

Chimica Fisica: cinetica chimica

Emanuele Coccia

Definizione di velocità

$$v = \frac{|\Delta[J]|}{\Delta t}$$

v espressa in mol/(L s)

In termini infinitesimali

$$v = \frac{|d[J]|}{dt}$$

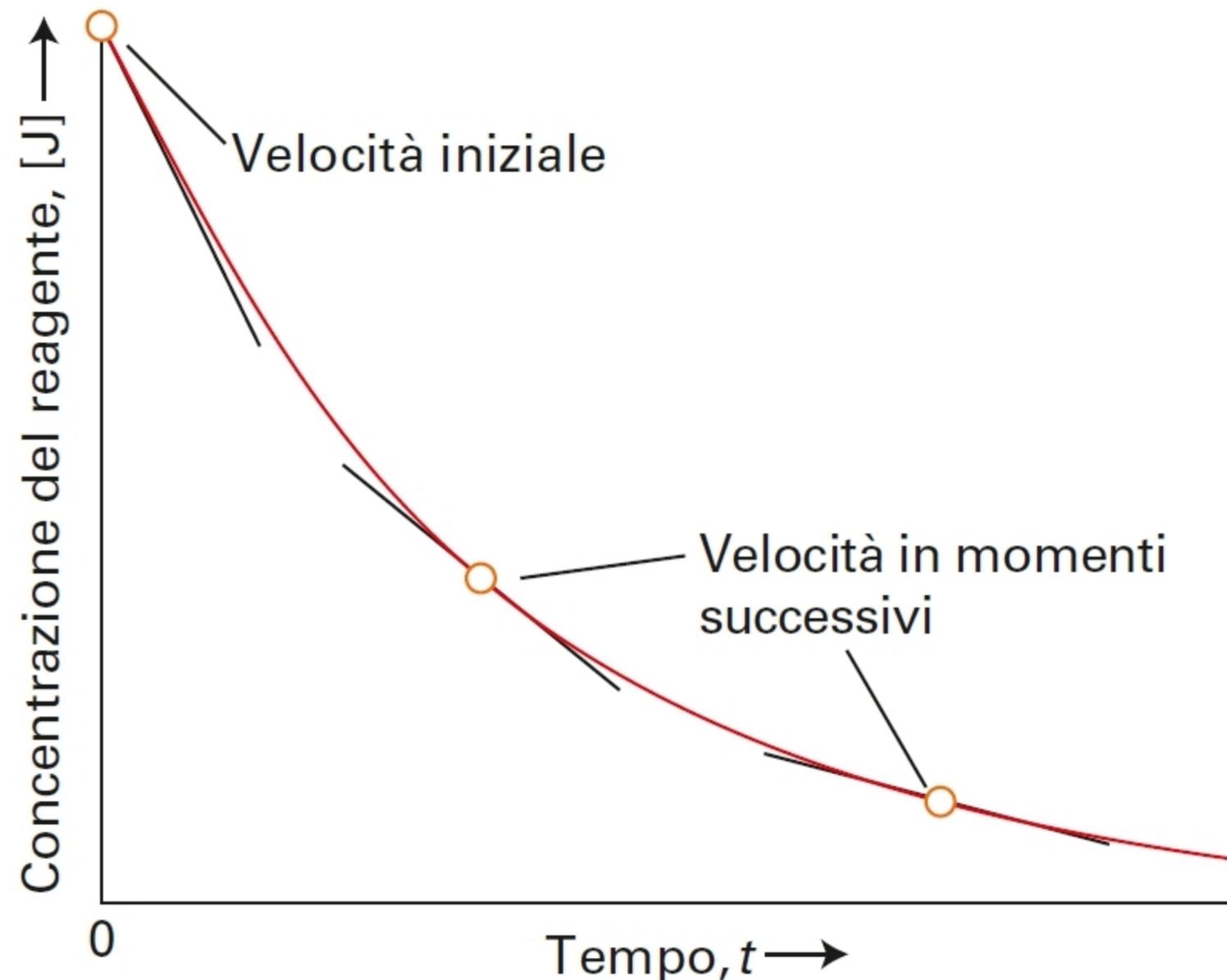


Figura 1 La velocità di una reazione chimica è la pendenza della tangente alla curva che rappresenta la variazione di concentrazione di una specie nel tempo. Questo grafico è una curva della concentrazione di un reagente, che viene consumato quando la reazione progredisce. La velocità di consumo diminuisce nel corso della reazione in quanto la concentrazione del reagente diminuisce.

Costante cinetica

Solitamente la velocità di reazione è proporzionale alla concentrazione di uno o più reagenti, elevata a qualche potenza semplice

$$v = k_v[A]^a[B]^b$$

$$v = k_v[A]^a$$

k_v è la costante cinetica

Tabella 6B.1

Dati cinetici per reazioni del primo ordine

Reazione	Fase	$\theta/^\circ\text{C}$	$k_v(\text{s}^{-1})$	$t_{1/2}$
$2 \text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow 4 \text{NO}_2 + \text{O}_2$	g	25	$3,38 \times 10^{-5}$	5,70 h
$2 \text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow 4 \text{NO}_2 + \text{O}_2$	$\text{Br}_2(\text{l})$	25	$4,27 \times 10^{-5}$	4,51 h
$\text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow 2 \text{CH}_3$	g	700	$5,46 \times 10^{-4}$	21,2 min
Ciclopropano \rightarrow propene	g	500	$6,17 \times 10^{-4}$	18,7 min

Costante cinetica

Tabella 6B.2

Dati cinetici per reazioni del secondo ordine

Reazione	Fase	$\theta/^\circ\text{C}$	$k_v(\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1})$
$2 \text{NOBr} \rightarrow 2 \text{NO} + \text{Br}_2$	g	10	0,80
$2 \text{NO}_2 \rightarrow 2 \text{NO} + \text{O}_2$	g	300	0,54
$\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightarrow 2 \text{HI}$	g	400	$2,42 \times 10^{-2}$
$\text{D}_2 + \text{HCl} \rightarrow \text{DH} + \text{DCl}$	g	600	0,141
$2 \text{I} \rightarrow \text{I}_2$	g	23	7×10^9
	esano	50	$1,8 \times 10^{10}$
$\text{CH}_3\text{Cl} + \text{CH}_3\text{O}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{OCH}_3 + \text{Cl}^-$	$\text{CH}_3\text{OH}(\text{l})$	20	$2,29 \times 10^{-6}$
$\text{CH}_3\text{Br} + \text{CH}_3\text{O}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{OCH}_3 + \text{Br}^-$	$\text{CH}_3\text{OH}(\text{l})$	20	$9,23 \times 10^{-6}$
$\text{H}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	acqua	25	$1,5 \times 10^{11}$

Ordine di reazione

Data $v = k_v[A]^a[B]^b[C]^c \dots$ l'ordine di reazione e' la somma degli esponenti, $a + b + c \dots$

$v = k_v[A]$ reazione di primo ordine

$v = k_v[A][B]$ reazione di primo ordine in A e di primo ordine in B, complessivamente di secondo ordine

$v = k_v[A]^2$ reazione di secondo ordine

$v = k_v[A]^{1/2}[B]$ reazione di ordine 1/2 in A e di primo ordine in B, complessivamente di ordine 3/2

Reazioni senza un ordine complessivo

$$v = \frac{k_a[H_2][Br_2]^{1/2}}{[Br_2] + k_b[HBr]} \quad v = \frac{k_v[E][S]}{[S] + K_M}$$

Legge cinetica

La legge cinetica e' determinata sperimentalmente: metodo dell'isolamento (1) e metodo delle velocità iniziali (2)

(1) tutti i reagenti, tranne uno, in eccesso

$$\begin{aligned}v = k_v[A][B]^2 \Rightarrow & \text{ B in eccesso } ([B] = [B]_0 \text{ costante}) \Rightarrow v = k_{v,eff}[A] \quad k_{v,eff} = k_v[B]_0^2 \\ & \Rightarrow \text{ A in eccesso } ([A] = [A]_0 \text{ costante}) \Rightarrow v = k_{v,eff}[B]^2 \quad k_{v,eff} = k_v[A]_0\end{aligned}$$

(2) misurare la velocità iniziale, cambiando la concentrazione dei reagenti

Esempio: se, raddoppiando [A], la velocità raddoppia $\Rightarrow v = k_v[A]$

Legge cinetica integrata

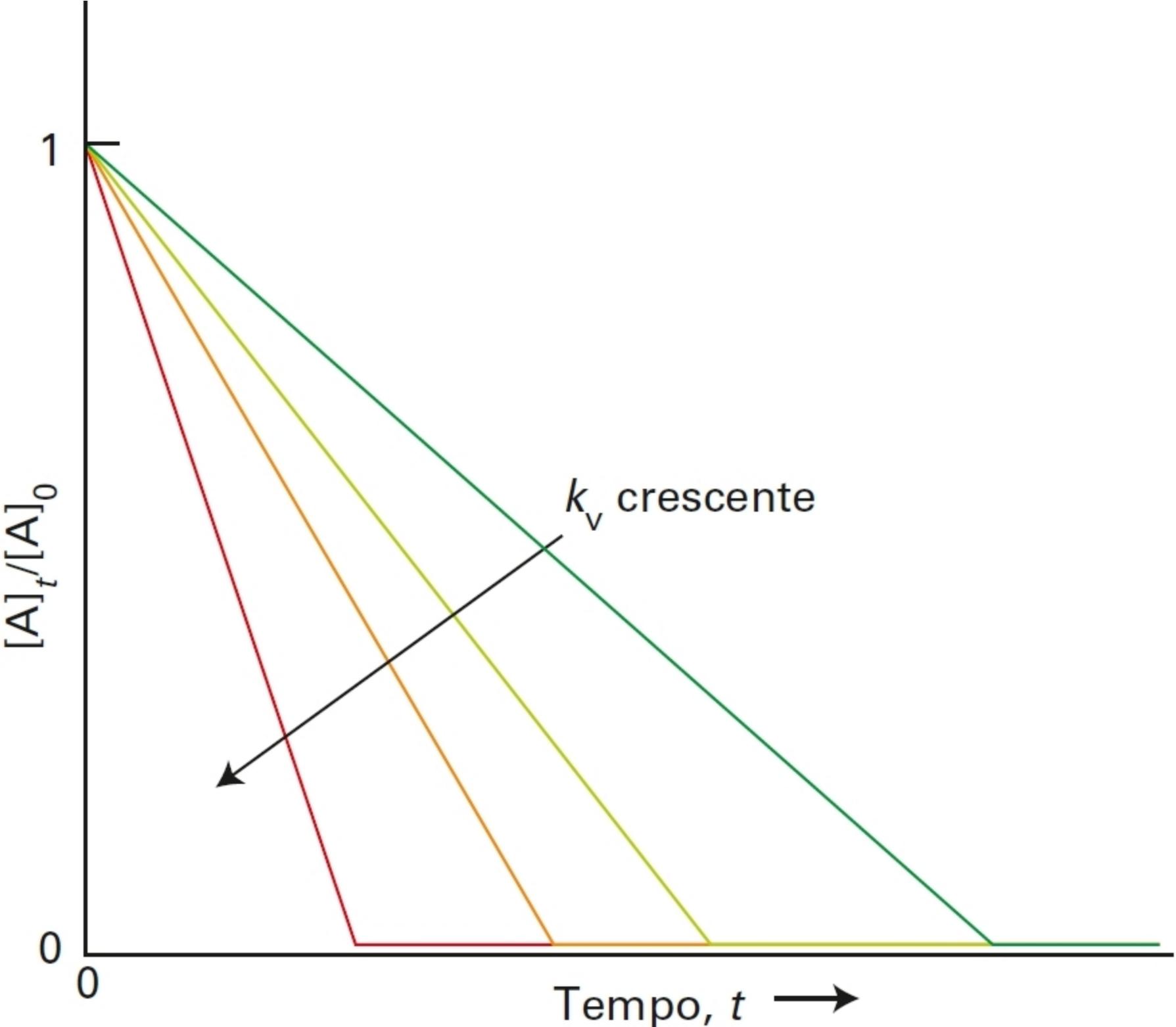
Concentrazione di una specie in funzione del tempo

