

Velocità delle reazioni chimiche

Il fatto che una reazione chimica sia spontanea (cioè *possa* avvenire) non è garanzia che essa abbia *effettivamente* luogo

Per sapere se, in date condizioni, una reazione chimica si verifica non basta quindi conoscere la sua costante di equilibrio; occorre conoscere anche **quanto tempo impiega la reazione a raggiungere il suo stato di equilibrio**

NOTA La spontaneità di una reazione e la velocità con cui essa raggiunge l'equilibrio non hanno alcuna relazione. Una reazione può avere una costante di equilibrio molto elevata, ma essere estremamente lenta (ad es. reazione tra H_2 e O_2) o viceversa avere una costante di equilibrio piccola ed essere veloce

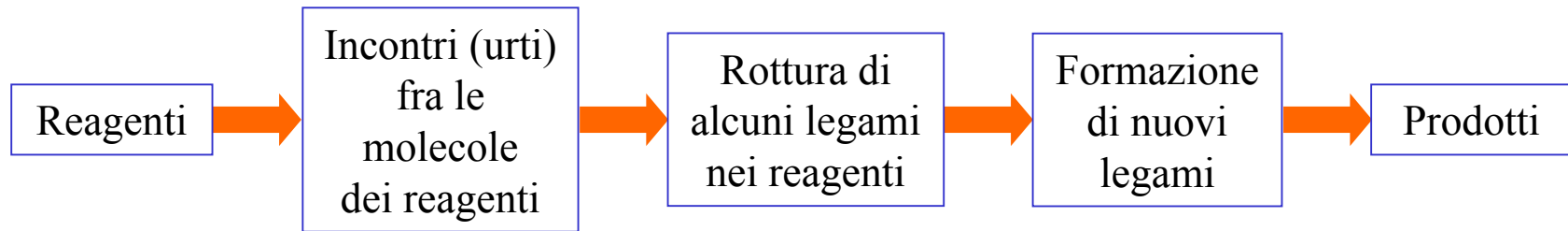
Lo studio del *tempo che impiega un sistema di reazione a raggiungere lo stato di equilibrio* permette di capire **come** avviene una reazione e in che modo la si può influenzare

Scopo della **CINETICA CHIMICA** è pertanto

- studiare la velocità di una trasformazione chimica (**velocità di reazione**) e i fattori che la influenzano
- determinare il **meccanismo della reazione**, ossia l'insieme degli stadi elementari (*eventi a livello molecolare*) attraverso i quali si compie la reazione

Velocità delle reazioni chimiche

Si consideri per semplicità una reazione in fase gassosa.
Il processo reattivo si può, in linea generale, scomporre nei seguenti eventi



Alcune considerazioni:

1 La frequenza degli urti aumenta all'aumentare della concentrazione (pressione)

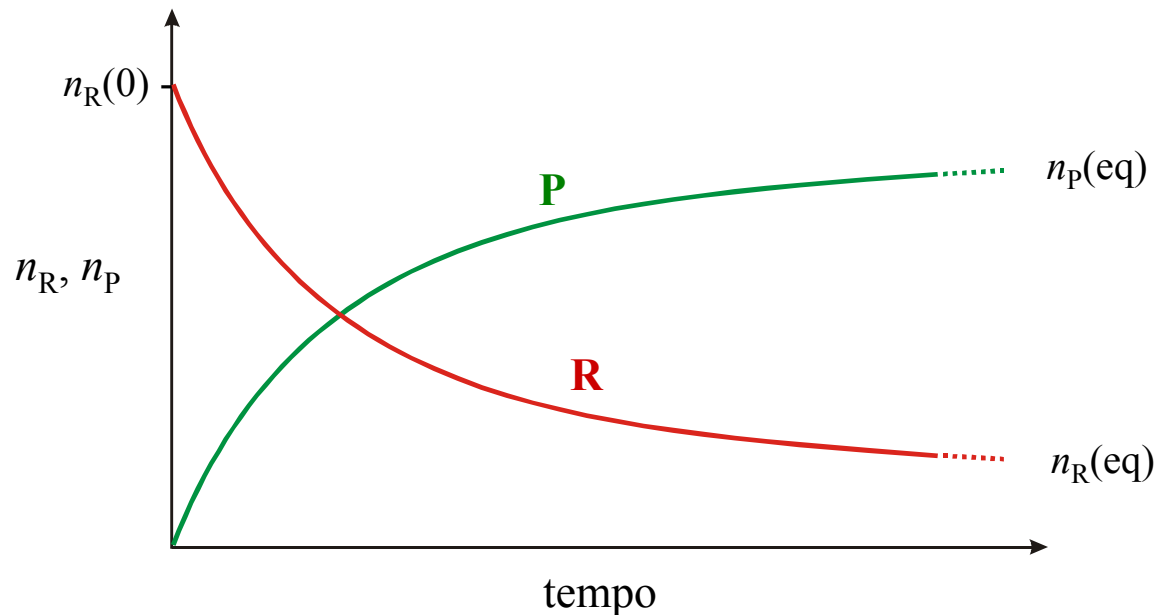
2 Gli urti, per essere efficaci, devono essere "energetici"

3 Ci si può aspettare che non sempre i reagenti si urtino "nel modo giusto"

Velocità di reazione

Per studiare la velocità di una reazione chimica e i fattori che la governano occorre definire una grandezza determinabile sperimentalmente che possa essere assunta come misura della velocità stessa

Si consideri una reazione in fase omogenea del tipo $\text{R} \rightleftharpoons \text{P}$, si supponga che sia spontanea ($\Delta G < 0$) e che il sistema di reazione si trovi ancora lontano dall'equilibrio ($Q \ll K$). Se si analizzano le variazioni nelle quantità di reagente (R) e di prodotto (P) nel tempo, si ottiene

