vi partecipano come reagenti**.

Ad esempio, la reazione di isomerizzazione dell'isocianuro di metile avviene in un unico stadio elementare di molecolarità pari a 1; la reazione di formazione di HI consiste in un unico stadio elementare di molecolarità pari a 2. La maggior parte degli stadi elementari trimolecolari conosciuti comporta la combinazione di due specie assistita da una terza il cui ruolo è rimuovere l'eccesso di energia prodotta dalla formazione di un legame chimico. Ad esempio:



Dove N_2^* rappresenta una molecola di azoto promossa ad uno stato eccitato dall'assorbimento dell'energia liberata in seguito alla formazione di O_3 o NO_2 .

Per evidenti motivi di probabilità, non sono noti processi elementari di molecolarità superiore a 3.

Molecolarità

Si è detto in precedenza che l'ordine di reazione rispetto ad un reagente non ha alcuna relazione con il suo coefficiente stechiometrico nella reazione globale. Questo è vero in generale per una legge cinetica qualsiasi: infatti, come vedremo più in dettaglio, la legge cinetica è il risultato della combinazione delle velocità di tutti gli stadi elementari che costituiscono il meccanismo della reazione globale.

Tuttavia, **per un singolo stadio elementare**, la situazione risulta semplificata. Consideriamo uno stadio elementare bimolecolare:



Siccome questo processo avviene tramite un singolo urto fra i reagenti, la probabilità che essi si incontrino (e quindi la velocità dello stadio elementare) deve essere proporzionale alle loro concentrazioni. Ne segue:

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

Molecolarità

In generale, dunque, **per un processo elementare**, l'ordine di reazione si ricava direttamente dal coefficiente stechiometrico dei reagenti:



$$v = k [A]$$



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



$$v = k [A] [B] [C]$$



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

Molecolarità

La velocità delle reazioni che avvengono attraverso un meccanismo multistadio è il risultato del bilancio delle velocità dei singoli stadi elementari.

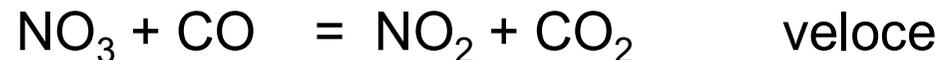
In generale, tuttavia, **la velocità del processo globale non potrà essere mai superiore a quella del più lento dei processi elementari** che costituiscono il meccanismo. Il concetto è identico a quello secondo cui se in un supermercato il pagamento alla cassa è lo “stadio” più lento dell'intero processo, la velocità con cui la gente esce dal supermercato non può essere superiore a quella con cui la gente paga alle casse, anche se la velocità con cui i clienti riempiono i carrelli è molto maggiore.

Lo stadio elementare più lento di un meccanismo di reazione si dice **stadio determinante**, perché è esso che determina la velocità dell'intero processo.

Dovrebbe essere chiaro che solo gli stadi elementari che precedono lo stadio determinante di un meccanismo di reazione possono influenzare la velocità della reazione. Gli stadi successivi allo stadio lento non possono avere alcuna influenza.

Stadio lento di una reazione

La reazione $\text{NO}_2 + \text{CO} = \text{NO} + \text{CO}_2$ procede secondo il seguente meccanismo a due stadi:



Per quanto detto, la velocità dell'intero processo coinciderà con quella dello stadio lento (il primo), mentre il secondo stadio non avrà alcuna influenza.

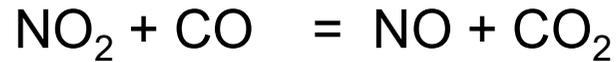
Quindi:

$$v = -\frac{d[\text{NO}_2]}{dt} = -\frac{d[\text{CO}]}{dt} = \frac{d[\text{NO}]}{dt} = \frac{d[\text{CO}_2]}{dt} = k[\text{NO}_2]^2$$

Questo esempio illustra il motivo per cui, in generale, non c'è relazione tra coefficienti stechiometrici e ordini di reazione: siccome la reazione avviene in due stadi di cui il primo è quello determinante e siccome CO interviene solo nel secondo stadio (cioè lo stadio veloce che viene **dopo** lo stadio determinante), la velocità della reazione **non** dipende dalla concentrazione di CO, cioè l'ordine di reazione rispetto a CO è 0 (mentre il suo coefficiente stechiometrico è 1). Analogamente, il coefficiente stechiometrico di NO₂ è 1, ma il suo ordine di reazione è 2, perché lo stadio determinante della reazione consiste in un urto bimolecolare tra due molecole di NO₂.

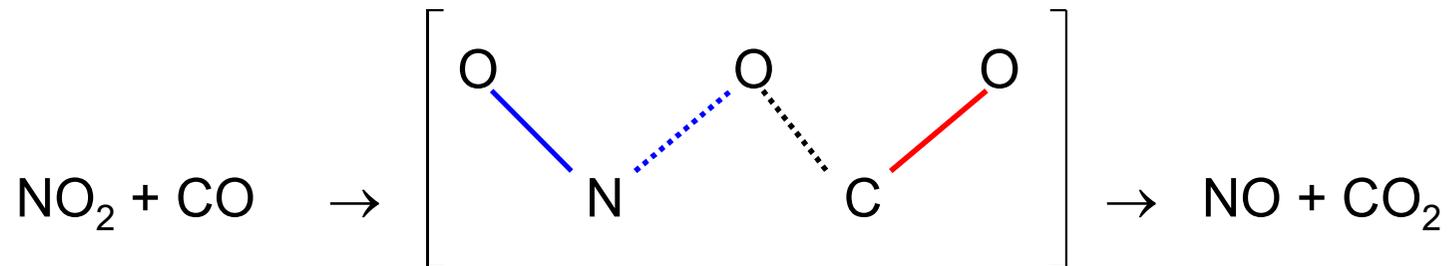
Stadio lento di una reazione

La reazione $\text{NO}_2 + \text{CO} = \text{NO} + \text{CO}_2$ ad alta temperatura procede invece secondo un processo singolo elementare in cui un atomo di ossigeno viene trasferito:



La velocità del processo risulta:

$$v = -\frac{d[\text{NO}_2]}{dt} = -\frac{d[\text{CO}]}{dt} = \frac{d[\text{NO}]}{dt} = \frac{d[\text{CO}_2]}{dt} = k[\text{NO}_2][\text{CO}]$$



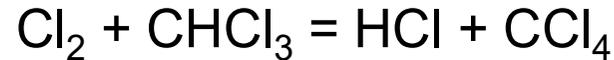
Studio cinetico

Lo studio cinetico di una reazione consiste nella determinazione sperimentale della legge cinetica e nella successiva formulazione di un'ipotesi di meccanismo basato su di essa.

In generale, data una legge cinetica sperimentale, è possibile formulare diversi meccanismi di reazione che siano in accordo con essa: la discriminazione fra le varie alternative si basa su ulteriori esperimenti atti a confermare o smentire uno o più degli stadi elementari che vengono proposti.

Esempio

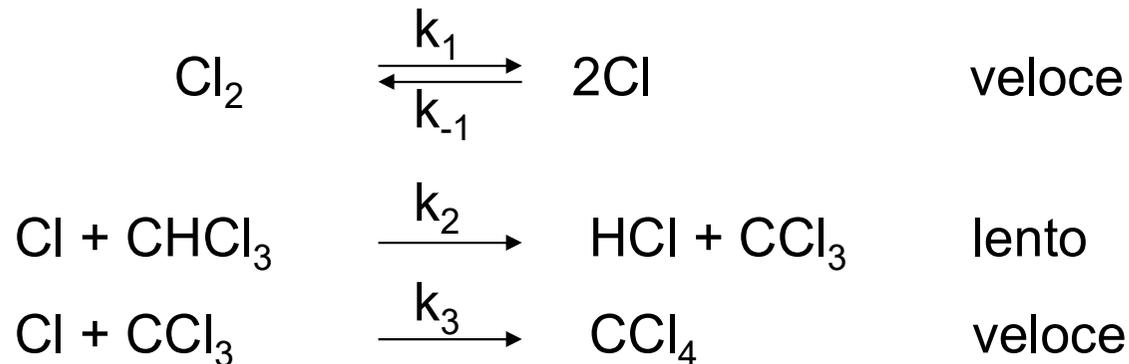
Si trova sperimentalmente che la legge cinetica per la reazione:



è:

$$v = k [\text{CHCl}_3] [\text{Cl}_2]^{1/2}$$

Appare subito evidente che la reazione deve essere multistadio, altrimenti la legge cinetica sarebbe del primo ordine rispetto ad entrambi i reagenti. Un meccanismo in accordo con la legge cinetica sperimentale è il seguente:



Siccome lo stadio determinante è il secondo, la velocità della reazione si può scrivere come: $v = k_2 [\text{CHCl}_3] [\text{Cl}]$

Esempio

Tuttavia, la legge cinetica sperimentale viene ricavata in funzione della concentrazione dei reagenti e non contiene la concentrazione di eventuali intermedi. Per esprimere la concentrazione dell'intermedio in funzione di quella dei reagenti, osserviamo che, essendo il primo stadio veloce, esso avrà il tempo di raggiungere l'equilibrio. Anticipando un argomento che tratteremo più in dettaglio, ma ricordando ciò che è già stato detto a proposito dell'equilibrio liquido-vapore, l'equilibrio del primo stadio è determinato dall'uguaglianza della velocità della reazione diretta e di quella della reazione inversa:

$$k_1 [\text{Cl}_2] = k_{-1} [\text{Cl}]^2 \quad \text{da cui: } [\text{Cl}] = (k_1 / k_{-1})^{1/2} [\text{Cl}_2]^{1/2}$$

Con ciò, la legge cinetica ricavabile dal meccanismo proposto diventa:

$$v = k_2 \left(\frac{k_1}{k_{-1}} \right)^{1/2} [\text{CHCl}_3] [\text{Cl}_2]^{1/2}$$

che è in accordo con quella osservata sperimentalmente, ponendo:

$$k = k_2 \left(\frac{k_1}{k_{-1}} \right)^{1/2}$$

Catalisi

Un catalizzatore è una sostanza che accelera una reazione modificandone il meccanismo senza subire esso stesso delle modificazioni permanenti.

Da sottolineare: il fatto che un catalizzatore non subisca modificazioni permanenti non significa che il catalizzatore non partecipa alla reazione! Piuttosto, significa che il catalizzatore viene modificato chimicamente in qualche stadio elementare del meccanismo, ma poi viene ripristinato nel suo stato originale in qualche altro: conseguentemente, esso non compare nella stechiometria della reazione globale.

Il motivo per cui un catalizzatore è in grado di accelerare una reazione consiste nel fatto che in sua presenza il meccanismo cambia completamente e l'energia di attivazione dello stadio lento nel meccanismo catalizzato è molto più bassa di quella relativa al meccanismo non catalizzato.

Catalisi eterogenea

I reagenti e il catalizzatore si trovano in fase distinte.

Esempio tipico Catalizzatori a tre vie

Reagenti fase gassosa

Ossidazione CO:



Ossidazione idrocarburi (HC):



Reduzione NO_x:



Catalizzatore fase solida

Pt, Pd, Rh / Ce-ZrO₂ / Al₂O₃

Catalisi eterogenea