Ordine zero



$$v = k_v$$

$$[A]_t = [A]_0 - k_v t$$



Legge cinetica integrata

Primo ordine in A



$$[A]_t = [A]_0 \exp[-k_v t]$$

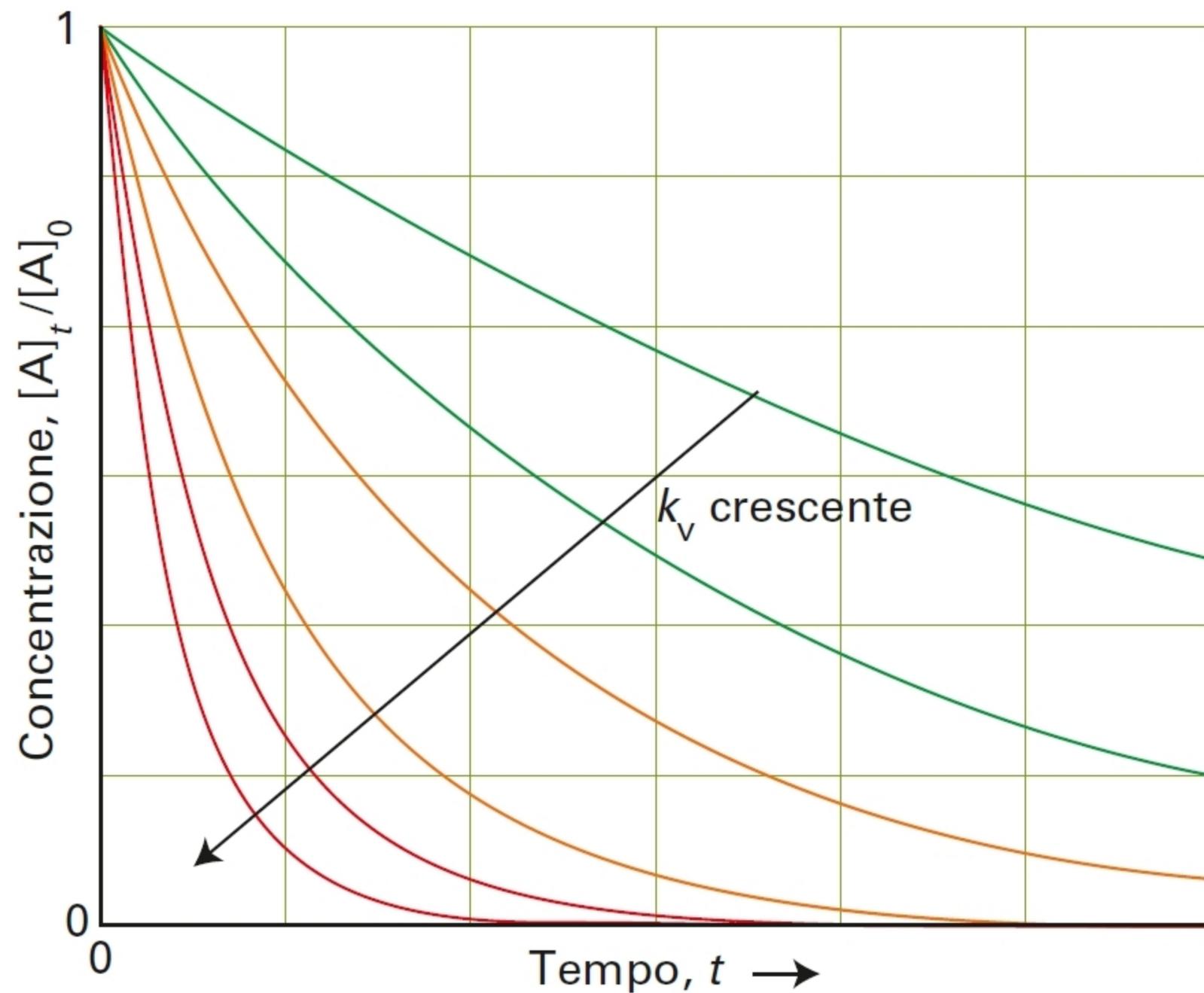
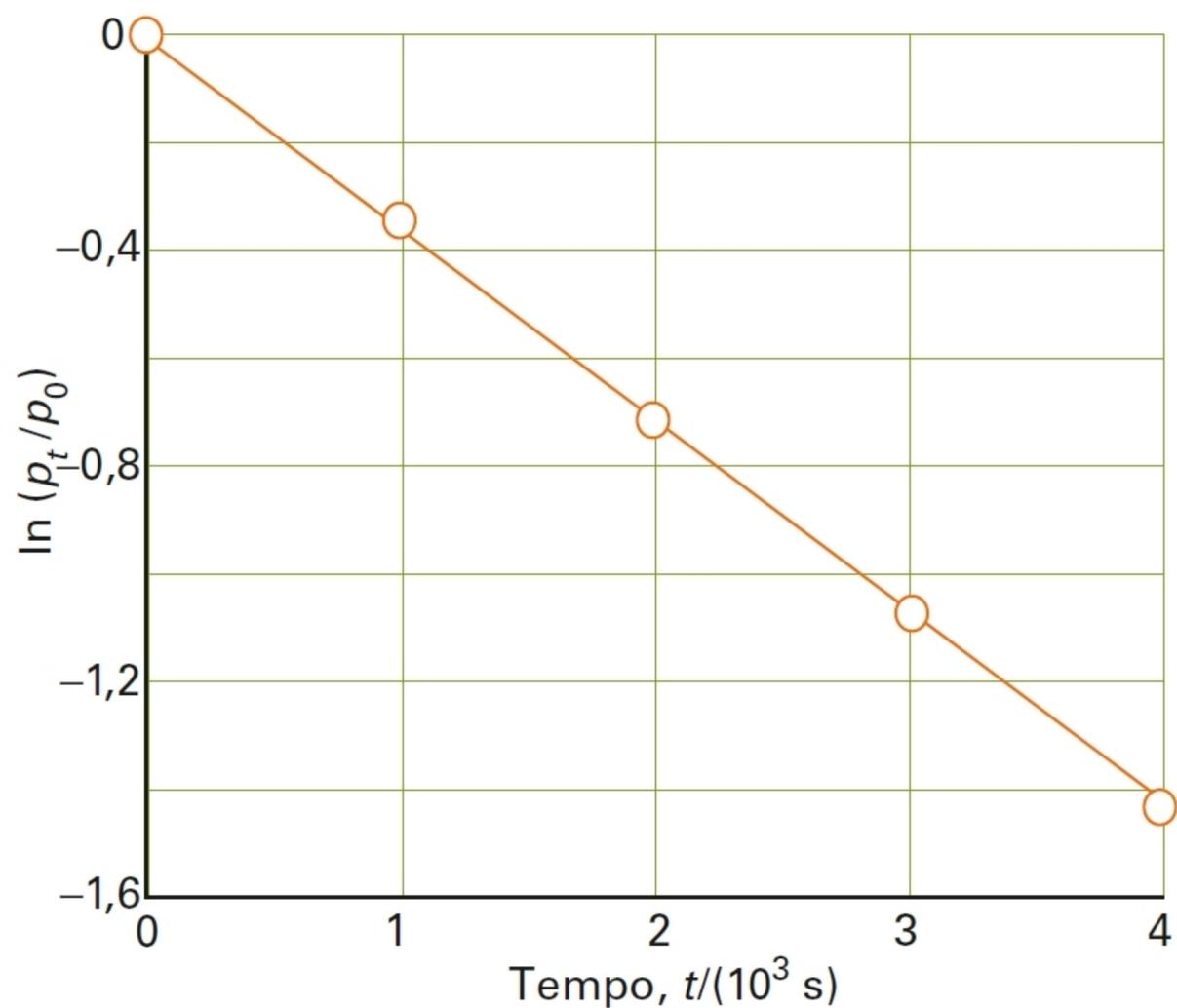


Figura 2 Il decadimento esponenziale del reagente in una reazione del primo ordine. Maggiore è la costante cinetica, più rapido è il decadimento.

Legge cinetica integrata

Secondo ordine in A



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

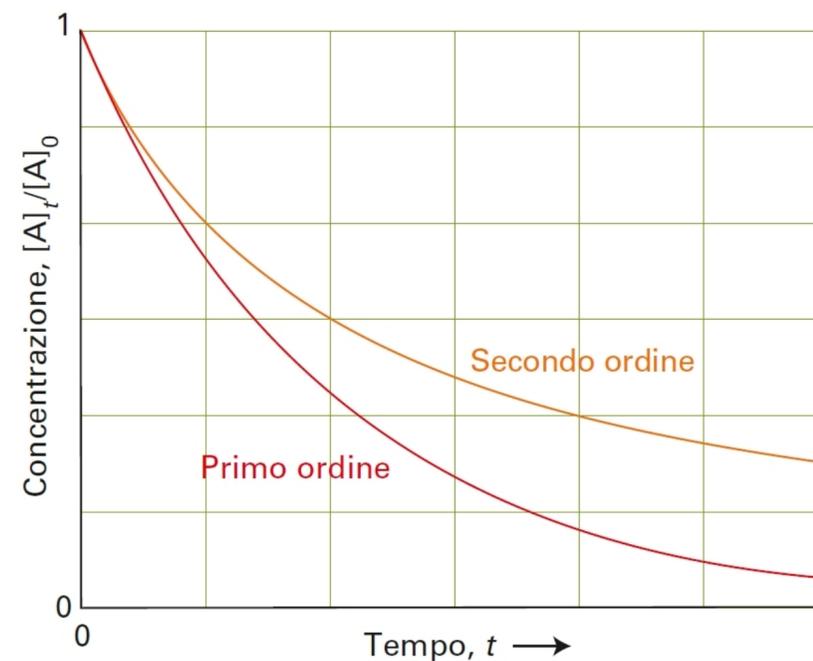
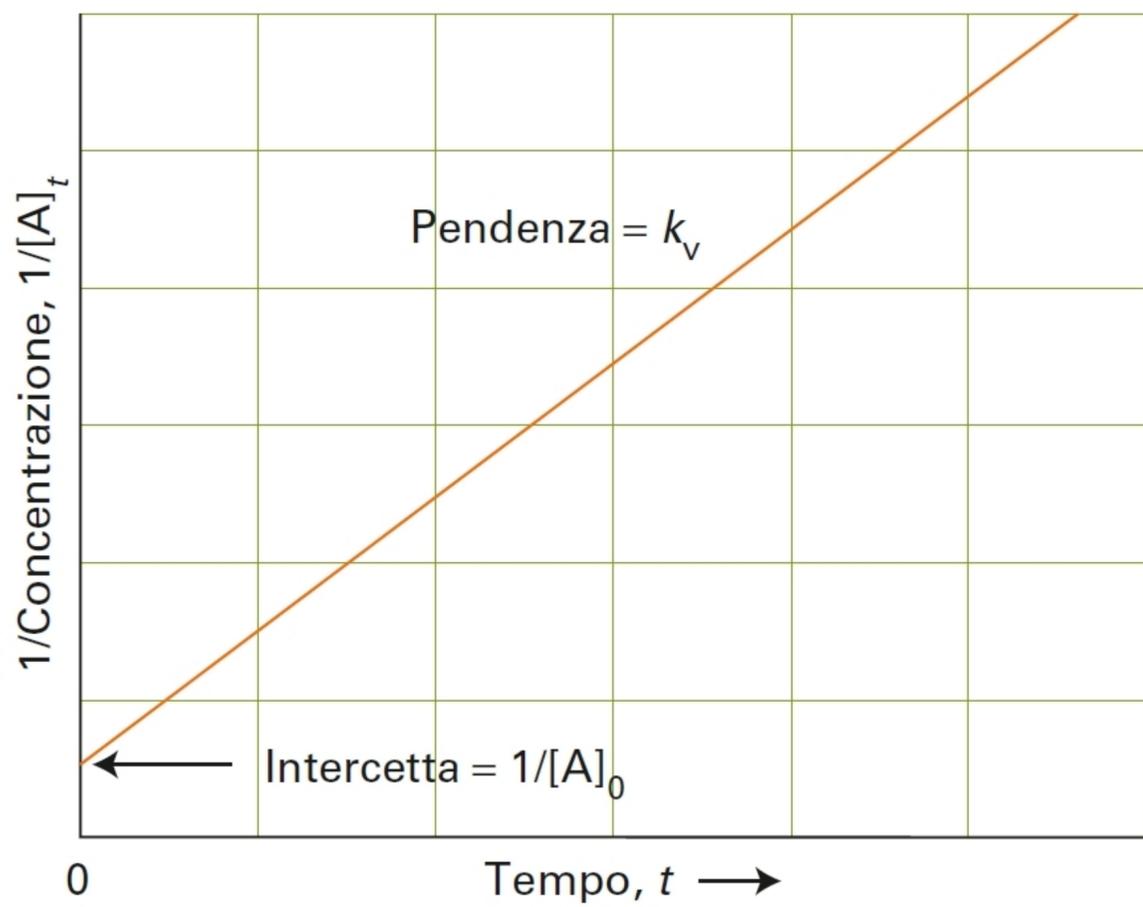
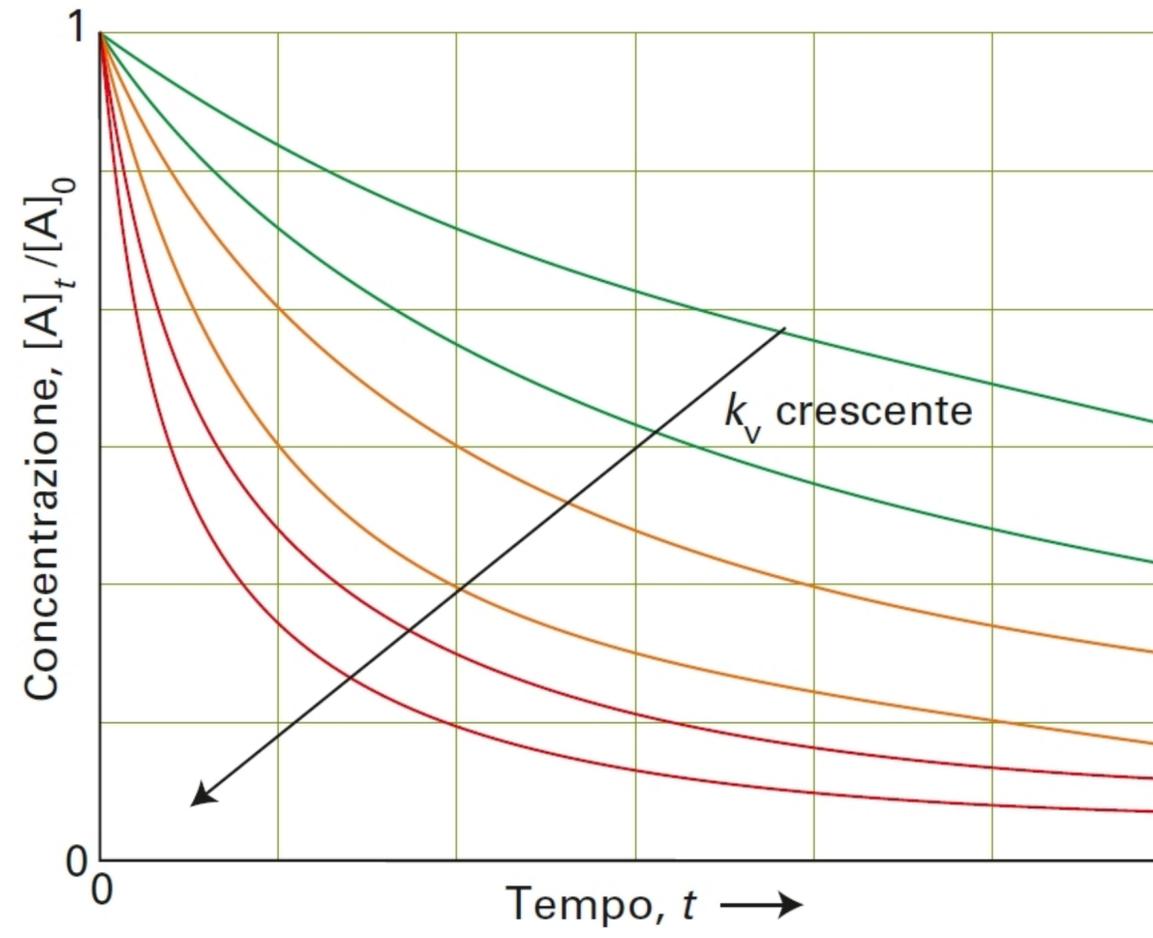