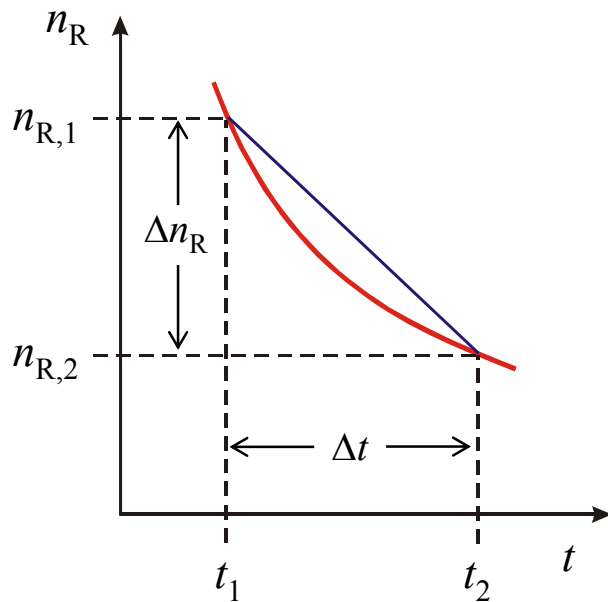


La reazione raggiunge l'equilibrio in modo asintotico (per $t \rightarrow \infty$)

NOTA Se $V = \text{cost.}$, si possono considerare c_R e c_P invece di n_R e n_P

Velocità di reazione

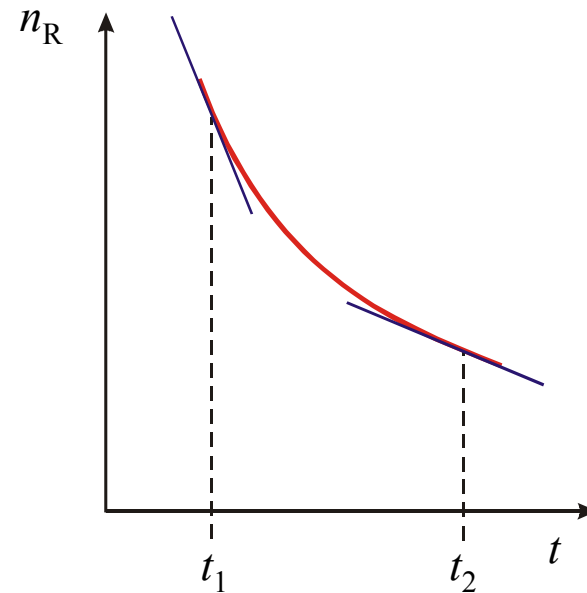
La velocità di reazione viene definita come la diminuzione del numero di moli di uno dei reagenti (o l'aumento del numero di moli di uno dei prodotti) nell'unità di tempo



$$\text{velocità media} = - \frac{\Delta n_R}{\Delta t}$$

unità di misura della
velocità di reazione

mol s^{-1}



$$\text{velocità istantanea} = - \frac{dn_R}{dt}$$

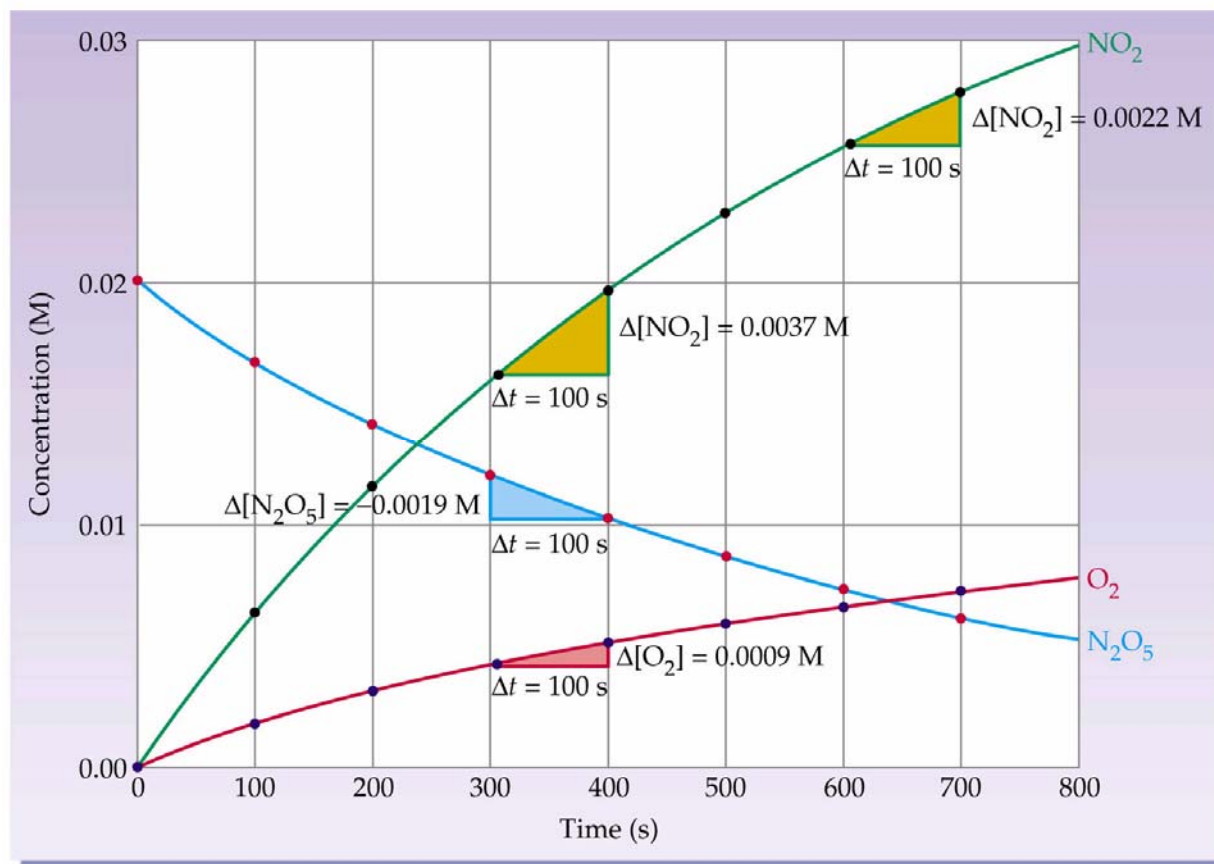
$\text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1}$

$\text{cm}^{-3} \text{s}^{-1}$

Velocità di reazione



$T = 55^\circ\text{C}$, $c_0(\text{N}_2\text{O}_5) = 0.02 \text{ M}$



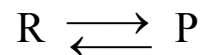
Velocità di reazione

Sperimentalmente si osserva che la velocità di reazione dipende da numerosi fattori

