

Cinetica chimica

La **termodinamica** studia in che situazione si trova il sistema all'equilibrio.

La **cinetica** studia la velocità con cui il sistema raggiunge l'equilibrio.

La termodinamica indica se una reazione avviene spontaneamente oppure no, ma non dice nulla riguardo alla velocità con cui avviene.

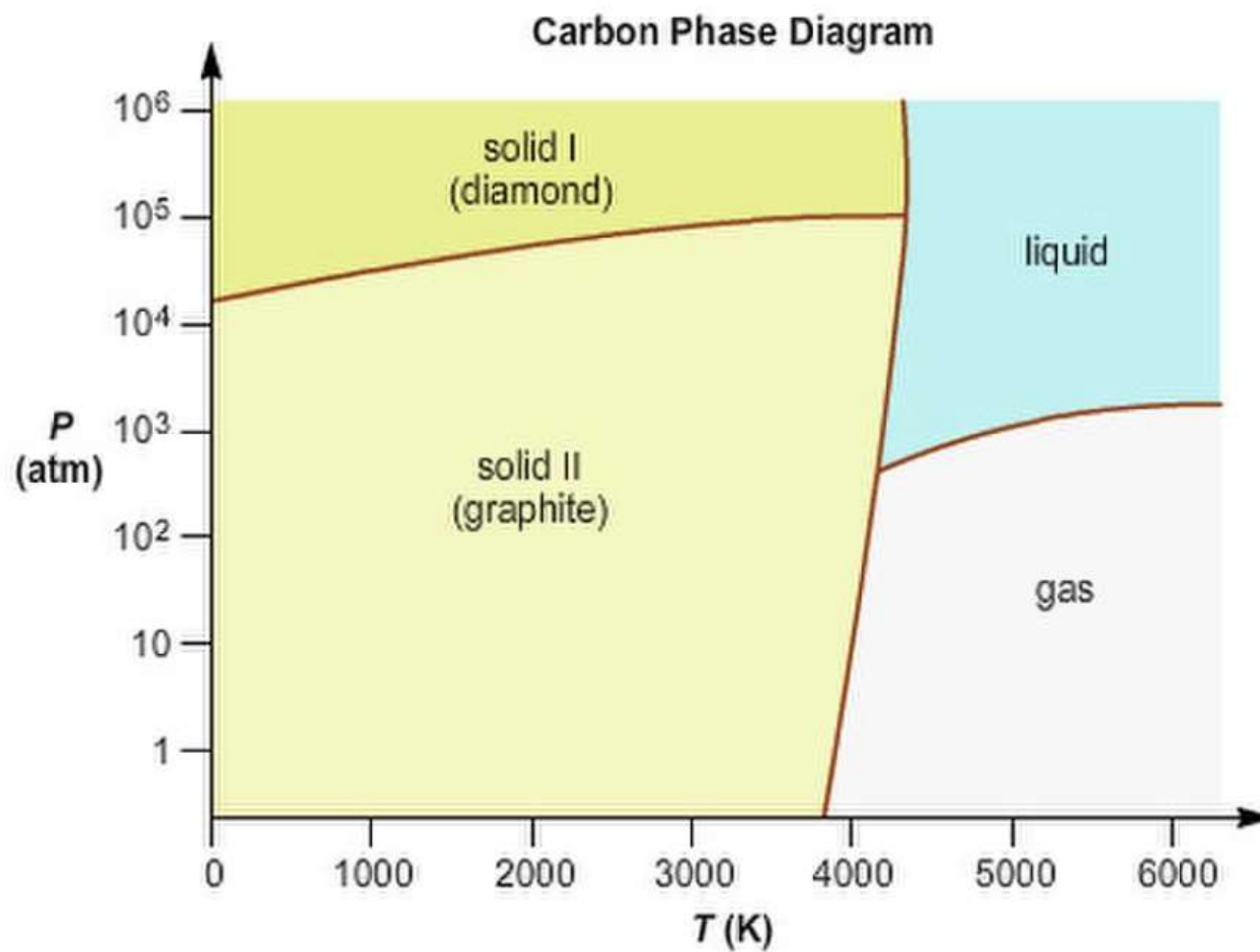
Ad esempio, la termodinamica indica che la reazione di combustione dell'etanolo avviene spontaneamente. Tuttavia, una bottiglia di etanolo non brucia se non accesa con un fiammifero. Questo perchè la reazione, pur essendo termodinamicamente spontanea (favorita), è lenta (o inerte).

La cinetica studia come varia la velocità di reazione al variare di:

- natura dei reagenti
- concentrazioni dei reagenti
- temperatura
- presenza di catalizzatori
- radiazioni elettromagnetiche

L'analisi degli aspetti cinetici, inoltre, permette di ipotizzare i meccanismi molecolari con cui la reazione avviene.

Un altro esempio di reazione termodinamicamente favorita, ma cineticamente lenta: la transizione di fase tra diamante e grafite a temperatura e pressione ambiente.