Figura 6 Sebbene il decadimento iniziale di una reazione del secondo ordine possa essere rapido, in seguito, la concentrazione tende a zero più lentamente che in una reazione del primo ordine, con la stessa velocità iniziale.

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



Legge cinetica integrata

Secondo ordine in A+B



$$[A]_t = \frac{([A]_0 - [B]_0)[A]_0}{[A]_0 - [B]_0 \exp[-([A]_0 - [B]_0)k_v t]}$$

$$[B]_t = \frac{([B]_0 - [A]_0)[B]_0}{[B]_0 - [A]_0 \exp[-([B]_0 - [A]_0)k_v t]}$$

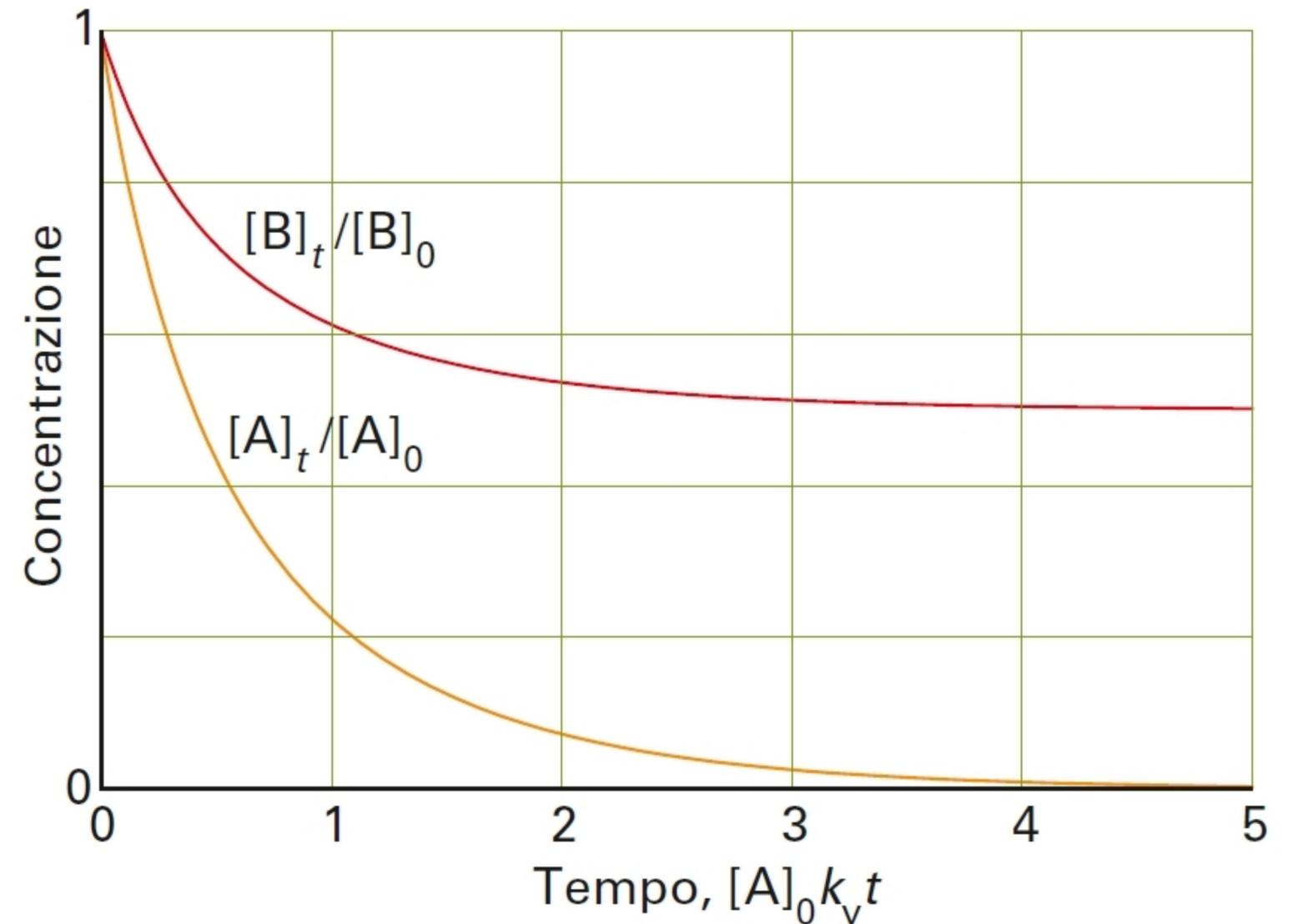


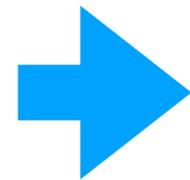
Figura 7 Le concentrazioni di A e B in una reazione del secondo ordine, di forma $A + B \rightarrow \text{prodotti}$, ricavate dall'Equazione 4a con $[B]_0/[A]_0 = 2$.

Tempo di dimezzamento

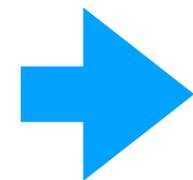
Tempo necessario affinché la concentrazione di un reagente diminuisca alla metà' del suo valore iniziale

$$[A]_t = \frac{1}{2}[A]_0 \quad t \equiv t_{1/2}$$

Per una reazione del primo ordine $[A]_t = [A]_0 \exp[-k_v t]$ o $\ln \frac{[A]_t}{[A]_0} = -k_v t$



$$k_v t_{1/2} = \ln \frac{1/2[A]_0}{[A]_0} = \ln 2$$



$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_v}$$

Per una reazione del secondo ordine $t_{1/2} = \frac{1}{k_v[A]_0}$

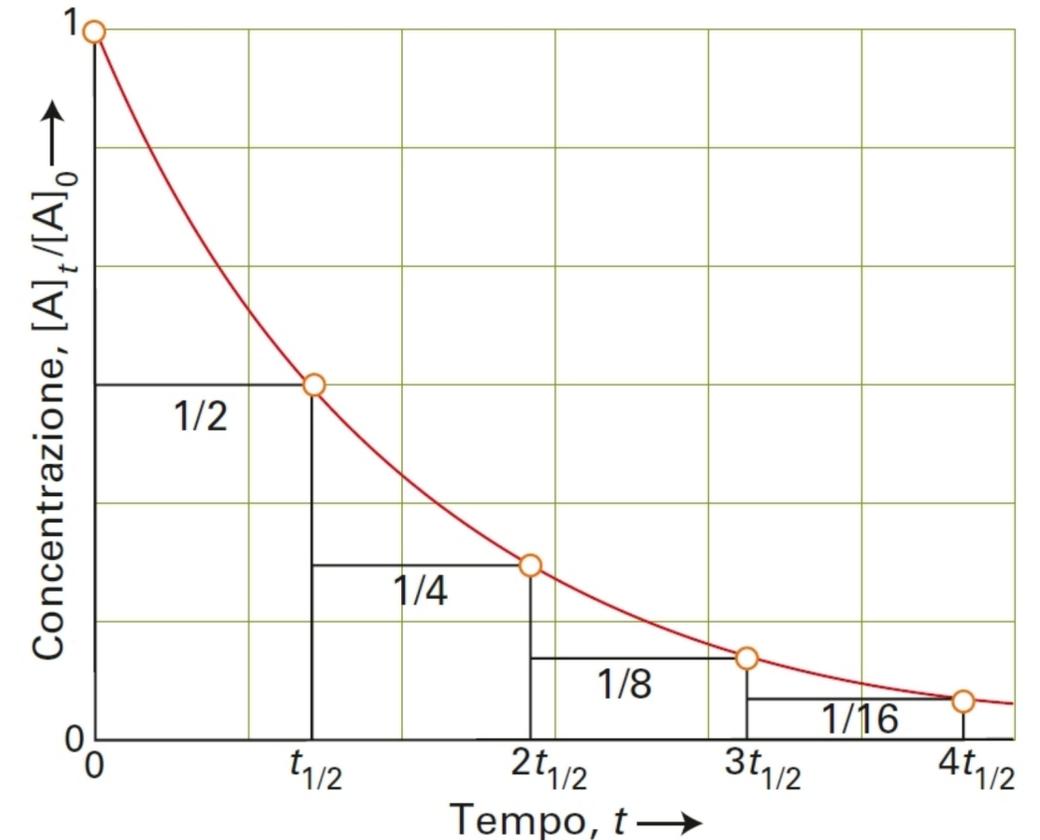


Figura 9 In ogni periodo di durata $t_{1/2}$, la concentrazione di un reagente, in una reazione del primo ordine, decade a metà del suo valore all'inizio di quel dato periodo. Dopo che sono trascorsi n di questi periodi, la concentrazione del reagente è $(\frac{1}{2})^n$ la sua concentrazione iniziale.

Dipendenza dalla temperatura di ν

Equazione di Arrhenius

$$\ln k_\nu = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad k_\nu = A \exp\left[-\frac{E_a}{RT}\right]$$

A fattore di frequenza

E_a energia di attivazione

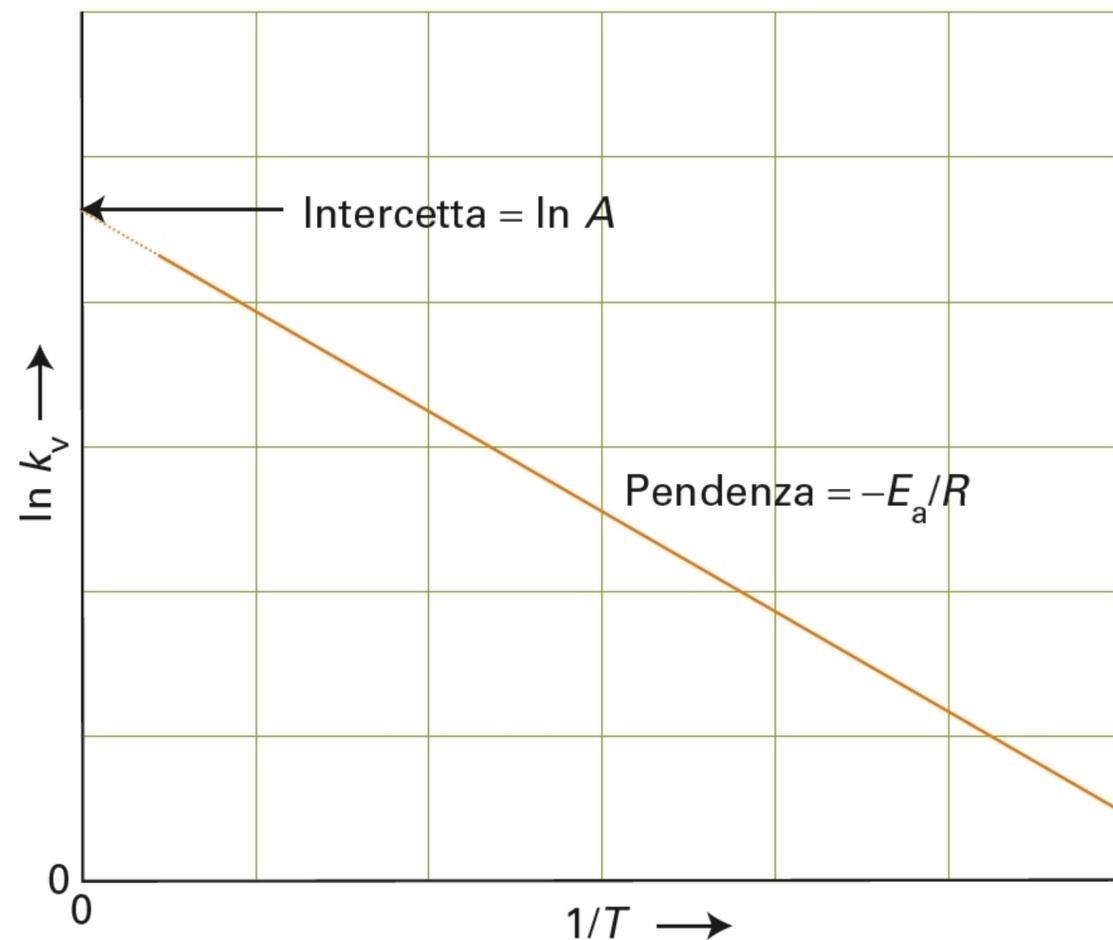


Figura 1 La forma generale di un diagramma di Arrhenius di $\ln k_\nu$ in funzione di $1/T$. La pendenza è pari a $-E_a/R$ e l'intercetta quando $1/T = 0$ è uguale a $\ln A$.