- natura dei reagenti
- stato di aggregazione dei reagenti
- concentrazione dei reagenti
- temperatura
- presenza di particolari sostanze (“catalizzatori” o “inibitori”)
- azione delle radiazioni elettromagnetiche

Equazione cinetica

Si nota che la velocità di una reazione diminuisce progressivamente al procedere della reazione (la pendenza della tangente alla curva $c-t$ diminuisce)



velocità misurata = velocità reazione diretta – velocità reazione inversa

Sperimentalmente si trova che quando il sistema di reazione è lontano dalla posizione di equilibrio, la concentrazione dei prodotti non ha effetto sulla velocità di reazione

La dipendenza della velocità di una reazione dalle concentrazioni dei reagenti è espressa dalla equazione cinetica o legge cinetica

Per la reazione



risulta sperimentalmente che

$$v = k (c_A)^m (c_B)^n$$

k = **costante di velocità**
o **costante cinetica**

Equazione cinetica



$$v = k (c_A)^m (c_B)^n$$

k = costante di velocità
o costante cinetica

m = ordine della reazione rispetto al reagente A

n = ordine della reazione rispetto al reagente B

$m + n$ = ordine complessivo della reazione

può succedere che $m = a$ e $n = b$,
anche se spesso m e n sono diversi dai
coefficienti stechiometrici di A e B

Le unità di misura della costante cinetica dipendono dall'ordine della reazione

$$v = c \, t^{-1} = k \, c^{m+n}$$

Primo ordine $k = c \, t^{-1}/c = t^{-1} \quad (s^{-1})$

Secondo ordine $k = c \, t^{-1}/c^2 = c^{-1} \, t^{-1} \quad (mol^{-1} \, L \, s^{-1})$

Terzo ordine $k = c \, t^{-1}/c^3 = c^{-2} \, t^{-1} \quad (mol^{-2} \, L^2 \, s^{-1})$

Equazione cinetica di alcune reazioni in fase gassosa

Reazione	Equazione cinetica	Ordine
$\text{N}_2\text{O}_4 \longrightarrow 2\text{NO}_2$	$v = k [\text{N}_2\text{O}_4]$	1
$2\text{N}_2\text{O}_5 \longrightarrow 4\text{NO}_2 + \text{O}_2$	$v = k [\text{N}_2\text{O}_5]$	1*
$\text{H}_2 + \text{Br}_2 \longrightarrow 2\text{HBr}$	$v = k [\text{H}_2][\text{Br}_2]^{1/2}$	1.5**
$\text{H}_2 + \text{I}_2 \longrightarrow 2\text{HI}$	$v = k [\text{H}_2][\text{I}_2]$	2
$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2 \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_6$	$v = k [\text{C}_2\text{H}_4][\text{H}_2]$	2
$2\text{NO} + \text{O}_2 \longrightarrow 2\text{NO}_2$	$v = k [\text{NO}]^2[\text{O}_2]$	3

* $P > 7 \times 10^{-5}$ atm

** $[\text{Br}_2] \gg [\text{HBr}]$

Equazione cinetica integrata

Le equazioni cinetiche considerate finora esprimono la velocità di reazione in funzione delle concentrazioni dei reagenti

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

molto spesso è utile poter esprimere le concentrazioni dei reagenti in funzione del tempo di reazione

$$[A] = f_A(t)$$

$$[B] = f_B(t)$$

Per fare ciò occorre trasformare l'equazione cinetica della reazione nell'**equazione integrata**, dove le concentrazioni dei reagenti sono espresse in funzione delle loro concentrazioni iniziali, del tempo e della costante cinetica k

Equazione cinetica integrata per una reazione del 1° ordine



ESEMPIO decadimento radioattivo

$$v = - \frac{dc_A}{dt} = k c_A$$

separando le variabili si ottiene $-\frac{dc_A}{c_A} = k dt$

integrando fra $t = 0$ (concentrazione = c_A°) e l'istante t (concentrazione = c_A) si ottiene

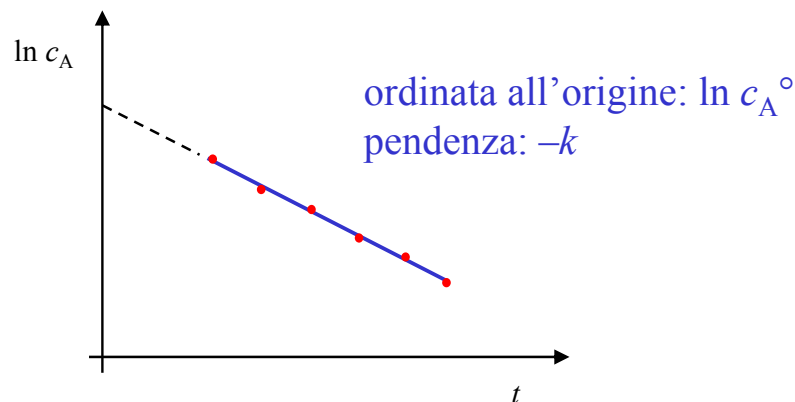
$$- \int_{c_A^\circ}^{c_A} \frac{dc_A}{c_A} = k \int_0^t dt$$

$$\ln \frac{c_A}{c_A^\circ} = -k t$$

$$\ln c_A = \ln c_A^\circ - k t$$

$$c_A = c_A^\circ e^{-kt}$$

La concentrazione della specie reagente decresce esponenzialmente col tempo



Equazione cinetica integrata per una reazione del 1° ordine

Ci sono due importanti osservazioni da fare a proposito di questa equazione integrata

$$\ln c_A = \ln c_A^\circ - k t$$

- 1) l'equazione mostra come la concentrazione di A dipenda dal tempo, il che permette di calcolare dalla concentrazione di A a qualsiasi tempo, se il valore della concentrazione iniziale di A e quello della costante cinetica k sono noti
- 2) per una reazione del primo ordine, il grafico del logaritmo naturale della concentrazione in funzione del tempo è una retta: ciò permette di verificare facilmente se una data reazione è del primo ordine o meno

Il **tempo di dimezzamento** di una specie chimica, $t_{1/2}$, è il tempo necessario per dimezzare la sua concentrazione iniziale; il tempo di vita, τ , è il tempo necessario affinché la sua concentrazione si riduca ad $1/e$ del valore iniziale (e = base dei logaritmi naturali)