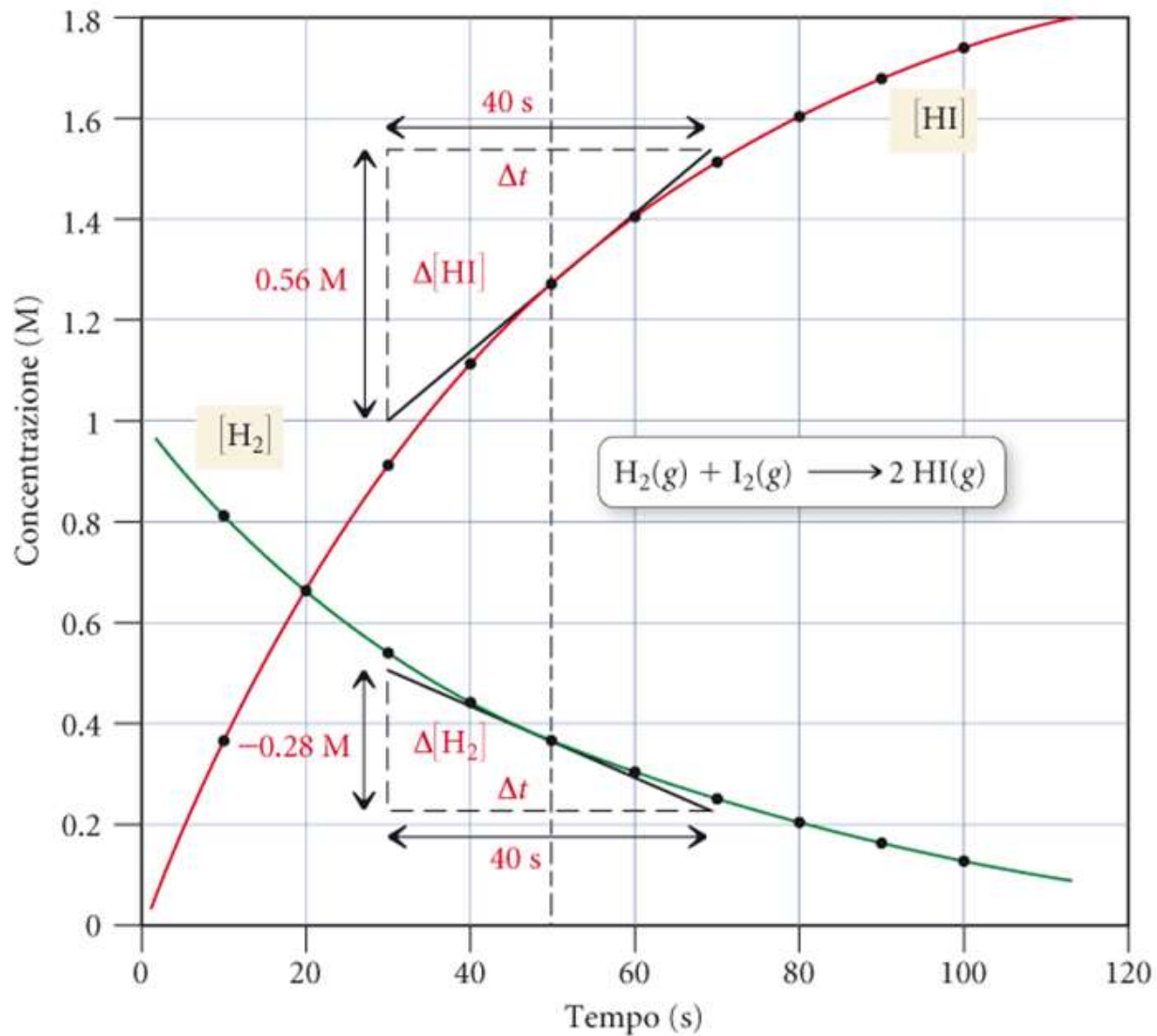
Velocità di reazione

Per valutare l'andamento di una reazione, si misurano le quantità di reagenti e prodotti a diversi intervalli di tempo.

*Ad esempio:
per la reazione*

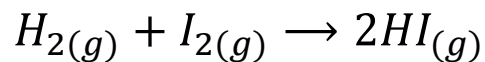
$H_{2(g)} + I_{2(g)} \rightarrow 2HI_{(g)}$
*si misurano ogni 10 s le
quantità di idrogeno
(reagente) e di ioduro di
idrogeno (prodotto).*

La **velocità della reazione** può essere misurata come variazione dei prodotti (o dei reagenti) nel tempo.