Tabella 6D.1

Parametri di Arrhenius

Reazioni del primo ordine	A/s^{-1}	$E_a/kJ\ mol^{-1}$
Ciclopropene \rightarrow propano	$1,58 \times 10^{15}$	272
$CH_3NC \rightarrow CH_3CN$	$3,98 \times 10^{13}$	160
<i>cis</i> -CHD=CHD \rightarrow <i>trans</i> -CHD=CHD	$3,16 \times 10^{12}$	256
Ciclobutano \rightarrow 2 C_2H_4	$3,98 \times 10^{15}$	261
$2\ N_2O_5 \rightarrow 4\ NO_2 + O_2$	$4,94 \times 10^{13}$	103
$N_2O \rightarrow N_2 + O$	$7,94 \times 10^{11}$	250
Reazioni del secondo ordine, fase gassosa	$A/(dm^3\ mol^{-1}\ s^{-1})$	$E_a/(kJ\ mol^{-1})$
$O + N_2 \rightarrow NO + N$	1×10^{11}	315
$OH + H_2 \rightarrow H_2O + H$	8×10^{10}	42
$Cl + H_2 \rightarrow HCl + H$	8×10^{10}	23
$CH_3 + CH_3 \rightarrow C_2H_6$	2×10^{10}	0
$NO + Cl_2 \rightarrow NOCl + Cl$	4×10^9	85
Reazioni del secondo ordine, soluzione	$A/(dm^3\ mol^{-1}\ s^{-1})$	$E_a/(kJ\ mol^{-1})$
$NaC_2H_5O + CH_3I$ in etanolo	$2,42 \times 10^{11}$	81,6
$C_2H_5Br + OH^-$ in acqua	$4,30 \times 10^{11}$	89,5
$CH_3I + S_2O_3^{2-}$ in acqua	$2,19 \times 10^{12}$	78,7
Saccarosio + H_2O in acqua acidificata	$1,50 \times 10^{15}$	107,9

Dipendenza dalla temperatura di ν

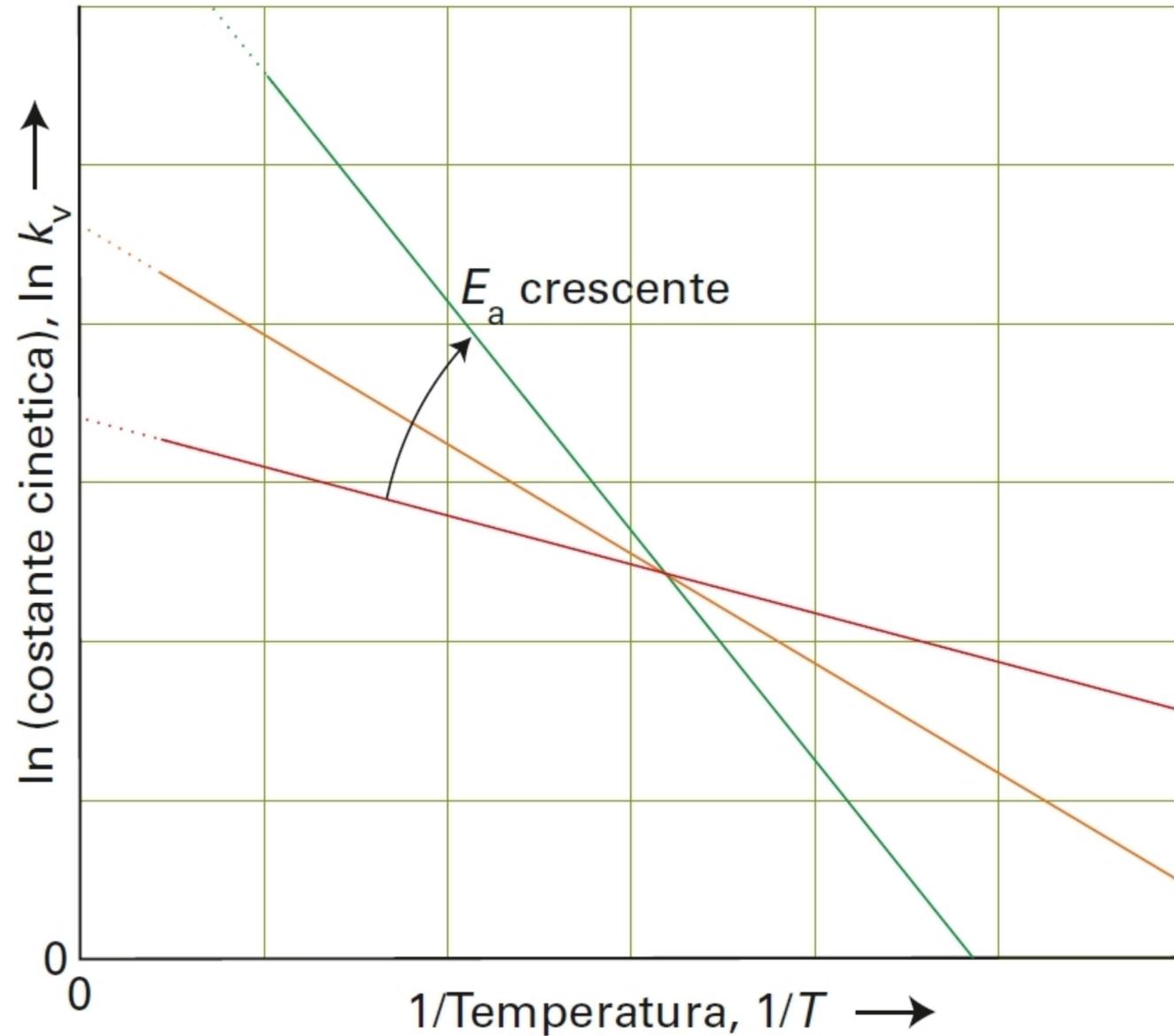
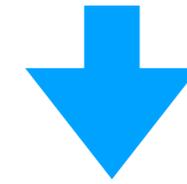


Figura 2 Questi tre diagrammi di Arrhenius corrispondono a tre diverse energie di attivazione. Si noti che la curva corrispondente all'energia di attivazione massima indica che la costante cinetica di tale reazione è più sensibile alla temperatura.

$$\ln k_{v,1} = \ln A - \frac{E_a}{RT_1}$$

$$\ln k_{v,2} = \ln A - \frac{E_a}{RT_2}$$



$$\ln \frac{k_{v,2}}{k_{v,1}} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

Teoria degli urti

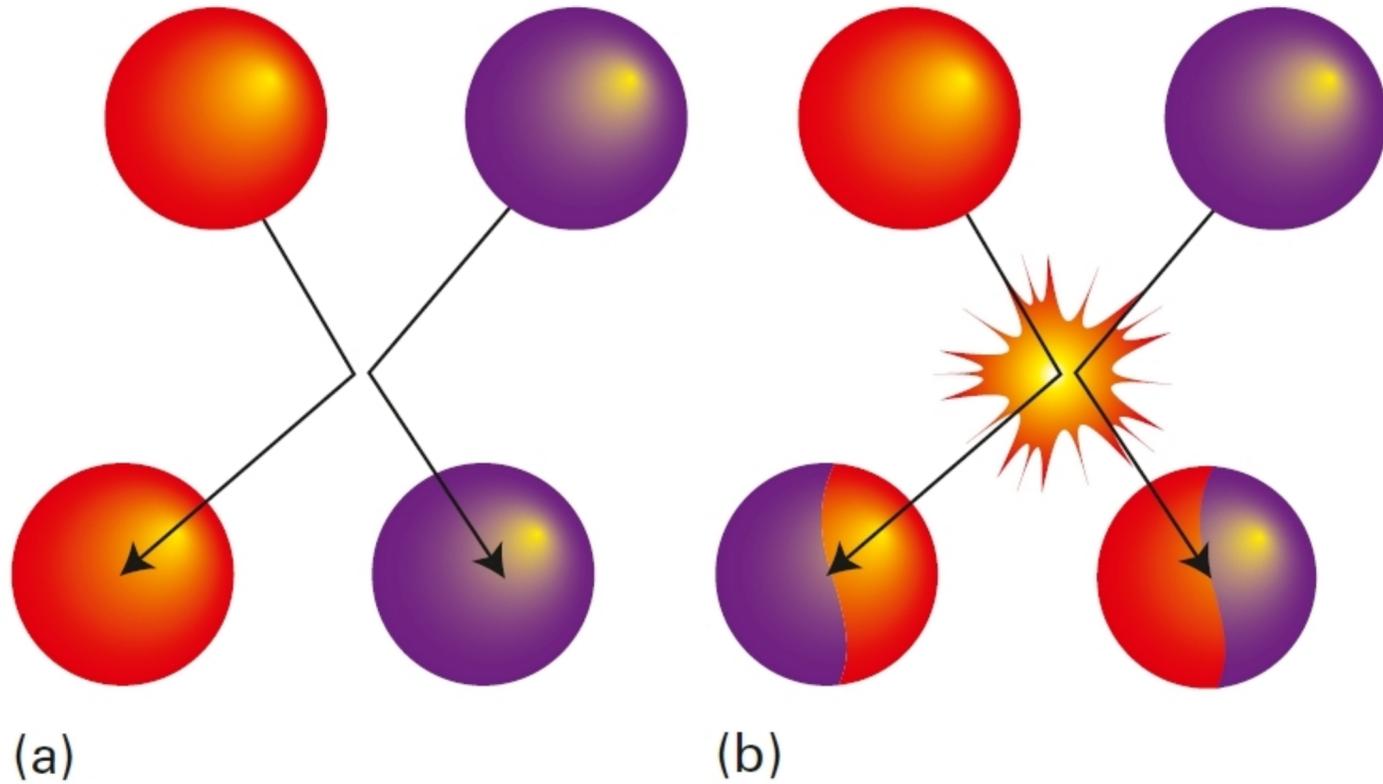


Figura 4 Nella teoria degli urti delle reazioni chimiche in fase gassosa la reazione si verifica quando due molecole si urtano, ma solo se l'urto è sufficientemente vigoroso. (a) Un urto non sufficientemente vigoroso: le molecole reagenti si urtano ma rimangono inalterate. (b) Un urto sufficientemente vigoroso comporta la reazione.