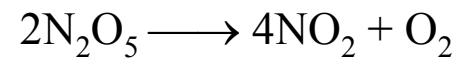
$$\text{Se } c_A = \frac{1}{2} c_A^\circ \quad \ln \frac{\frac{1}{2} c_A^\circ}{c_A^\circ} = -k t_{1/2} \quad t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0.693}{k} \quad \text{tempo di dimezzamento}$$

$$\text{Se } c_A = \frac{1}{e} c_A^\circ \quad \ln \frac{1/e c_A^\circ}{c_A^\circ} = -k \tau \quad \tau = \frac{\ln e}{k} = \frac{1}{k} \quad \text{tempo di vita}$$

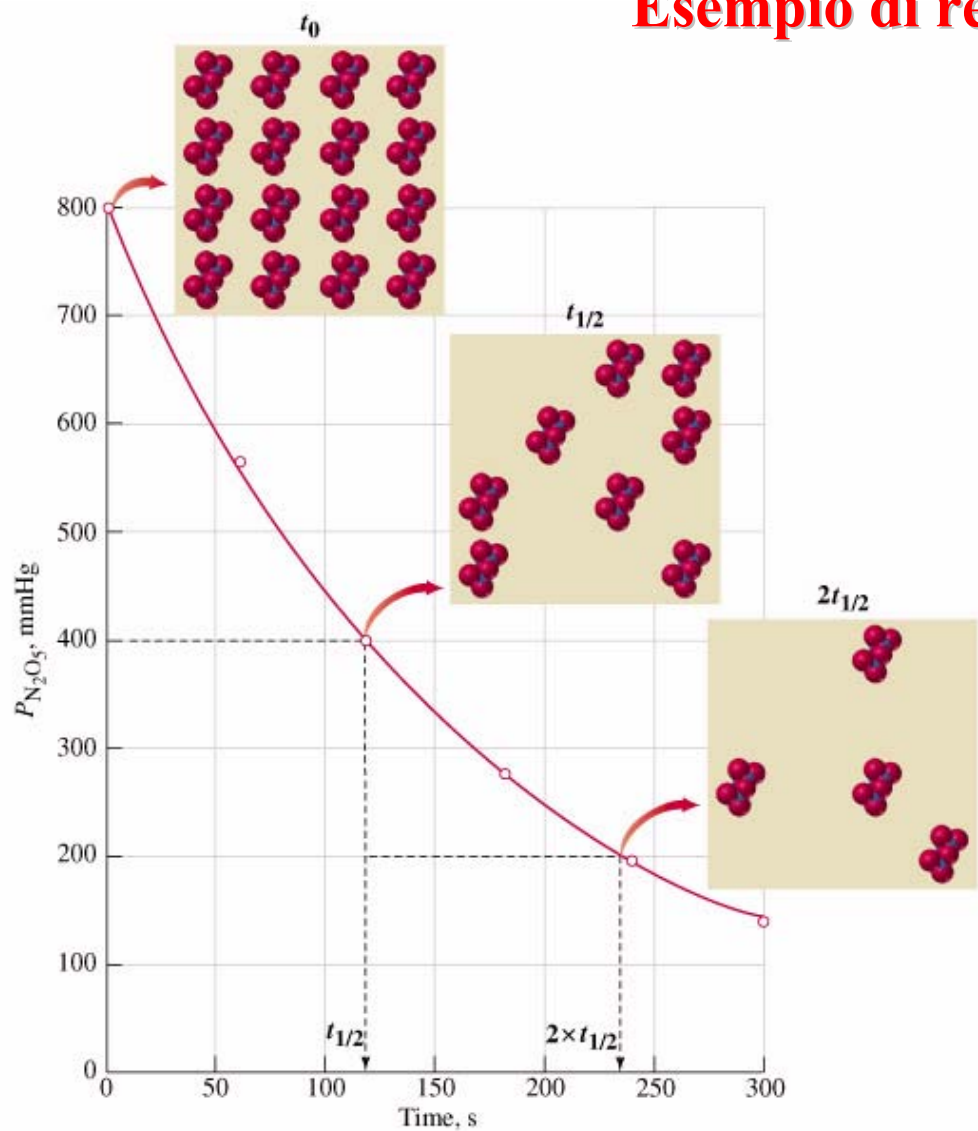
Per le reazioni del 1° ordine, $t_{1/2}$ e τ non dipendono dalla concentrazione iniziale del reagente, ma solo dal valore della costante cinetica k

Esempio di reazione del 1° ordine

Decomposizione di N_2O_5
($T = 67^\circ\text{C}$)



$$v = k [\text{N}_2\text{O}_5]$$



Equazione cinetica integrata per una reazione del 2° ordine



$$v = -\frac{dc_A}{dt} = k c_A^2$$

separando le variabili e integrando fra $t = 0$
(concentrazione = c_A°) e l'istante t
(concentrazione = c_A) si ottiene

$$\frac{1}{c_A} = \frac{1}{c_A^\circ} + k t$$

Riportando in grafico $1/c_A$ in funzione di t si ottiene una retta la cui ordinata all'origine equivale a $1/c_A^\circ$ e di pendenza pari alla costante cinetica k

Tempo di dimezzamento: $t = t_{1/2}$ quando $c_A = 1/2 c_A^\circ$ da cui $t_{1/2} = \frac{1}{k c_A^\circ}$

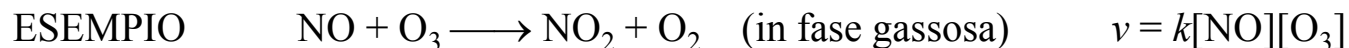
Per una reazione del 2° ordine il tempo di dimezzamento (e così il tempo di vita) dipende non solo dalla costante cinetica, ma anche dalla concentrazione iniziale del reagente

Meccanismo di reazione

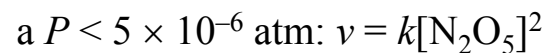
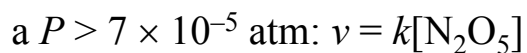
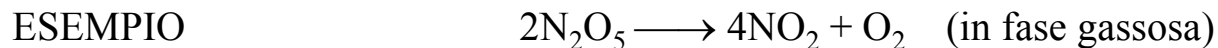
Per reagire le molecole devono urtarsi; nell'urto una parte della loro energia cinetica si trasforma in energia potenziale, necessaria per rompere o labilizzare i legami chimici nei reagenti