Velocità di reazione

Per la reazione

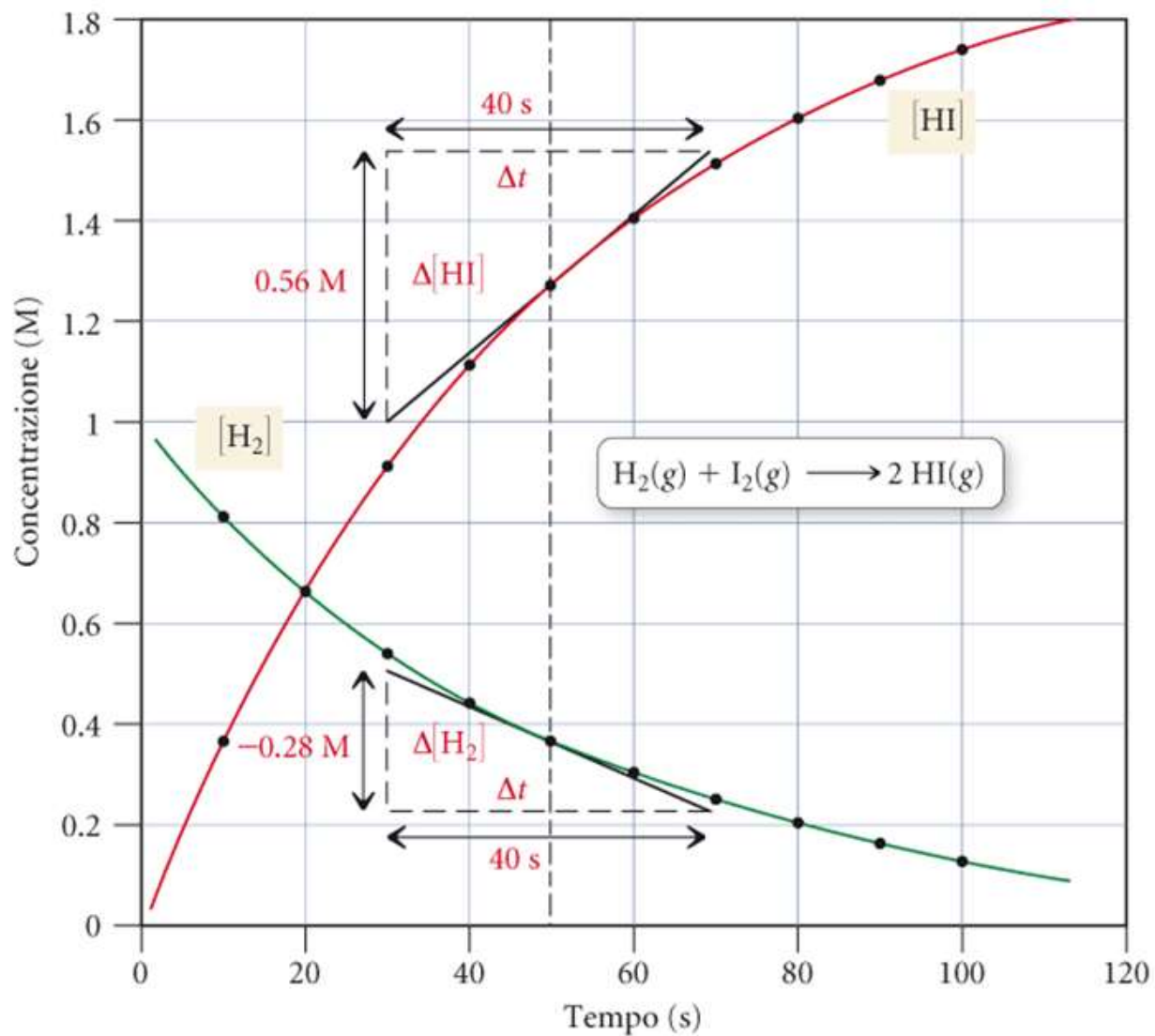


la velocità può essere misurata come

$$\begin{aligned} v &= -\frac{\Delta[\text{H}_2]}{\Delta t} \\ &= -\frac{-0.28 \text{ mol/L}}{40 \text{ s}} \\ &= 7.0 \text{ mmol L}^{-1} \text{ s}^{-1} \end{aligned}$$

oppure

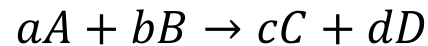
$$\begin{aligned} v &= \frac{1}{2} \frac{\Delta[\text{HI}]}{\Delta t} \\ &= \frac{1}{2} \cdot \frac{0.56 \text{ mol/L}}{40 \text{ s}} \\ &= 7.0 \text{ mmol L}^{-1} \text{ s}^{-1} \end{aligned}$$



Velocità di reazione

La **velocità di reazione** è definita come la velocità a cui i reagenti scompaiono, ovvero la velocità a cui i prodotti si formano. La velocità istantanea è la pendenza della tangente della curva concentrazione-tempo.

Per una reazione generica:

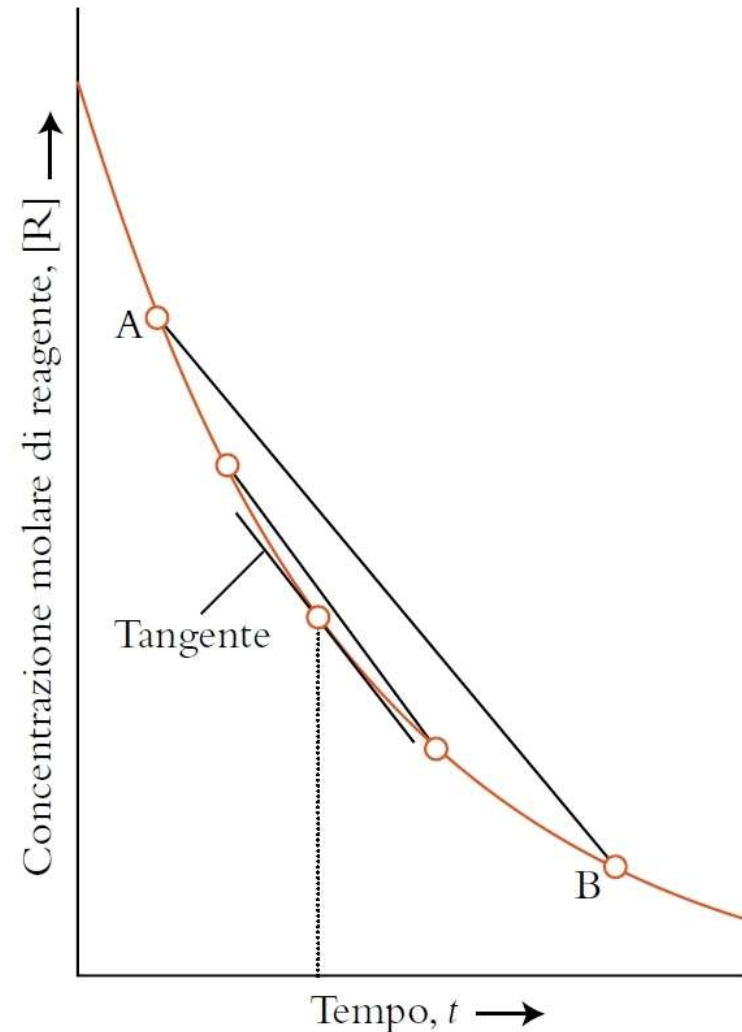


con coefficienti stechiometrici a , b , c e d , la velocità è:

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

In questa formula, la variazione di concentrazione dei prodotti ha valore positivo (i prodotti aumentano), mentre la variazione di concentrazione dei reagenti è negativa (i reagenti diminuiscono). La velocità ha comunque segno positivo.

La velocità di reazione ha come unità di misura $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.



Legge cinetica

La legge cinetica esprime la dipendenza della velocità di reazione dalle concentrazioni dei reagenti:

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

k è la **costante cinetica** della reazione (o costante di velocità), sperimentale,

m è l'**ordine di reazione** rispetto al reagente A,

n è l'**ordine di reazione** rispetto al reagente B,

$(m+n)$ è l'**ordine complessivo** della reazione.

Gli ordini di reazione NON SONO i coefficienti stechiometrici e devono essere determinati sperimentalmente. L'ordine di reazione di un reagente può essere intero (spesso), frazionario oppure zero, può essere positivo o negativo.