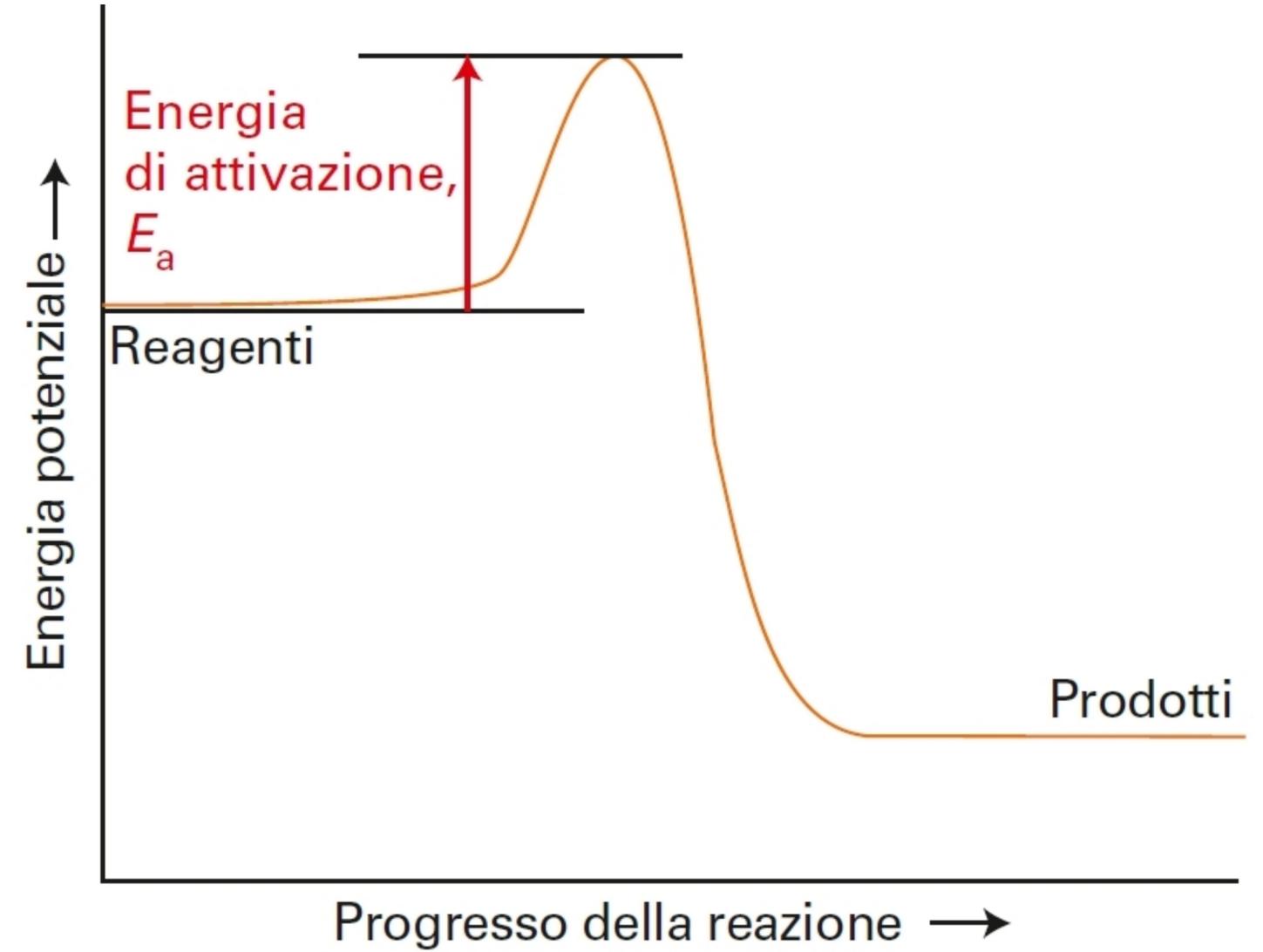


Figura 5 Un profilo di reazione. Il grafico descrive schematicamente l'energia potenziale di due specie che si avvicinano, si urtano e poi si formano i prodotti. L'energia di attivazione è l'altezza della barriera al di sopra dell'energia potenziale dei reagenti.

Teoria degli urti

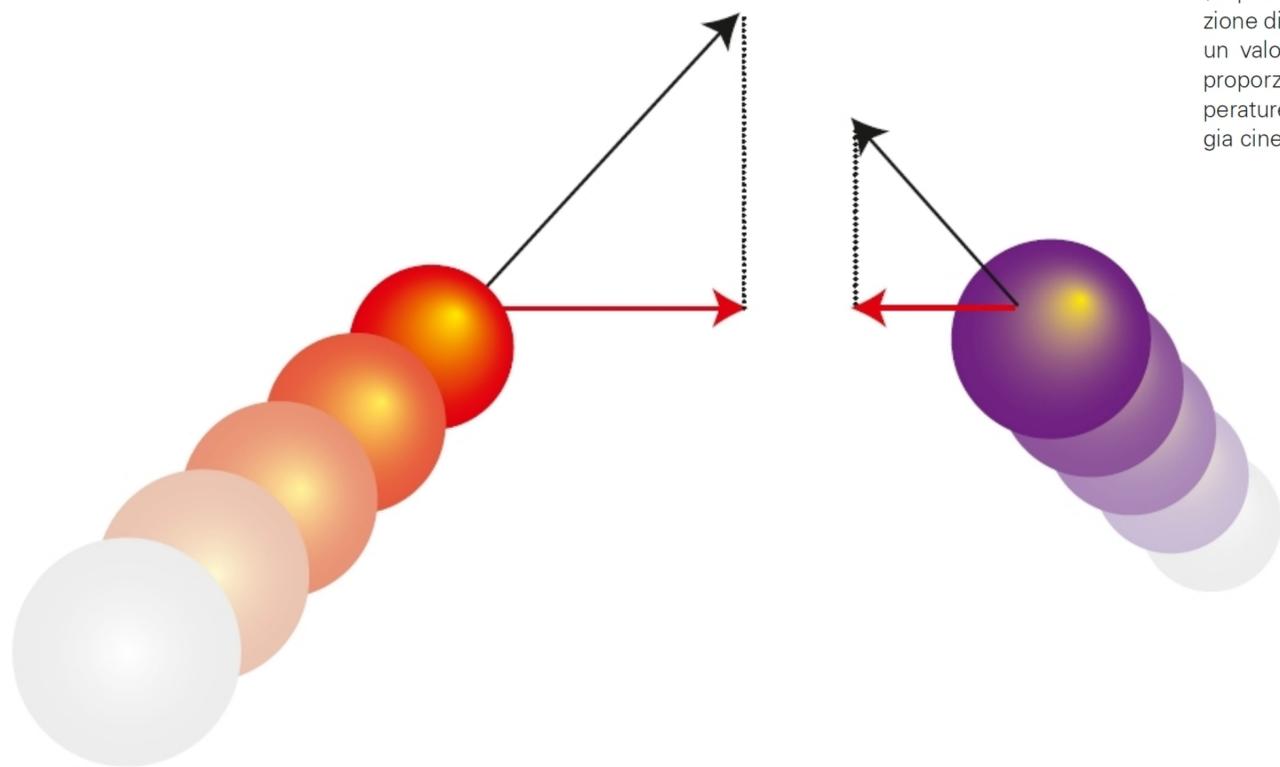


Figura 6 Il criterio che determina se un urto avrà successo è che le due specie reagenti dovrebbero urtarsi con un'energia cinetica, lungo la loro direzione di avvicinamento, che superi un certo valore minimo, E_a , caratteristico della reazione. Le due molecole potrebbero anche avere componenti della velocità (e un'energia cinetica associata) in altre direzioni; ma solo l'energia associata alla direzione di avvicinamento può essere impiegata nel superamento dell'energia di attivazione.

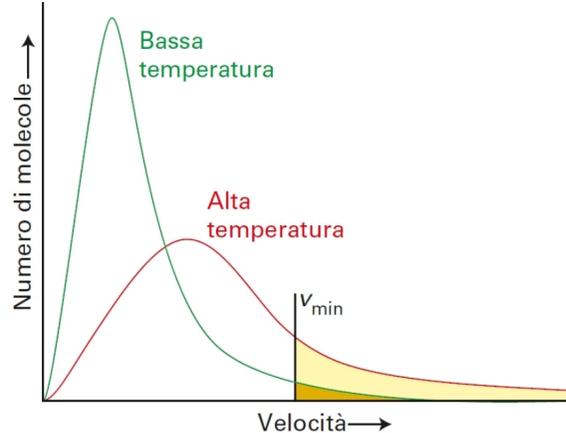


Figura 7 Secondo la distribuzione delle velocità di Maxwell (Capitolo 1B), quando la temperatura aumenta, anche la frazione di molecole in fase gassosa con una velocità che supera un valore minimo v_{\min} aumenta. Poiché l'energia cinetica è proporzionale al quadrato della velocità, ne risulta che, a temperature maggiori, più molecole possono urtare con un'energia cinetica minima pari a E_a (l'energia di attivazione).

$$A = \sigma \left(\frac{8kT}{\pi\mu} \right)^{1/2} N_A \quad \sigma \text{ sezione d'urto}$$

$$\mu = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B}$$

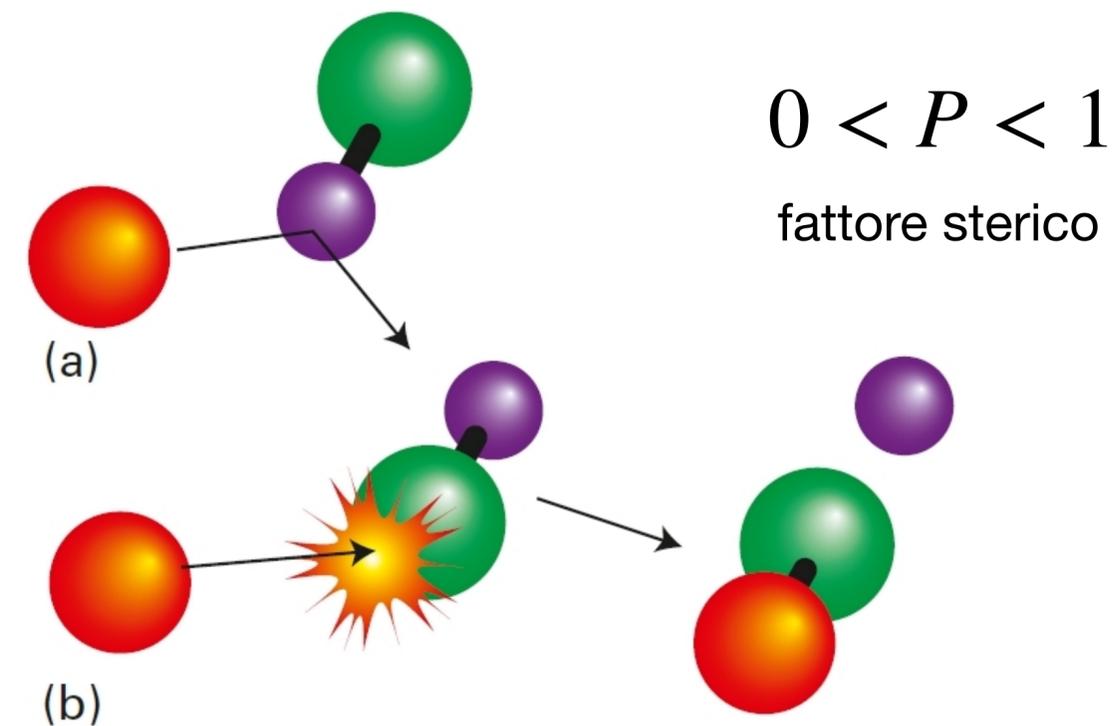


Figura 8 L'energia non è l'unico criterio di un incontro reattivo riuscito, poiché anche l'orientazione relativa può svolgere un ruolo. (a) In questo urto, i reagenti si avvicinano in un'orientazione relativa inappropriata e, anche se la loro energia è sufficiente, non si verifica alcuna reazione. (b) In questo urto, sia l'energia sia l'orientazione sono appropriati affinché la reazione avvenga.

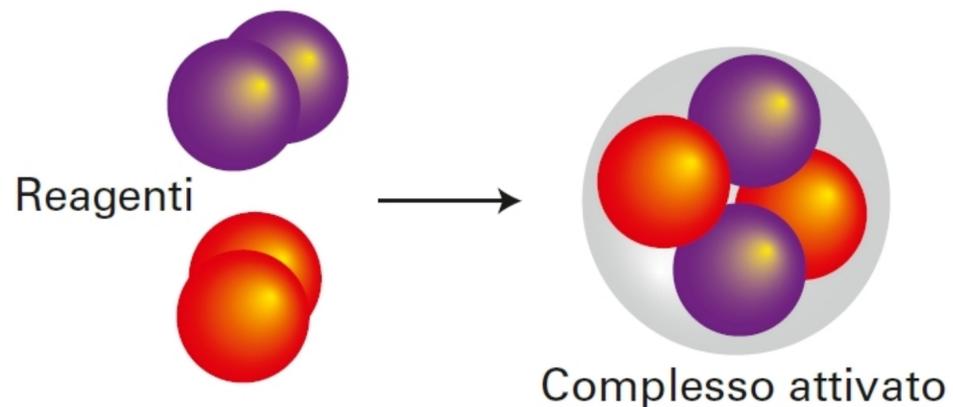
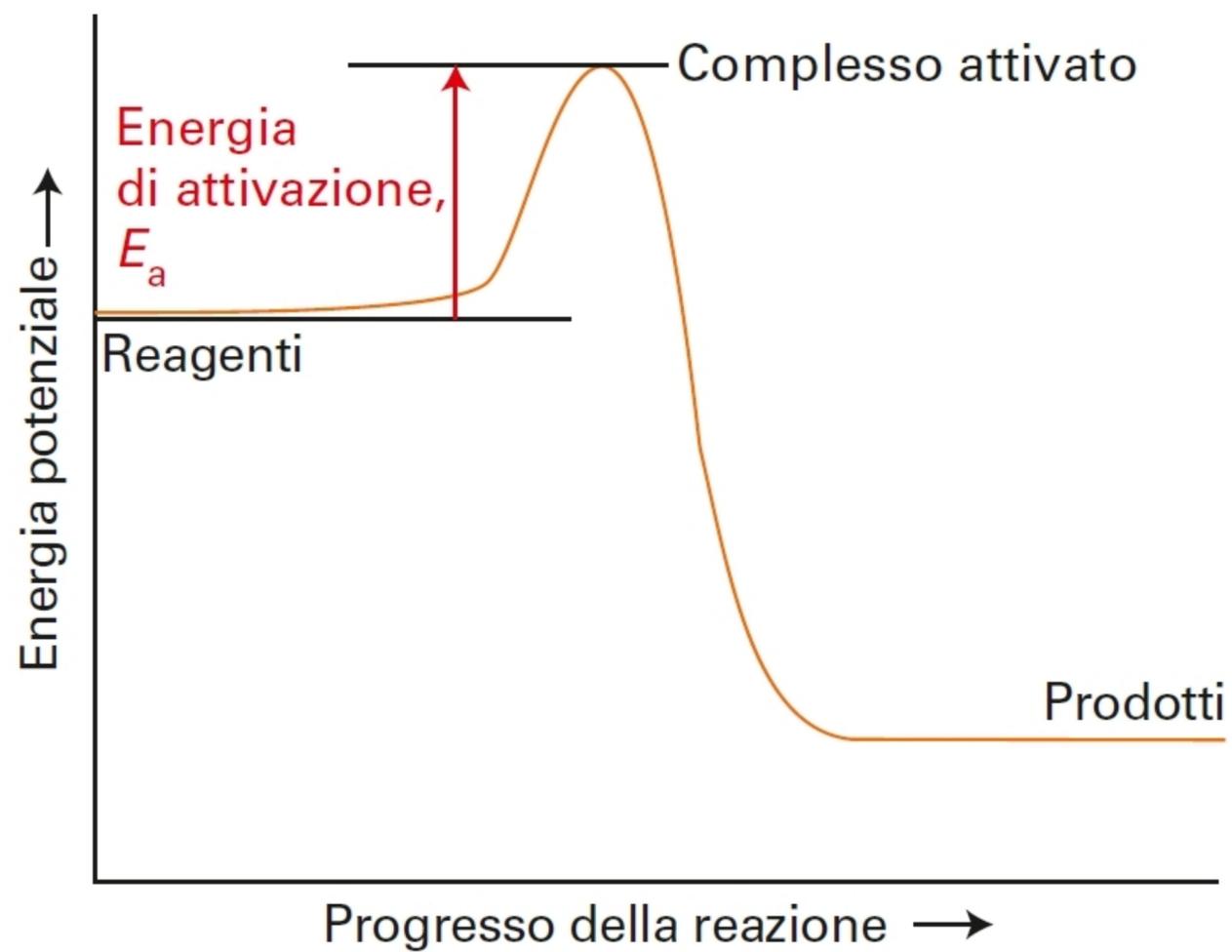