Processo elementare: collisione fra molecole che, in un solo tempo, conduce ad una trasformazione

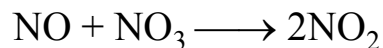
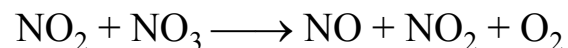
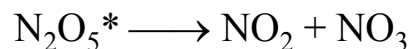
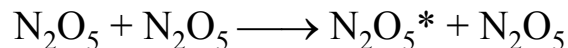
Sono poche le reazioni che avvengono in un unico processo elementare



Di solito una reazione avviene in più processi elementari



Meccanismo proposto:



Meccanismo di reazione

Per *meccanismo di reazione* si intende la descrizione dettagliata **a livello molecolare** del modo in cui i reagenti si combinano tra di loro per dare i prodotti della reazione

Una reazione avviene attraverso uno o più **stadi (processi elementari)** in cui le molecole si urtano e si trasformano

L'insieme dei processi elementari che, in accordo con la stechiometria della reazione, trasformano i reagenti nei prodotti, rappresenta il meccanismo della reazione

Il meccanismo di reazione si determina per via sperimentale

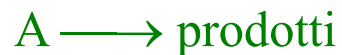
Ogni processo elementare ha una sua velocità, espressa da un'equazione cinetica. A differenza dell'ordine di una reazione, che in generale non è correlato alla stechiometria della reazione,

l'ordine di un processo elementare corrisponde alla molecolarità del processo stesso, ossia al *numero di particelle* (atomi, molecole, ioni) che partecipano al processo.

Processi elementari

1) Monomolecolare

molecolarità = ordine = 1



$$v = k_1 [A]$$

il processo coinvolge una sola particella e segue una cinetica del 1° ordine

2) Bimolecolare

molecolarità = ordine = 2



$$v = k_2 [A][B]$$

il processo coinvolge due particelle e segue una cinetica del 2° ordine

3) Trimolecolare

molecolarità = ordine = 3

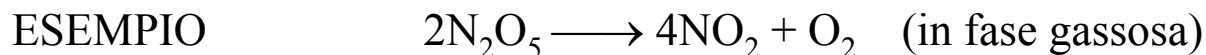


$$v = k_3 [A][B][C]$$

il processo coinvolge tre particelle e segue una cinetica del 3° ordine

Stadio che determina la velocità di reazione

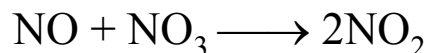
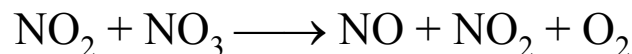
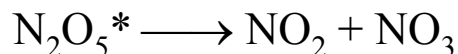
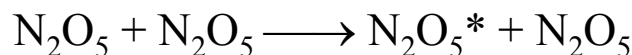
In genere le reazioni sono costituite da una successione di processi elementari, ciascuno caratterizzato da una propria velocità. **La velocità complessiva della reazione è determinata dalla velocità dello stadio più lento**; tale stadio determina quindi la velocità dell'intera reazione (*rate determining step*, r.d.s.)



a $P > 7 \times 10^{-5}$ atm: $v = k[\text{N}_2\text{O}_5]$

a $P < 5 \times 10^{-6}$ atm: $v = k[\text{N}_2\text{O}_5]^2$

Meccanismo proposto:

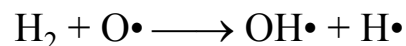
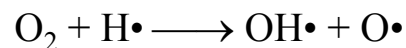
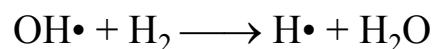
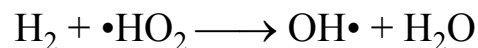
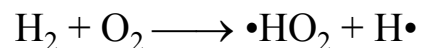


NO_3 e NO sono **intermedi di reazione**: specie che non compaiono nell'equazione chimica

a P non troppo basse il r.d.s. è il secondo processo (rottura monomolecolare di N_2O_5 eccitato), mentre a basse P il primo processo diventa il r.d.s. poiché la probabilità di incontro di due molecole di N_2O_5 diventa esigua

Meccanismo di reazione

ESEMPIO Reazione tra idrogeno e ossigeno $\text{H}_{2(g)} + \text{O}_{2(g)} \longrightarrow \text{H}_2\text{O}_{(g)}$



Reazione
a catena

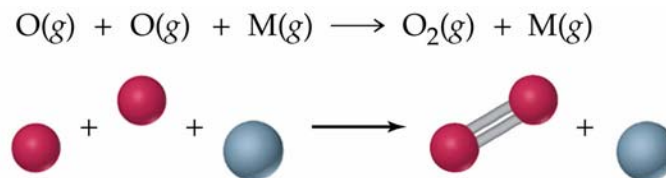
$\cdot\text{HO}_2 + \text{parete} \longrightarrow$ terminazione della catena

$\text{H}\cdot + \text{parete} \longrightarrow$ terminazione della catena

$\text{OH}\cdot + \text{parete} \longrightarrow$ terminazione della catena

Spesso nelle reazioni tra atomi o radicali liberi è necessaria la presenza di un *terzo corpo* che non partecipa alla reazione. Infatti l'energia che si libera nell'urto reattivo è tale da dissociare la molecola appena formata.