Ad esempio:

• Per la reazione $H_{2(g)} + I_{2(g)} \rightarrow 2 HI_{(g)}$ vale la legge cinetica

$$v = k[H_2][I_2]$$

• Per la reazione $H_{2(g)} + Br_{2(g)} \rightarrow 2 HBr_{(g)}$ vale la legge cinetica

$$v = k'[H_2][Br_2]^{\frac{1}{2}}$$

Gli ordini di reazione rispetto ai reagenti suggeriscono il meccanismo di reazione.

TABLE 13.1 Rate Laws and Rate Constants

Reaction	Rate law*	Temperature (K) [†]	Rate constant <i>k</i>
Gas phase			
$\text{H}_2 + \text{I}_2 \longrightarrow 2 \text{HI}$	$k[\text{H}_2][\text{I}_2]$	500	$4.3 \times 10^{-7} \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$
		600	4.4×10^{-4}
		700	6.3×10^{-2}
		800	2.6
$2 \text{HI} \longrightarrow \text{H}_2 + \text{I}_2$	$k[\text{HI}]^2$	500	$6.4 \times 10^{-9} \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$
		600	9.7×10^{-6}
		700	1.8×10^{-3}
		800	9.7×10^{-2}
$2 \text{N}_2\text{O}_5 \longrightarrow 4 \text{NO}_2 + \text{O}_2$	$k[\text{N}_2\text{O}_5]$	298	$3.7 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$
		318	5.1×10^{-4}
		328	1.7×10^{-3}
		338	5.2×10^{-3}
$2 \text{N}_2\text{O} \longrightarrow 2 \text{N}_2 + \text{O}_2$	$k[\text{N}_2\text{O}]$	1000	0.76 s^{-1}
		1050	3.4
$2 \text{NO}_2 \longrightarrow 2 \text{NO} + \text{O}_2$	$k[\text{NO}_2]^2$	573	$0.54 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$
$\text{C}_2\text{H}_6 \longrightarrow 2 \text{CH}_3$	$k[\text{C}_2\text{H}_6]$	973	$5.5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$
cyclopropane \longrightarrow propene	$k[\text{cyclopropane}]$	773	$6.7 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$
Aqueous solution			
$\text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^- \longrightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$	$k[\text{H}^+][\text{OH}^-]$	298	$1.5 \times 10^{11} \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$
$\text{CH}_3\text{Br} + \text{OH}^- \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{Br}^-$	$k[\text{CH}_3\text{Br}][\text{OH}^-]$	298	$2.8 \times 10^{-4} \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$
$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2 \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$	$k[\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}][\text{H}^+]$	298	$1.8 \times 10^{-4} \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$

*For the unique instantaneous rate.

†Three significant figures.

Teoria del complesso attivato

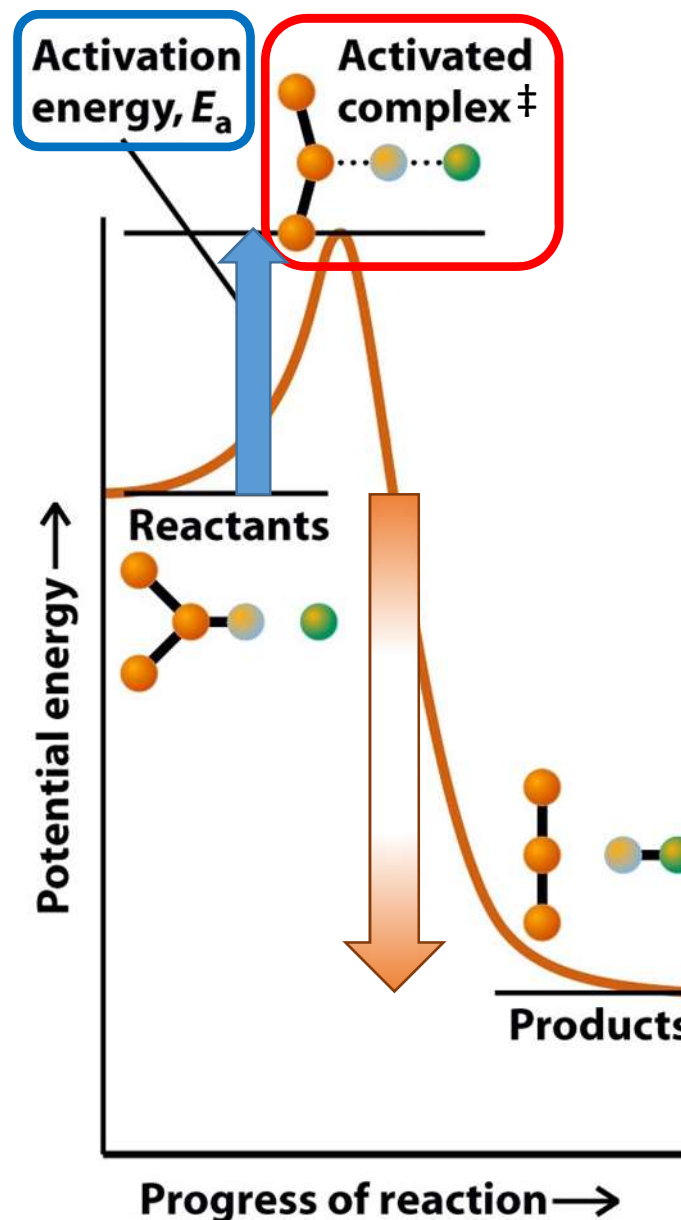
La teoria del complesso attivato analizza la variazione di energia che avviene durante il corso di una reazione.

Il massimo della curva di è detto **stato di transizione** e corrisponde alla forma del **complesso attivato**.