Figura 10 Il complesso attivato è qui rappresentato da un gruppo di atomi poco legati, che possono subire una riorganizzazione in prodotti. In una reazione reale, solo alcuni atomi, quelli del sito effettivo di reazione, potrebbero avere legami significativamente allentati nel complesso; il legame degli altri rimane quasi invariato.



$$A + B \rightleftharpoons C^\ddagger \quad K^\ddagger = \frac{[C^\ddagger]c^0}{[A][B]} \quad [C^\ddagger] = \frac{K^\ddagger}{c^0}[A][B]$$

$$\text{velocita' di reazione} = \frac{kT}{h}[C^\ddagger] = \frac{kT}{h} \frac{K^\ddagger}{c^0}[A][B]$$



equazione di Eyring

$$k_v = \frac{kT}{h} \times \frac{K^\ddagger}{c^0}$$

$$\Delta G^\ddagger = -RT \ln K^\ddagger$$

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger$$



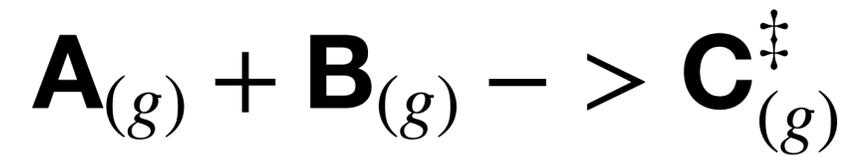
$$k_v = \frac{kT}{hc^0} \exp[\Delta S^\ddagger/R] \exp[-\Delta H^\ddagger/RT]$$

In fase gassosa: $\Delta H^\ddagger = E_a - RT$

$$\Delta_r H = \Delta_r U + \Delta \nu_{gas} RT$$

$$\Delta \nu_{gas} = -1$$

$$\Delta U^\ddagger \sim E_a$$



In soluzione: $\Delta H^\ddagger = E_a$

$$\Delta \nu_{gas} = 0$$

$$\Delta U^\ddagger \sim E_a$$

Meccanismi di reazione

Un meccanismo di reazione e' costituito da una sequenza di stadi (reazioni elementari)

molecolarita' di una reazione elementare: numero di atomi/molecole che interagiscono per reagire

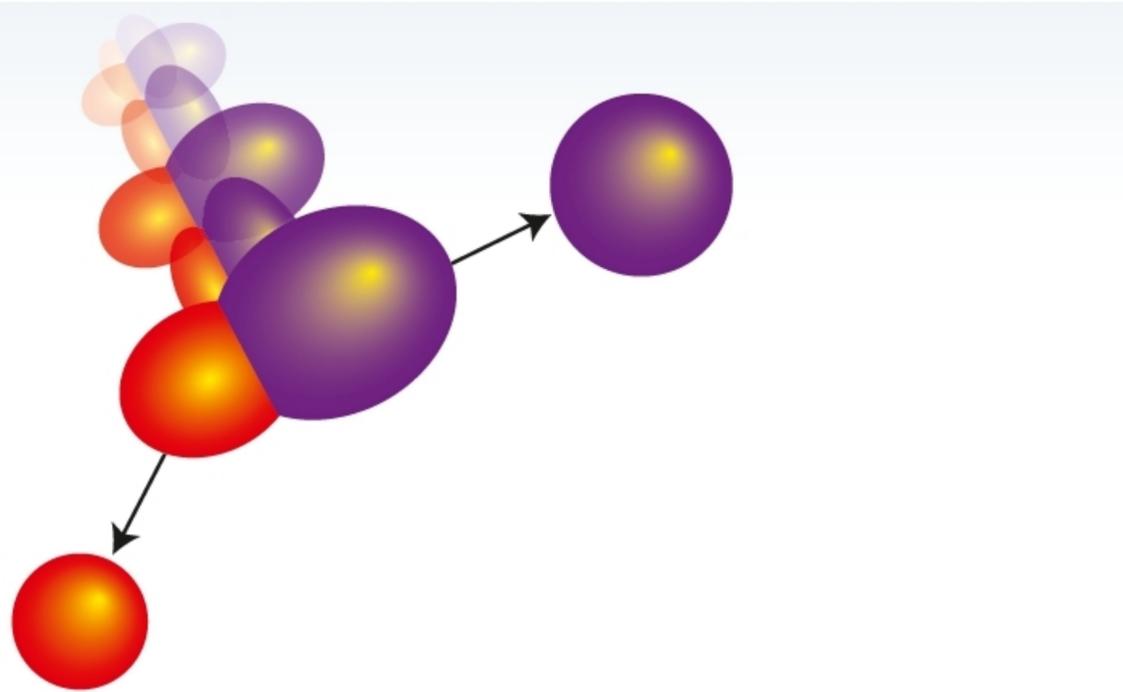


Figura 1 In una reazione elementare unimolecolare, una specie energeticamente eccitata si decompone nei prodotti: semplicemente si frantuma.

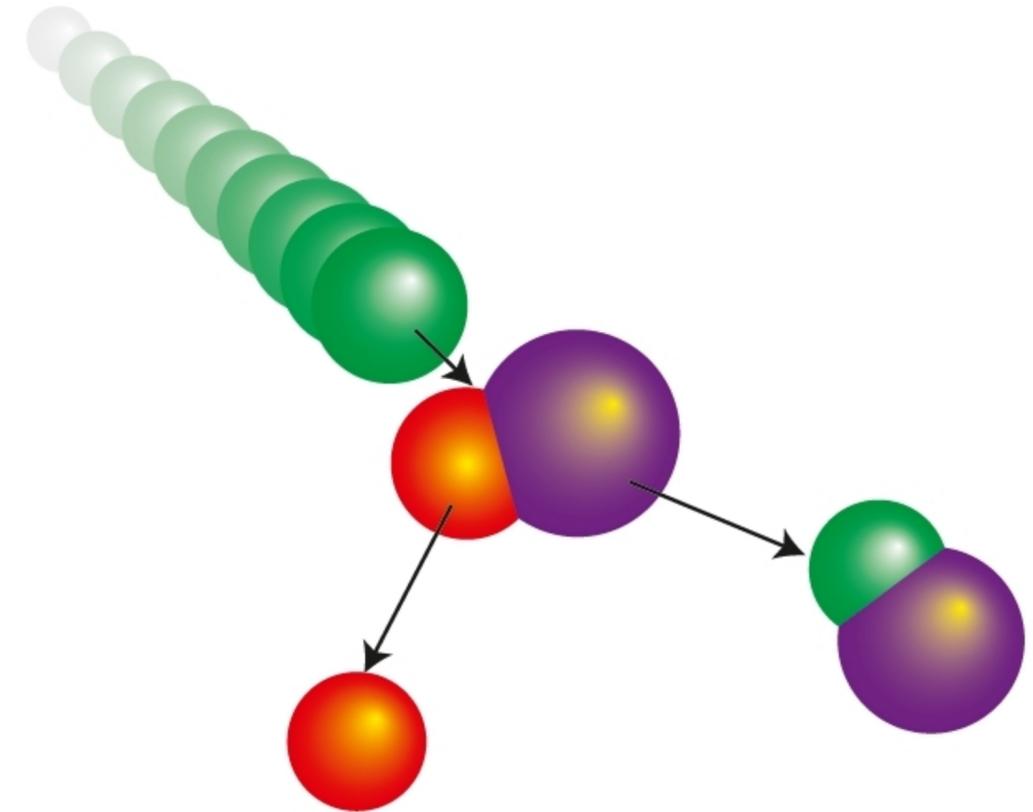
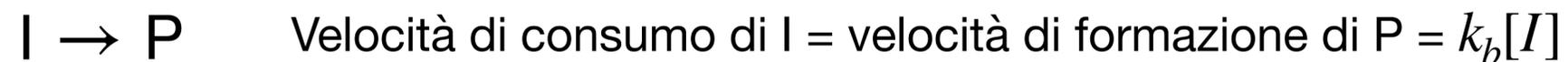


Figura 2 In una reazione elementare bimolecolare sono coinvolte due specie nel processo.

Meccanismi di reazione

Reazioni consecutive ed intermedio di reazione



$$[A] = [A]_0 \exp[-k_a t]$$

$$\text{Velocità di consumo di I} = k_a[A] - k_b[I] \rightarrow [I] = \frac{k_a}{k_b - k_a} (\exp[-k_a t] - \exp[-k_b t])[A]_0$$

$$[A] + [I] + [P] = [A]_0$$

$$[P] = \left(1 + \frac{k_a \exp[-k_b t] - k_b \exp[-k_a t]}{k_b - k_a}\right) [A]_0$$

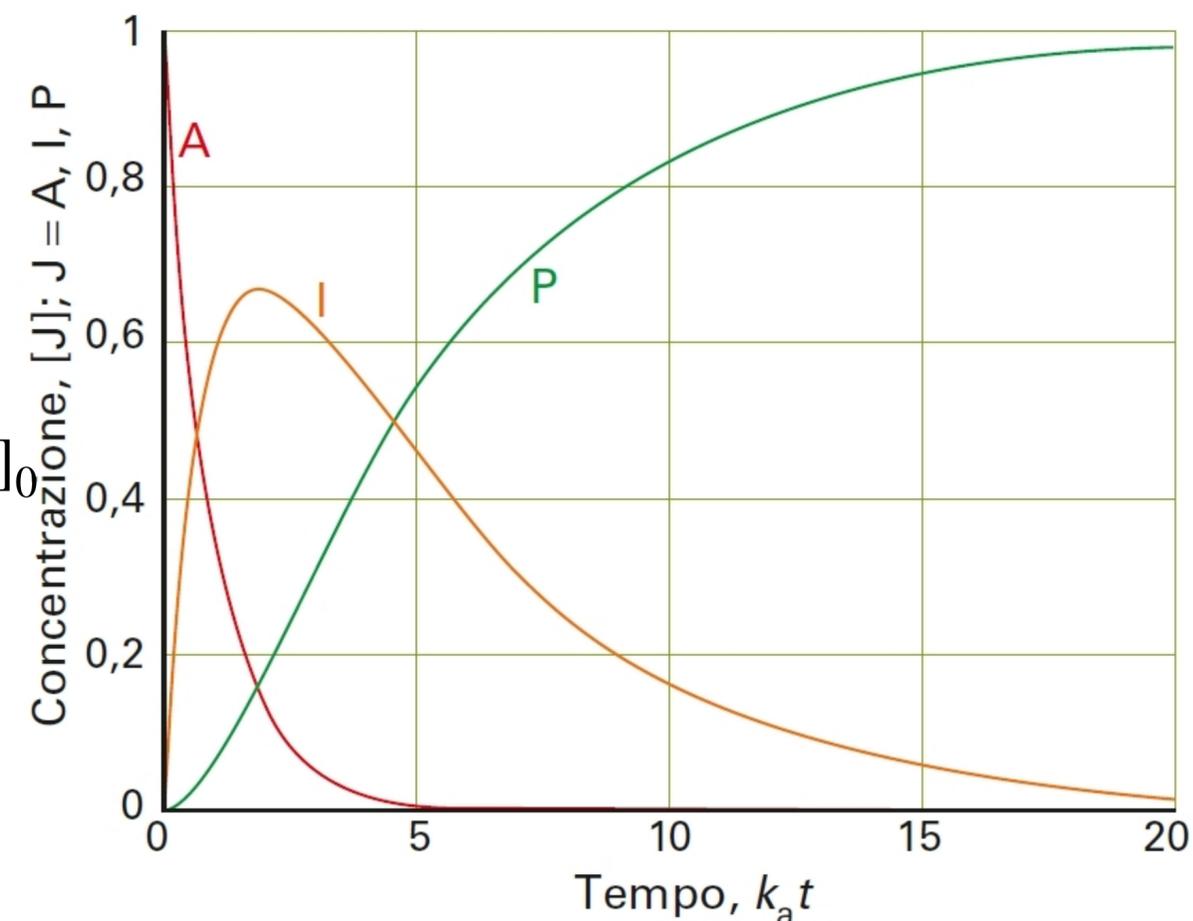


Figura 3 Le concentrazioni delle sostanze coinvolte in una reazione consecutiva della forma $A \rightarrow I \rightarrow P$, dove I è un intermedio e P un prodotto, con $k_a = 5k_b$. Si noti che, in ogni caso, la somma delle tre concentrazioni è costante.