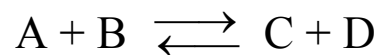
Se però l'urto tra le due particelle avviene contemporaneamente all'urto con un altro corpo (molecola o parete del recipiente), quest'ultimo può assorbire l'eccesso di energia posseduta dai due atomi, permettendo la loro ricombinazione



Velocità di reazione e costante di equilibrio

Relazione tra k cinetica e K termodinamica

Nel caso di una reazione che avviene in un unico stadio (*processo elementare*)



si ha: $v_1 = k_1[A]_t[B]_t$ $v_{-1} = k_{-1}[C]_t[D]_t$ $v_{\text{eff}} = v_1 - v_{-1} = k_1[A]_t[B]_t - k_{-1}[C]_t[D]_t$

all'equilibrio $v_{\text{eff}} = 0$ pertanto $v_1 = v_{-1}$

$$k_1[A]_{\text{eq}}[B]_{\text{eq}} = k_{-1}[C]_{\text{eq}}[D]_{\text{eq}}$$

a T costante,

$$\frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[C]_{\text{eq}}[D]_{\text{eq}}}{[A]_{\text{eq}}[B]_{\text{eq}}} = K$$

Si dimostra facilmente che anche per una reazione costituita da più processi elementari la costante termodinamica di equilibrio è uguale al prodotto delle costanti cinetiche per i processi elementari diretti diviso il prodotto delle costanti cinetiche per i processi elementari inversi

$$K = \frac{[C]_{\text{eq}}[D]_{\text{eq}}}{[A]_{\text{eq}}[B]_{\text{eq}}} = \frac{k_1 k_2 k_3 \dots}{k_{-1} k_{-2} k_{-3} \dots}$$

Effetto della temperatura

Sperimentalmente si nota che la costante cinetica aumenta esponenzialmente con la temperatura

La legge esponenziale fu dedotta su basi empiriche da Arrhenius nel 1887

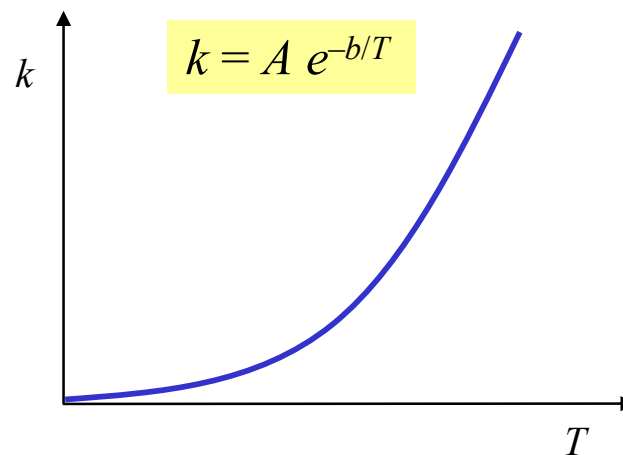
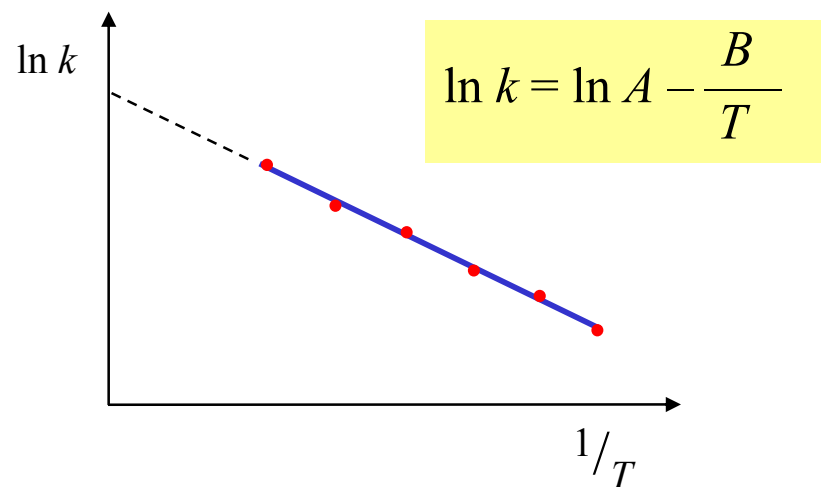


Diagramma $\ln k \rightarrow 1/T$

Ordinata all'origine: $\ln A$

Pendenza: $-B = -E_a/R$



Equazione di Arrhenius

$$k = A e^{-E_a/RT} \qquad \ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

R = costante dei gas T = temperatura assoluta (K)

E_a = **energia di attivazione**: energia di collisione critica che una coppia di molecole deve possedere affinché avvenga la reazione

A = **fattore di frequenza**: fattore che rappresenta la frequenza degli urti *efficaci* (dipende dalla frequenza complessiva degli urti e dall'orientazione delle molecole negli urti stessi)

E_a e A sono valori caratteristici di ogni reazione chimica
Normalmente i valori di E_a sono compresi fra 50 e 400 kJ mol⁻¹

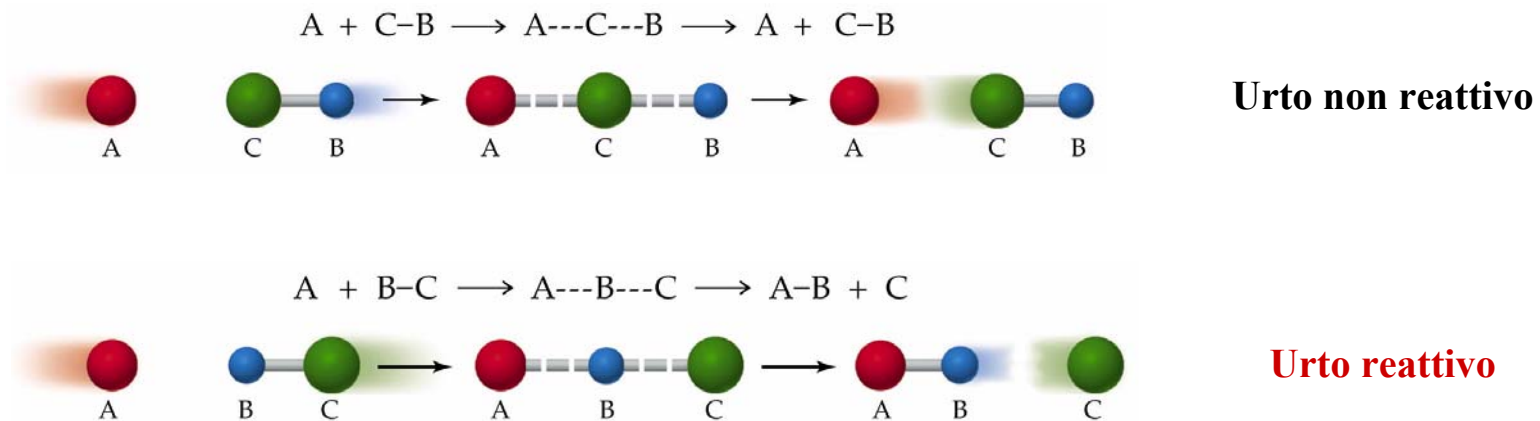
Nei decadimenti radioattivi k non dipende da T perché $E_a = 0$; la quasi totalità delle reazioni chimiche, invece, richiedono il superamento di una barriera energetica per avvenire, quindi $E_a \neq 0$ e k dipende da T