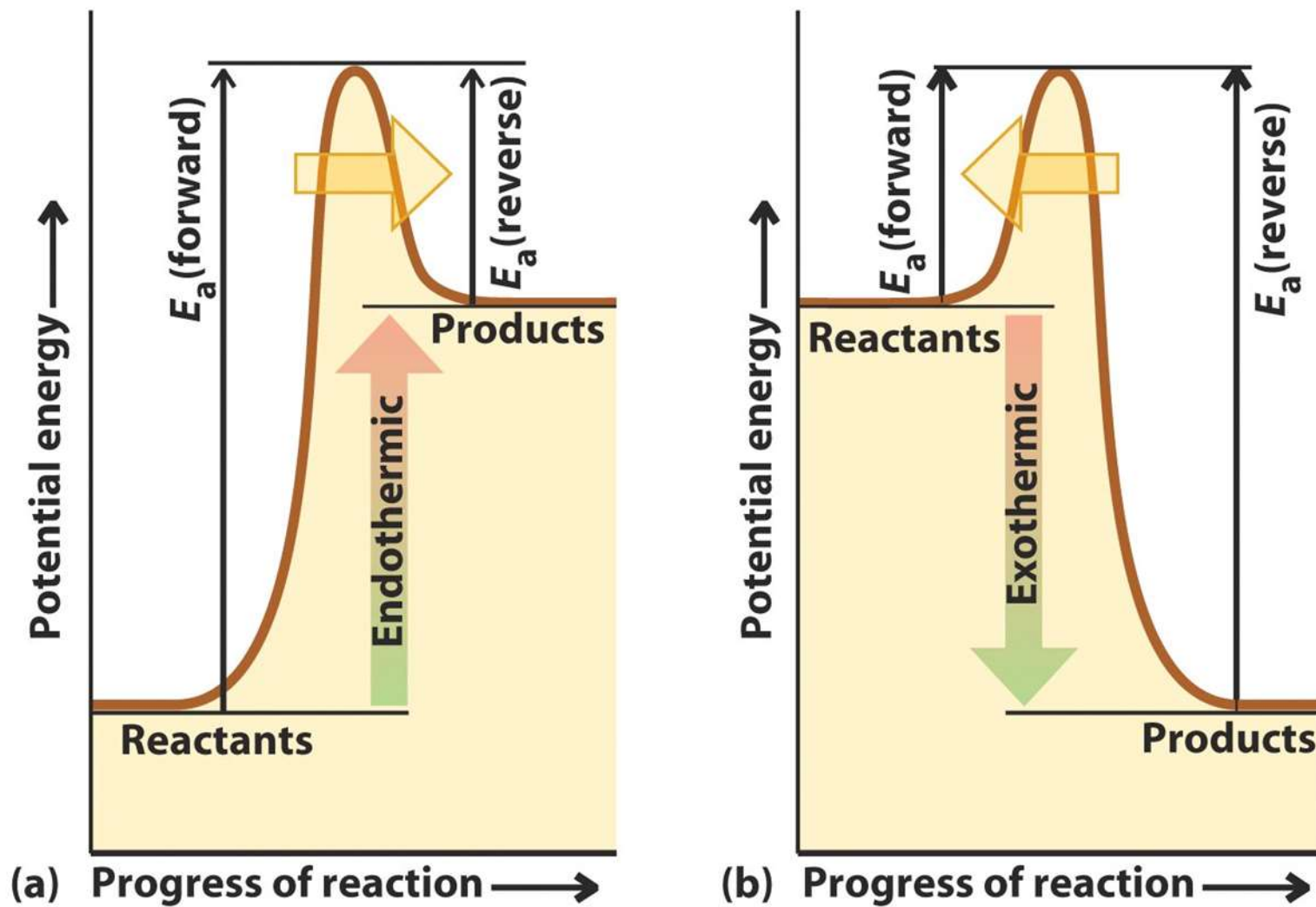
Lo stato di transizione viene spesso indicato con il simbolo \ddagger . Questo è uno stato ad alta energia che non può essere mai isolato.

La differenza di energia tra stato di transizione e reagenti è detta **energia di attivazione E_a** .

La reazione rappresentata qui è una reazione esoergonica (aspetto termodinamico della reazione): i prodotti hanno un'energia minore dei reagenti, quindi durante la reazione viene liberata energia.



Considerando una reazione che può avvenire in entrambe le direzioni:



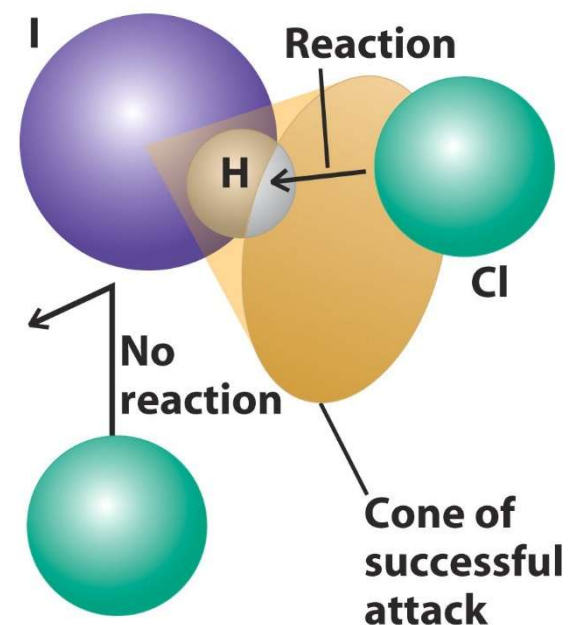
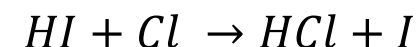
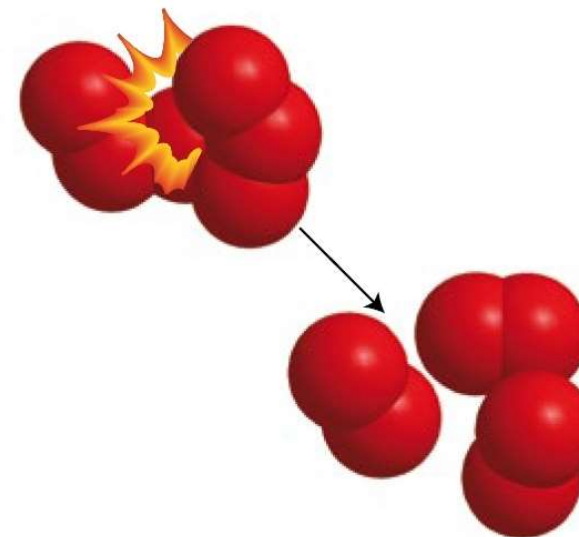
Teoria cinetica delle collisioni

Cosa succede dal punto di vista molecolare quando avviene una reazione?