Meccanismi di reazione



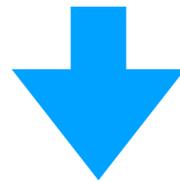
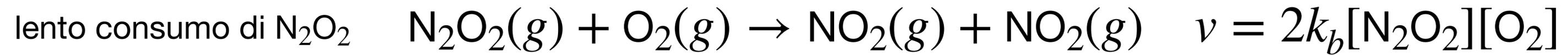
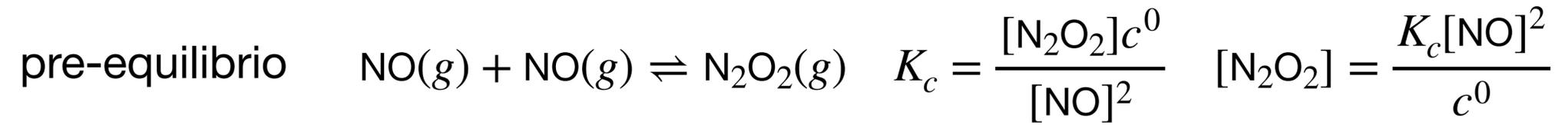
Stadio elementare trimolecolare poco probabile



$$\text{velocità netta di formazione di N}_2\text{O}_2 = k_a[\text{NO}]^2 - k'_a[\text{N}_2\text{O}_2] - k_b[\text{N}_2\text{O}_2][\text{O}_2]$$

Approssimazioni: pre-equilibrio e stato stazionario

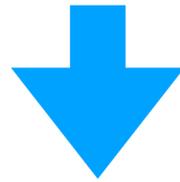
Meccanismi di reazione: pre-equilibrio



$$v = \frac{2k_b K_c}{c^0} [\text{NO}]^2 [\text{O}_2]$$

Meccanismi di reazione: stato stazionario

$$\text{velocità netta di formazione di } \text{N}_2\text{O}_2 = k_a[\text{NO}]^2 - k'_a[\text{N}_2\text{O}_2] - k_b[\text{N}_2\text{O}_2][\text{O}_2] = 0$$



$$[\text{N}_2\text{O}_2] = \frac{k_a[\text{NO}]^2}{k'_a + k_b[\text{O}_2]}$$



$$\text{velocità di formazione di } \text{NO}_2 = 2k_b[\text{N}_2\text{O}_2][\text{O}_2] = \frac{2k_a k_b [\text{NO}]^2 [\text{O}_2]}{k'_a + k_b [\text{O}_2]}$$

$$\text{se } k'_a[\text{N}_2\text{O}_2] \gg k_b[\text{N}_2\text{O}_2][\text{O}_2] \rightarrow 2k_b[\text{N}_2\text{O}_2][\text{O}_2] \sim \frac{2k_a k_b}{k'_a} [\text{NO}]^2 [\text{O}_2]$$

Meccanismi di reazione: stadio cineticamente determinante

$$\text{velocità di formazione di NO}_2 = \frac{2k_a k_b [\text{NO}]^2 [\text{O}_2]}{k'_a + k_b [\text{O}_2]}$$

eccesso di $\text{O}_2 \rightarrow k_b [\text{O}_2] \gg k'_a$

$$\text{velocità di formazione di NO}_2 = 2k_a [\text{NO}]^2$$

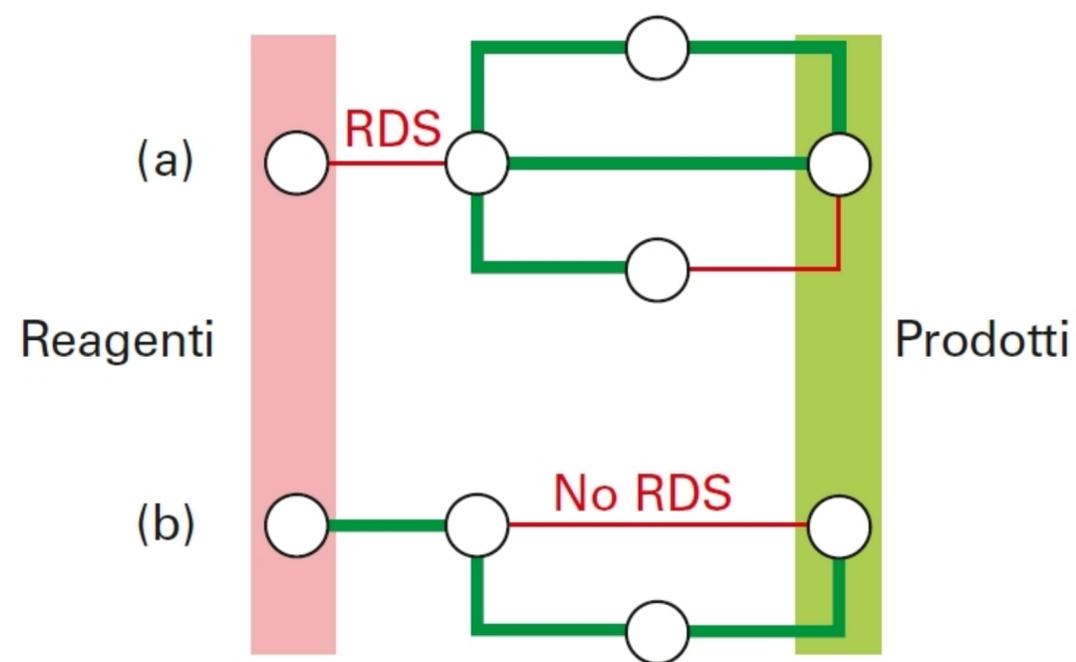
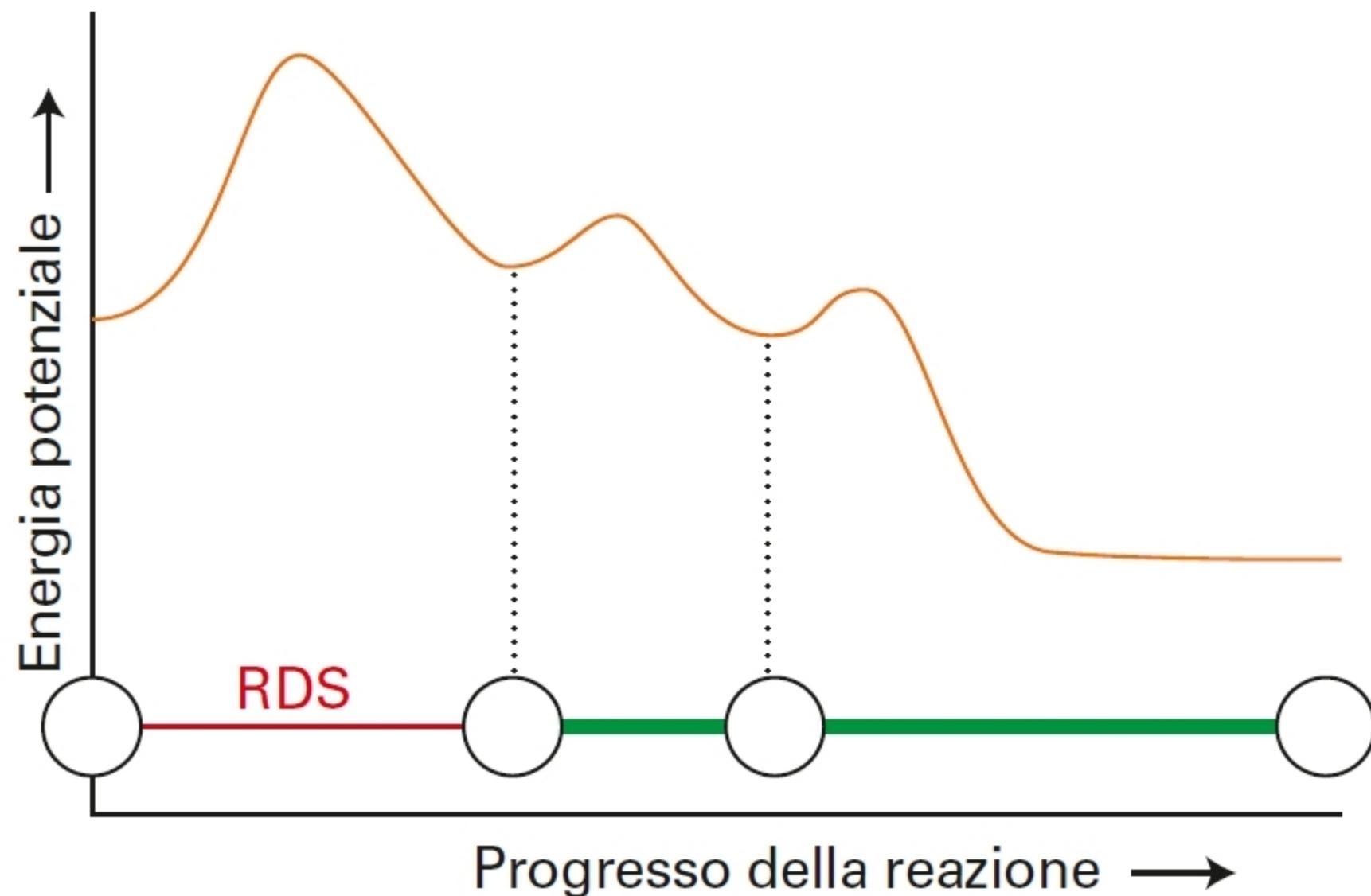


Figura 4 La stadio cineticamente determinante (RDS, acronimo dall'inglese *Rate-Determining Step*) è il passaggio più lento di una reazione e funge da collo di bottiglia. In questo schema, le reazioni veloci sono rappresentate da linee spesse (autostrade) e le reazioni lente da linee sottili (viottoli di campagna). I cerchi rappresentano le sostanze. (a) Il primo passaggio è quello che determina la velocità; (b) Sebbene il secondo passaggio sia il più lento, non determina la velocità perché non funge da collo di bottiglia (c'è un percorso più veloce che permette di evitarlo).



Meccanismi di reazione: controllo cinetico



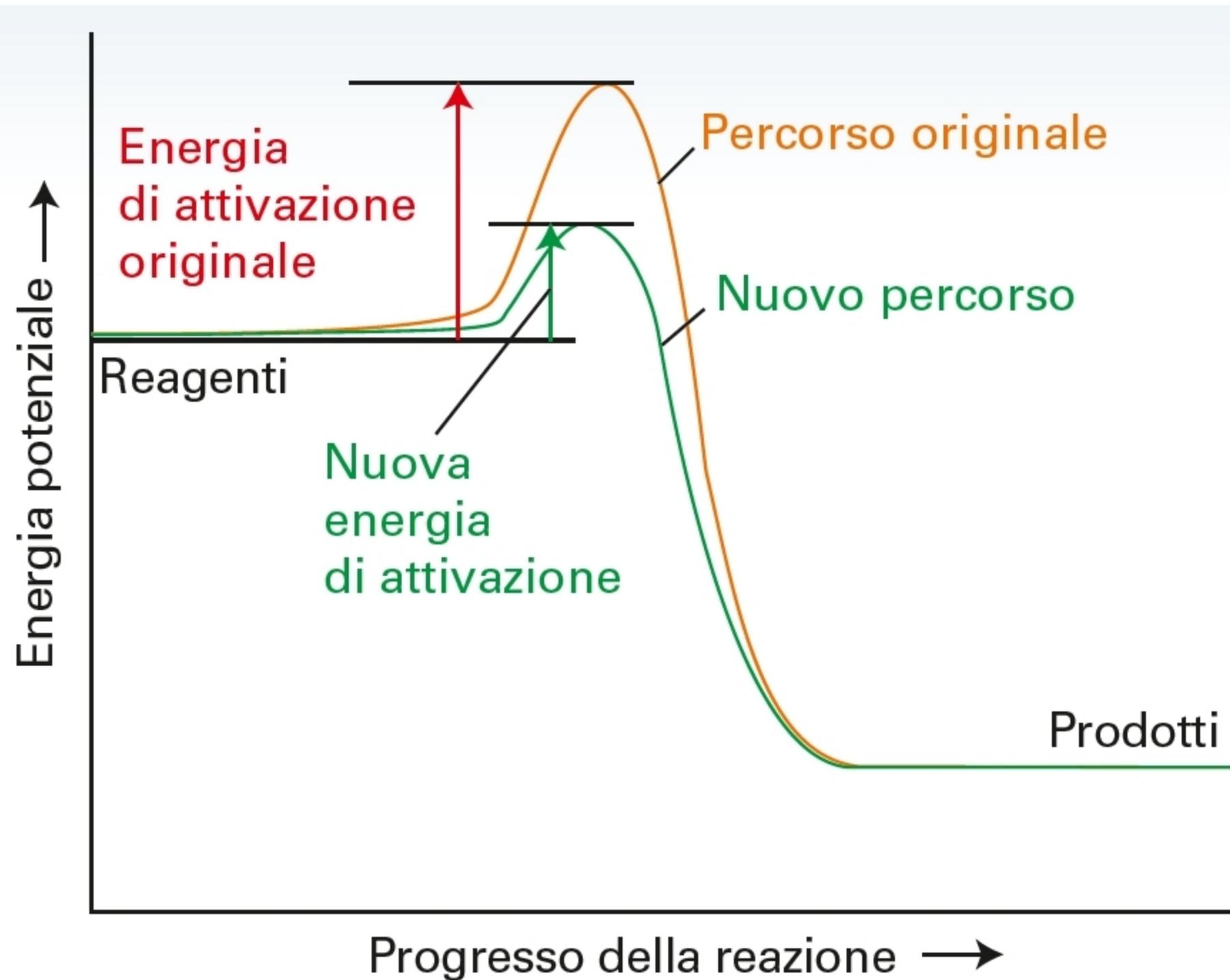
$$\frac{[P_2]}{[P_1]} = \frac{k_{v,2}}{k_{v,1}}$$