Teoria degli urti

Le molecole per reagire devono urtarsi. Ai fini della reazione, però, sono efficaci solo quegli urti in cui

- 1) le molecole hanno un'orientazione corretta (**requisito sterico**)
- 2) l'energia cinetica complessiva è superiore ad una certa soglia (**requisito energetico**)

1) requisito sterico



Teoria degli urti

2) requisito energetico

Solo le collisioni in cui l'energia cinetica complessiva delle particelle è uguale o superiore a E_a possono portare ai prodotti

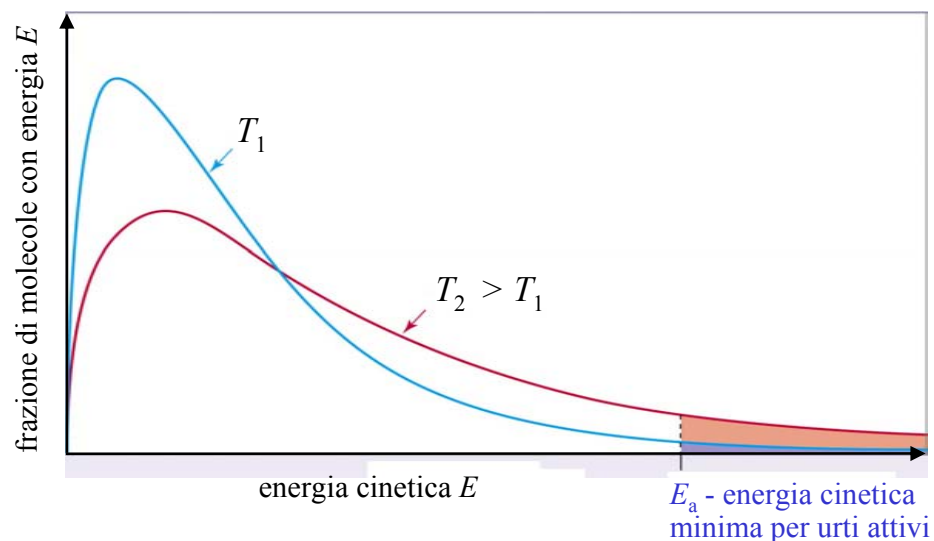
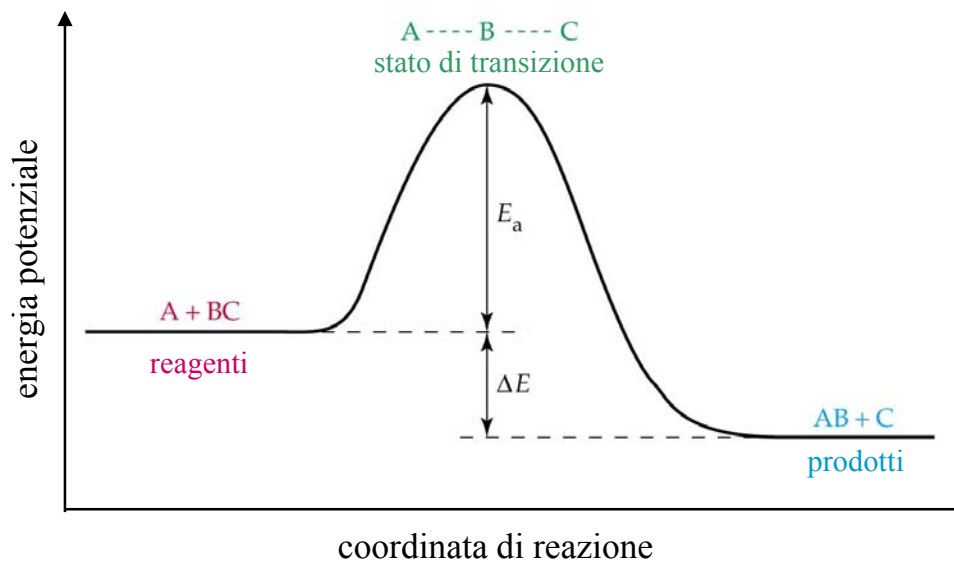
La distribuzione dell'energia cinetica delle particelle è quella di Maxwell-Boltzmann. La frazione di molecole con $E_{cin} \geq E_a$ ad una certa temperatura T_1 corrisponde all'area sottesa dalla curva T_1 da E_a a $+\infty$. Per $T_2 > T_1$ la distribuzione si allarga verso energie maggiori e l'area sottesa dalla curva da E_a a $+\infty$ aumenta. La frazione di molecole la cui energia cinetica supera il valore di soglia E_a è uguale a $\exp(-E_a/RT)$

frazione di urti con l'orientazione giusta per la reazione

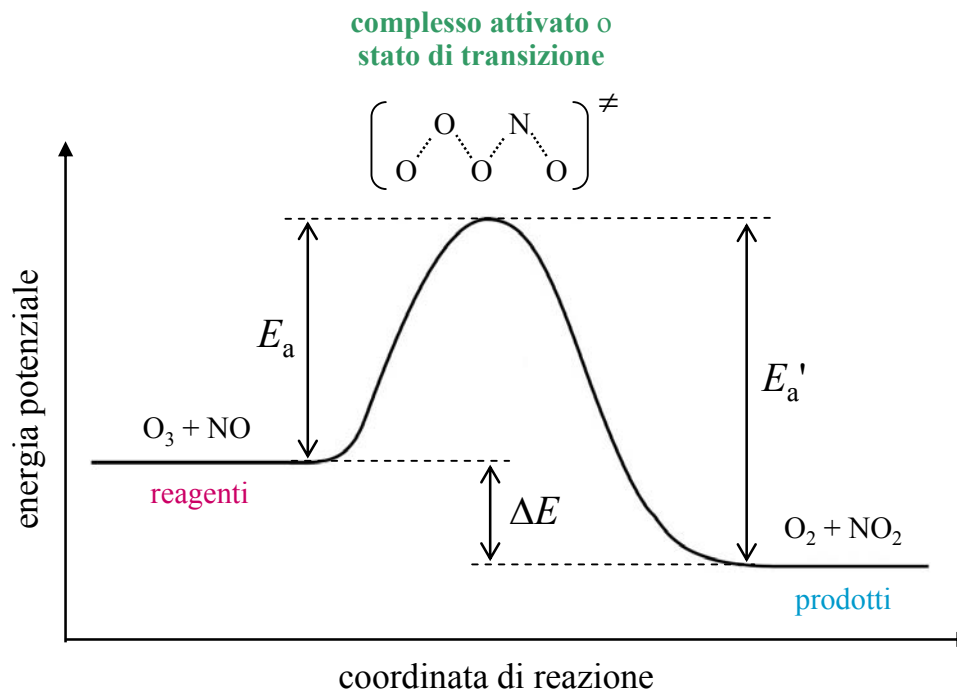
$$k = p Z e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