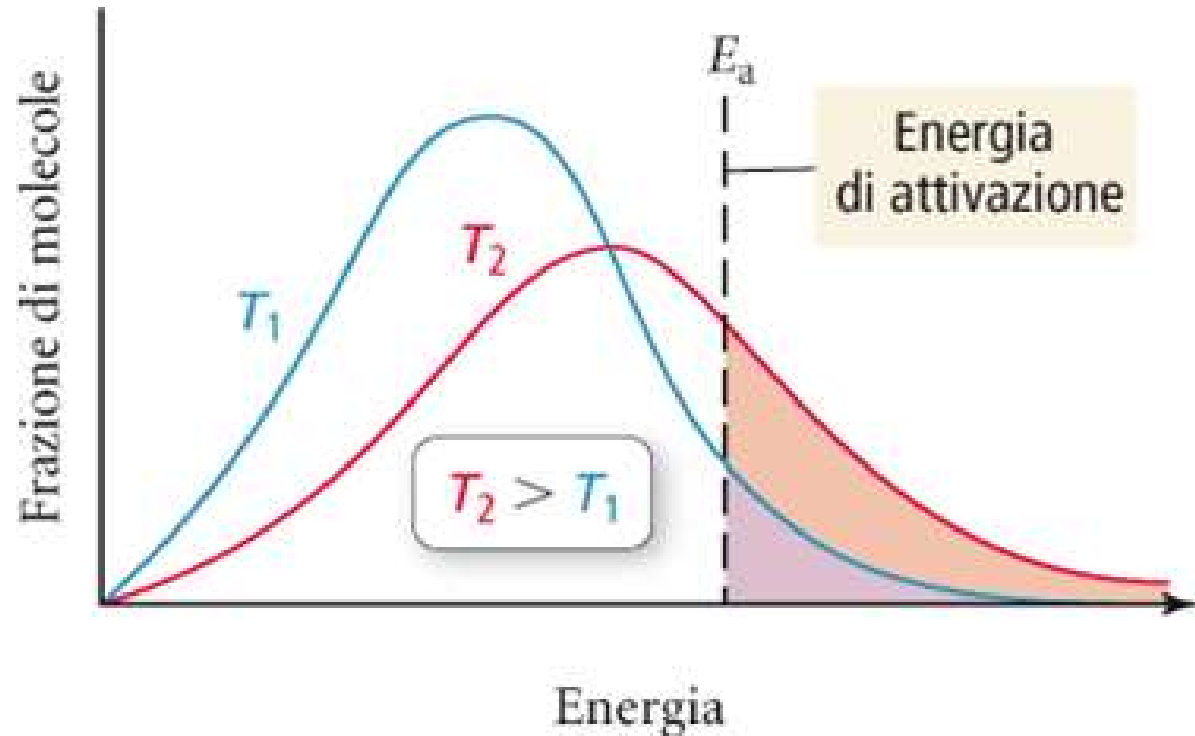
Secondo la teoria delle collisioni, perché una reazione avvenga è necessario:

- (1) che avvenga un **urto** tra le molecole di reagenti che devono combinarsi,
- (2) che la **geometria dell'urto** sia tale per cui le molecole abbiano l'orientazione opportuna per potersi combinare e
- (3) che l'urto avvenga con sufficiente **energia**.

Le molecole devono avere un'energia superiore ad un valore di soglia affinché la reazione avvenga. L'energia della collisione tra le molecole dipende dall'energia cinetica delle molecole stesse: più rapidamente una molecola si muove maggiore è l'energia dell'urto con un'altra molecola.



La distribuzione delle velocità di ciascuna molecola ha la forma di una curva gaussiana ed è detta **distribuzione di Maxwell-Boltzmann**.



La velocità delle molecole dipende dalla temperatura: la velocità media aumenta all'aumentare della temperatura.

A ciascuna temperatura, una parte delle molecole hanno energia sufficiente (cioè superiore all'energia di attivazione) perchè quando si urtano la reazione avvenga. All'aumentare della temperatura, aumenta il numero di molecole che reagiscono.

La velocità di reazione aumenta all'aumentare della temperatura.

Equazione di Arrhenius

L'equazione di Arrhenius esprime la variazione della costante cinetica di una reazione al variare della temperatura. Secondo Arrhenius:

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

dove k è la costante cinetica di una reazione

E_a è l'energia di attivazione della reazione

T è la temperatura, R la costante universale dei gas

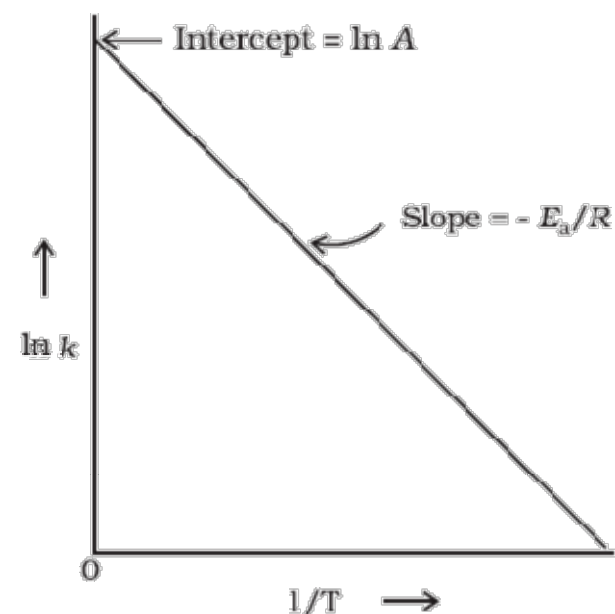
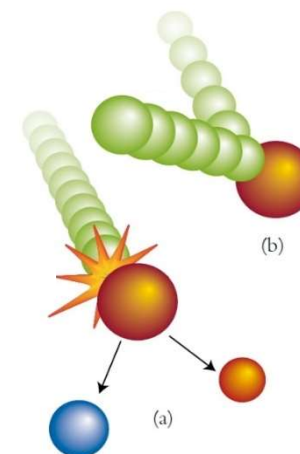
A è il **fattore di frequenza** e dipende da:

- frequenza delle collisioni
- percentuali di collisioni con orientazione corretta (urti efficaci)

Dall'equazione di Arrhenius, si ottiene:

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

Riportando i valori della costante cinetica k contro l'inverso della temperatura ($1/T$) è possibile determinare l'energia di attivazione.