All'equilibrio, controllo termodinamico invece che cinetico

Meccanismo di Lindemann

- Reazioni del primo ordine unimolecolari
- Urti con altre molecole, reazione bimolecolare?
- Stadio 1: $A + A \rightarrow A^* + A$, velocità di formazione di $A^* = k_a[A]^2$
- Stadio inverso: $A^* + A \rightarrow A + A$, velocità di spegnimento di $A^* = k'_a[A^*][A]$
- Stadio 2: $A^* \rightarrow P$, velocità di formazione di P (e consumo di A^*) = $k_b[A^*]$
- Stadio 2 lento, cineticamente determinante: la reazione complessiva è del primo ordine
- Velocità di formazione di P = $k_v[A]$ $k_v = \frac{k_a k_b}{k'_a}$

Catalisi omogenea



Un catalizzatore abbassa l'energia di attivazione

Catalisi omogenea: stessa fase per catalizzatore e miscela di reazione

Enzima: catalizzatore omogeneo per reazioni biologiche

Catalisi enzimatica

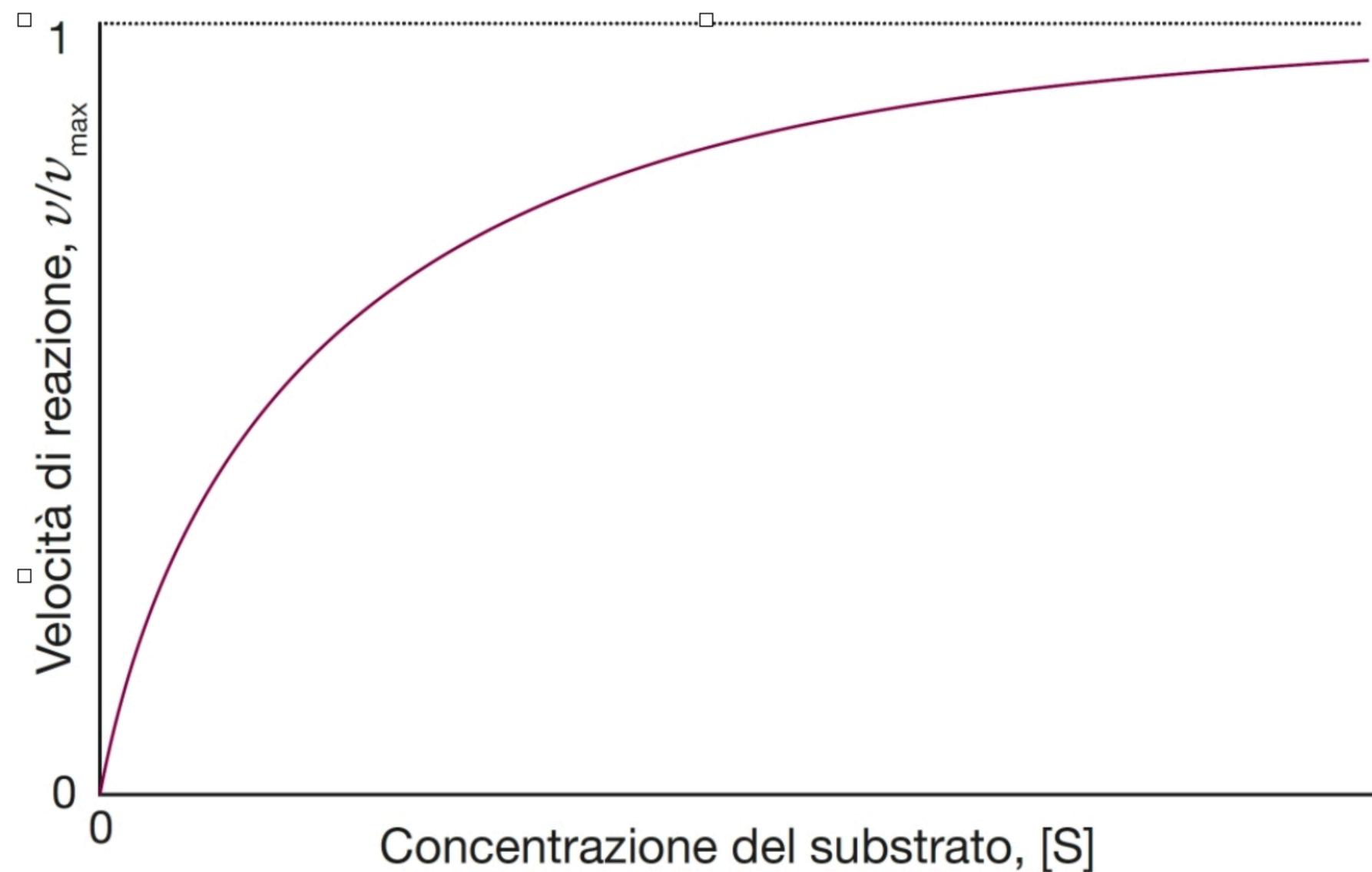
- Meccanismo di Michealis-Menten: enzima E, substrato S, prodotti P
- stadio 1: $E + S \rightarrow ES$, velocità di formazione di ES = $k_a[E][S]$
- stadio 2: $ES \rightarrow E + S$, velocità di decomposizione di ES = $k'_a[ES]$
- stadio 3: $ES \rightarrow P + E$, velocità di formazione di P = $k_b[ES]$
- anche: velocità di formazione di P = $k_v[E]_0$

- $$k_v = \frac{k_b[S]}{[S] + K_M} \quad K_M = \frac{k'_a + k_b}{k_a}$$

- $[E]_0$ = concentrazione totale dell'enzima (legato e non legato)

Catalisi enzimatica

- se $[S] \ll K_M$, la costante cinetica efficace e' uguale a $\frac{k_b[S]}{K_M}$
- se $[S] \gg K_M$, la costante cinetica efficace e' uguale a k_b
- $v_{max} = k_b[E]_0$
- $v = \frac{k_b[S][E]_0}{[S] + K_M} = \frac{[S]}{[S] + K_M} v_{max}$



Catalisi enzimatica

Inibizione competitiva

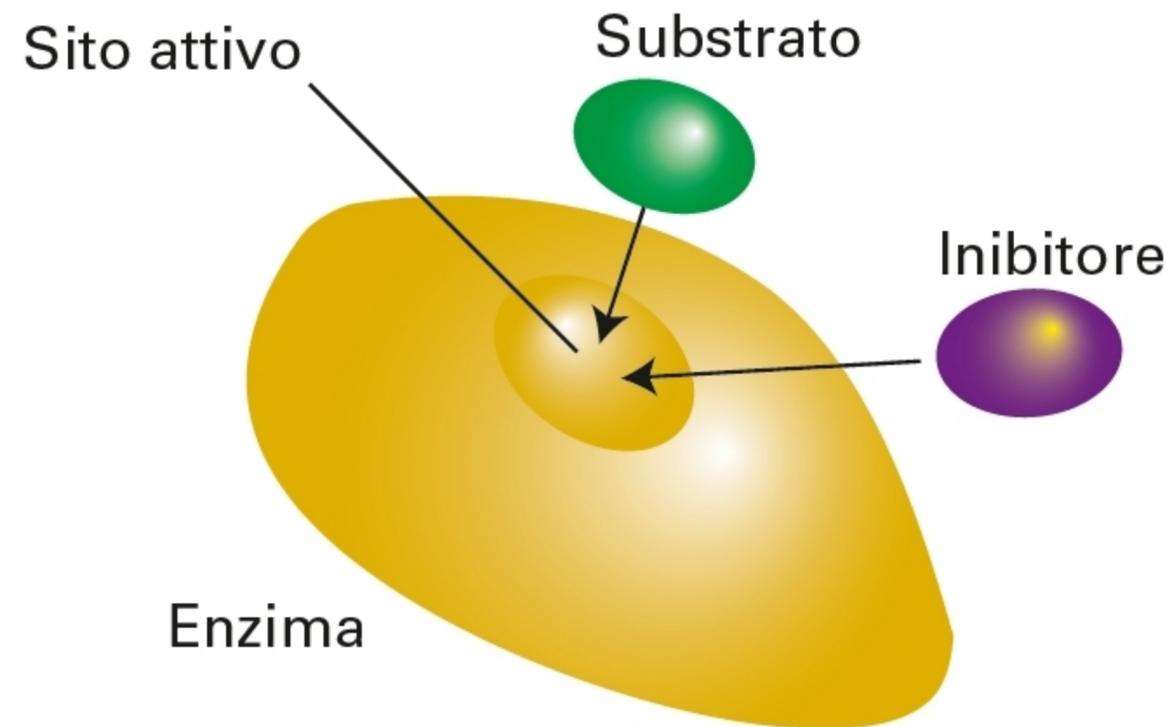


Figura 5 Nell'inibizione competitiva, sia il substrato (in verde di forma ovoidale) sia l'inibitore (in viola di forma ovoidale) competono per il sito attivo e la reazione avviene solo se il substrato riesce a occupare il sito attivo.

Inibizione non competitiva

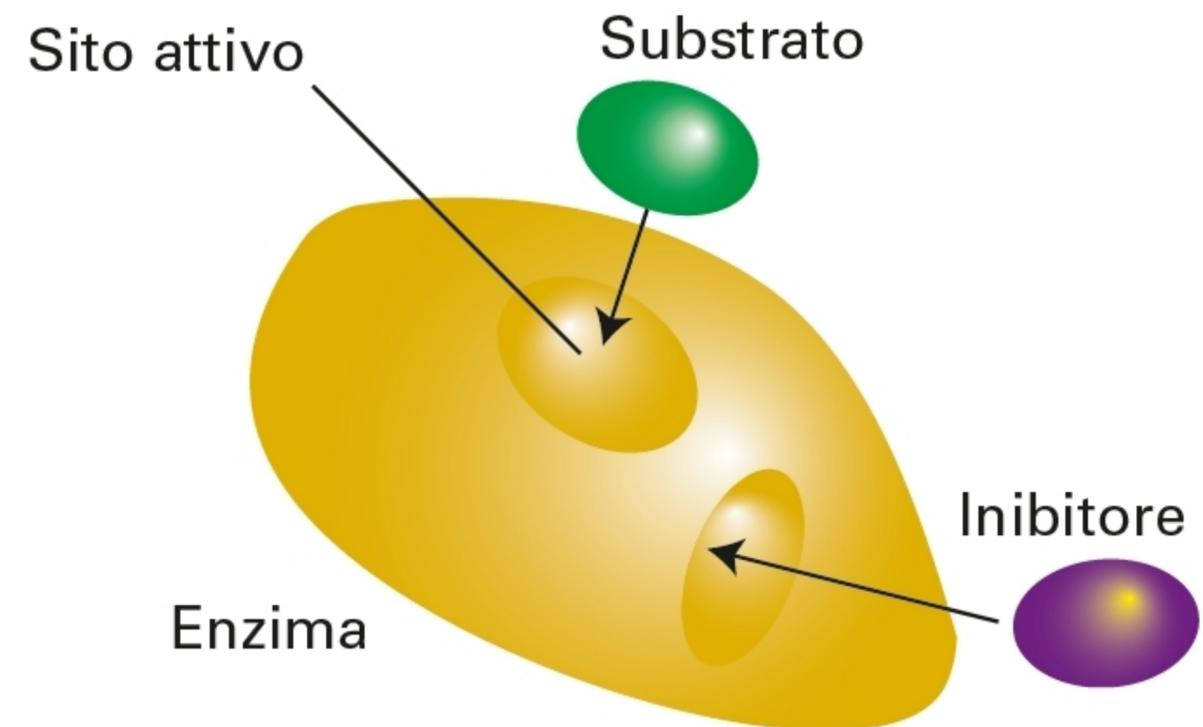


Figura 6 In una versione dell'inibizione non competitiva, il substrato e l'inibitore si legano a siti distanti della molecola enzima e il complesso, in cui sono entrambi legati, non porta alla formazione del prodotto.