Meccanismi di reazione

Il **meccanismo di reazione** è la descrizione della reazione dal punto di vista molecolare, con la scissione e la formazione dei legami tra gli atomi.

Il meccanismo di reazione è descritto dalla sequenza degli **stadi di reazione**.

Ciascuno degli stadi di reazione (o processi elementari) ha una sua energia di attivazione e una sua costante cinetica. La velocità della reazione complessiva è pari alla **velocità dello stadio più lento (o rate determining step, RDS)**

Inoltre, in ciascuno stadio partecipa un numero diverso di molecole. In base al numero di molecole si definisce la **molecolarità** dello stadio.

Ad esempio:

$A \rightarrow B + C$ stadio monomolecolare

$A + A \rightarrow C$ oppure $A + B \rightarrow C$ stadi bimolecolari

$A + A + B \rightarrow C$ stadio trimolecolare (molto raro! La probabilità che 3 molecole urtino tra loro per dare vita ad una reazione è molto bassa.)

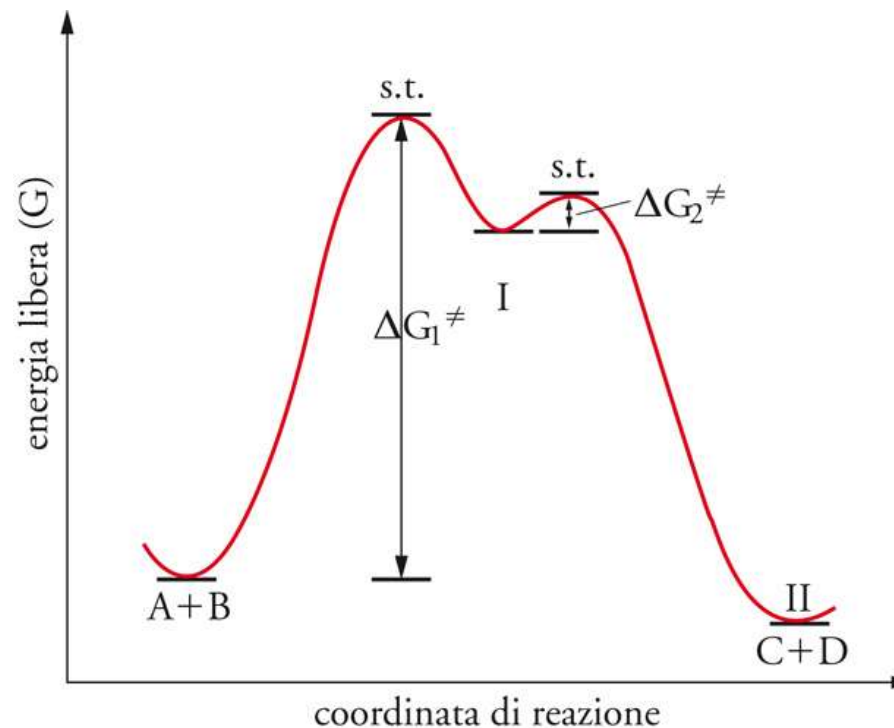
A differenza dell'ordine di reazione, che deve essere determinato sperimentalmente, la molecolarità è un concetto teorico relativo al meccanismo di reazione proposto.

La reazione in figura, ad esempio, è una reazione a due stadi:



I è detto **intermedio di reazione**.

In questo caso, la curva nel diagramma di reazione ha un altro minimo oltre ai reagenti e ai prodotti e questo minimo corrisponde all'intermedio di reazione.

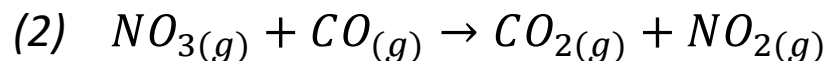
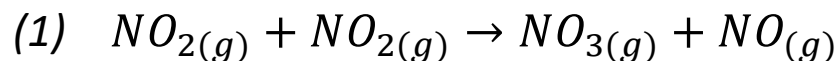


A differenza dello stadio di transizione, l'intermedio di reazione è un minimo della curva di energia e, in condizioni opportune, può essere isolato.

Ciascuno dei due stadi di questa reazione ha una diversa energia di attivazione. In particolare, in questo caso il primo stadio, quello che porta all'intermedio di reazione (I) ha un'elevata energia di attivazione (stadio lento). Invece il secondo stadio, che ha una piccola energia di attivazione, è uno stadio veloce.

Ad esempio: Per la reazione $CO_{(g)} + NO_{2(g)} \rightarrow CO_{2(g)} + NO_{(g)}$

a bassa temperatura viene proposto un meccanismo a due stadi



La somma di questi due stadi porta alla reazione iniziale.

Nel primo stadio viene prodotto NO_3 , che viene consumato nello stadio successivo. Questa molecola è un intermedio di reazione.

Il primo dei due stadi di questa reazione risulta essere lo stadio lento, che determina la velocità complessiva del processo. Il secondo stadio, invece, avviene velocemente.

La legge cinetica relativa al meccanismo proposto può essere scritta sulla base della moleolarità del primo stadio: $v = k[NO_2]^2$

Nota il meccanismo, è possibile ricavare la corrispondente espressione della velocità di reazione, che deve essere confrontata con quella sperimentale.

Sperimentalmente si verifica che il grafico di $\left(1/[NO_2]\right)$ contro il tempo è una retta, come previsto per una reazione di secondo ordine in NO_2 .

Catalizzatori

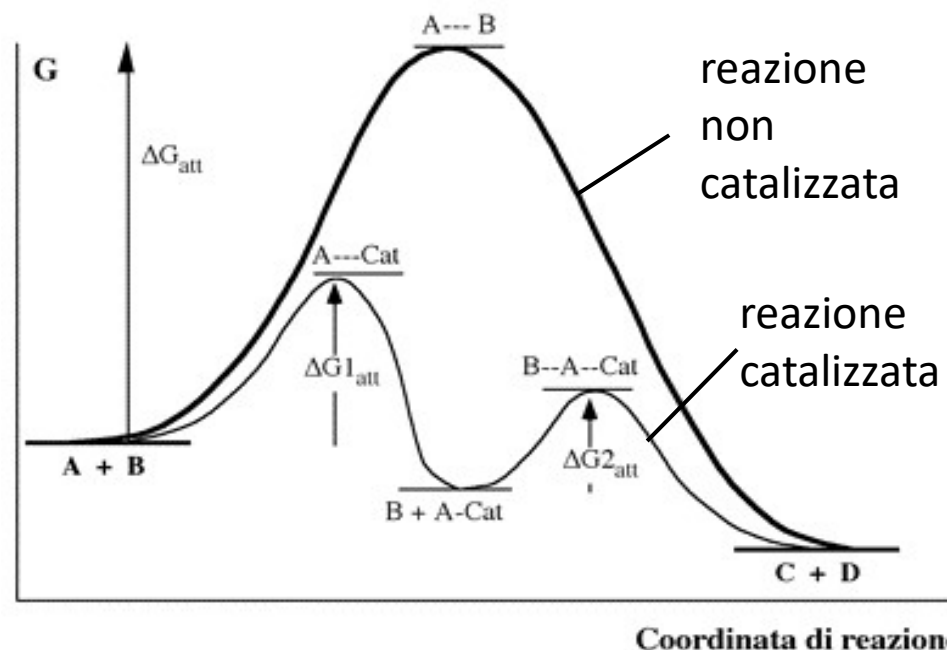
Un **catalizzatore** è una sostanza che aumenta la velocità della reazione senza subire essa stessa alcun cambiamento. Il catalizzatore si lega ai reagenti, favorisce la loro reazione, ma si ritrova invariato alla fine della reazione.

Dal punto di vista energetico, la reazione catalizzata segue un percorso diverso rispetto alla reazione non catalizzata.

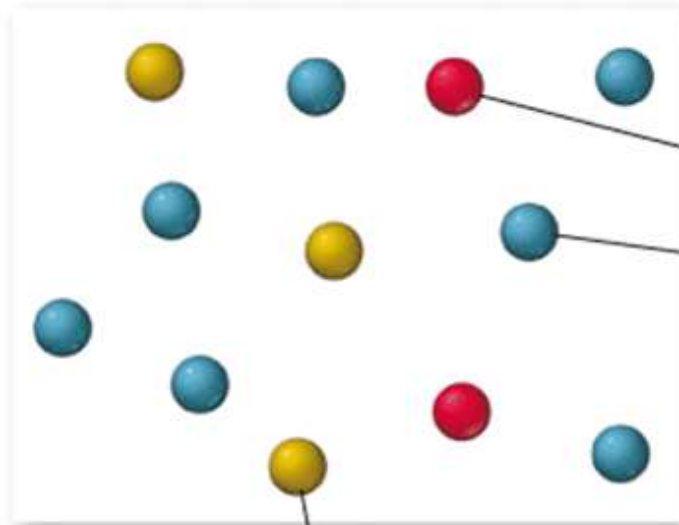
L'energia di attivazione è minore quando è presente un catalizzatore.

La presenza di un catalizzatore non modifica la posizione di un equilibrio di reazione.

Un catalizzatore è omogeneo quando si trova nella stessa fase della miscela di reazione; un catalizzatore eterogeneo si trova in una fase diversa da quella della miscela di reazione.

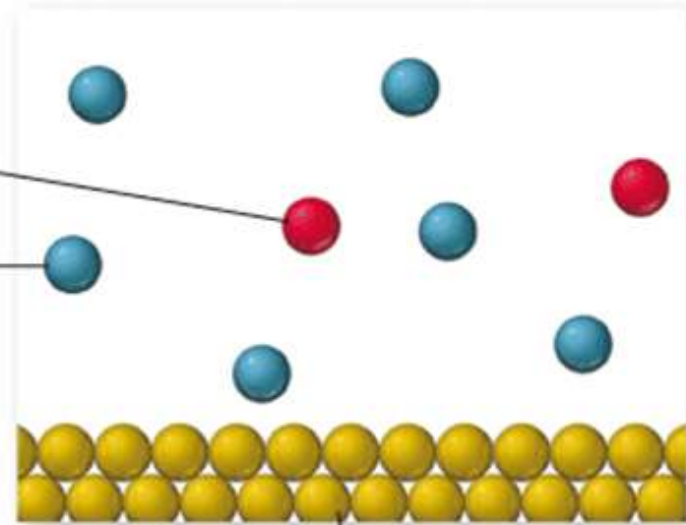


Catalisi omogenea



Catalizzatore nella
stessa fase dei reagenti

Catalisi eterogenea



Catalizzatore in una diversa
fase rispetto ai reagenti

Gli **enzimi** sono proteine che funzionano come catalizzatori per le reazioni biologiche. Ad esempio, in figura è rappresentato un enzima che permette la degradazione della parete dei batteri (lisozima) e che è presente anche nella saliva e nelle lacrime.

Gli enzimi possono essere molto specifici per un substrato: in questo caso solo il reagente corretto si lega al sito attivo dell'enzima (sito in cui avviene la catalisi), mentre molecole simili non sono in grado di legarsi.