frazione di urti con energia sufficiente per la reazione

costante legata alla frequenza delle collisioni



Stato di transizione



$$k = A e^{-E_a/RT}$$

Per aumentare la velocità di una reazione chimica si può

- aumentare la temperatura
- diminuire l'energia di attivazione

Catalisi delle reazioni chimiche

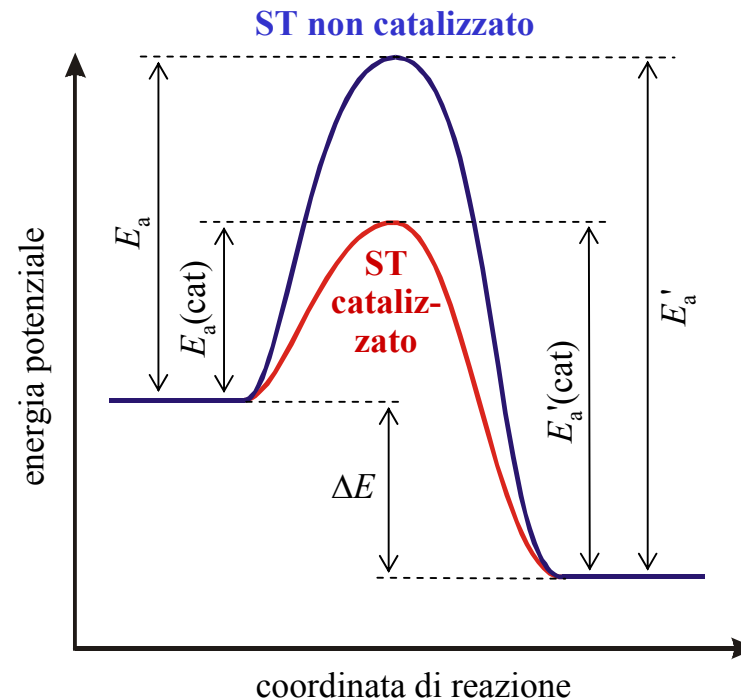
Catalizzatore: sostanza che aumenta la velocità di una reazione chimica, pur non partecipando alla reazione stessa (non viene consumato)

Inibitore: sostanza che diminuisce la velocità di reazione (catalizzatore *negativo*)

Il catalizzatore promuove un nuovo meccanismo di reazione caratterizzato da un'energia di attivazione più bassa del meccanismo non catalizzato

L'energia liberata nella reazione catalizzata è uguale a quella della reazione non catalizzata

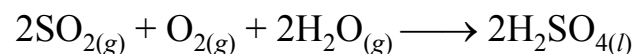
Il catalizzatore fa diminuire E_a per la reazione diretta e per la reazione inversa della stessa quantità \Rightarrow il catalizzatore non influenza la posizione dell'equilibrio



Catalisi delle reazioni chimiche

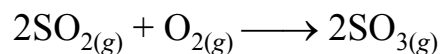
Catalisi omogenea: il catalizzatore fa parte della stessa fase che contiene i reagenti

ESEMPIO Ossidazione di SO_2 a H_2SO_4 in presenza di ossidi di azoto (catalizzatori)

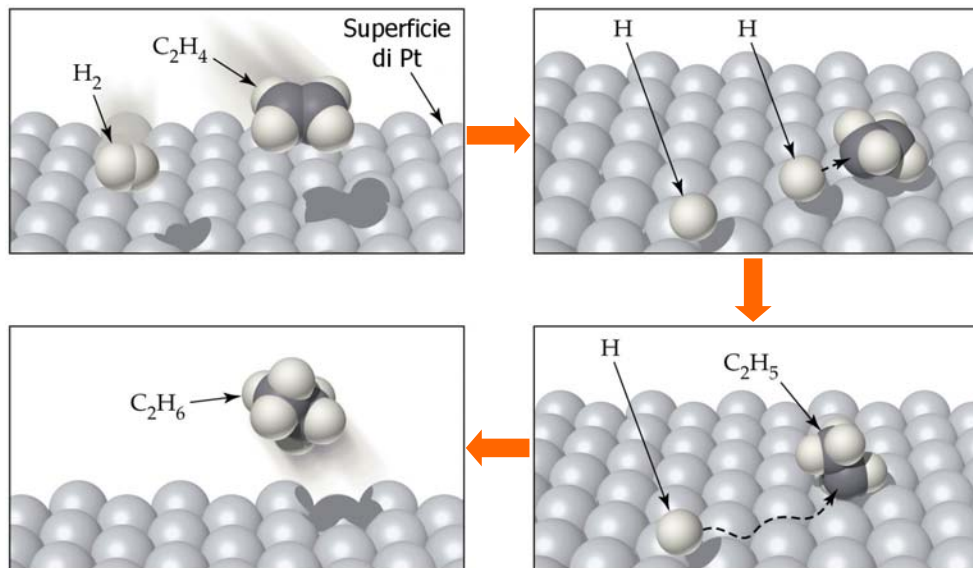
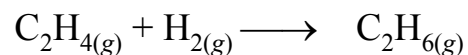


Catalisi eterogenea: il catalizzatore costituisce una fase distinta

ESEMPI Ossidazione di SO_2 a SO_3 catalizzata da platino finemente suddiviso (Pt spugnoso) o da V_2O_5



Idrogenazione degli alcheni
catalizzata da platino metallico



Catalizzatori di reazioni
biochimiche: **enzimi**

Riassumendo...

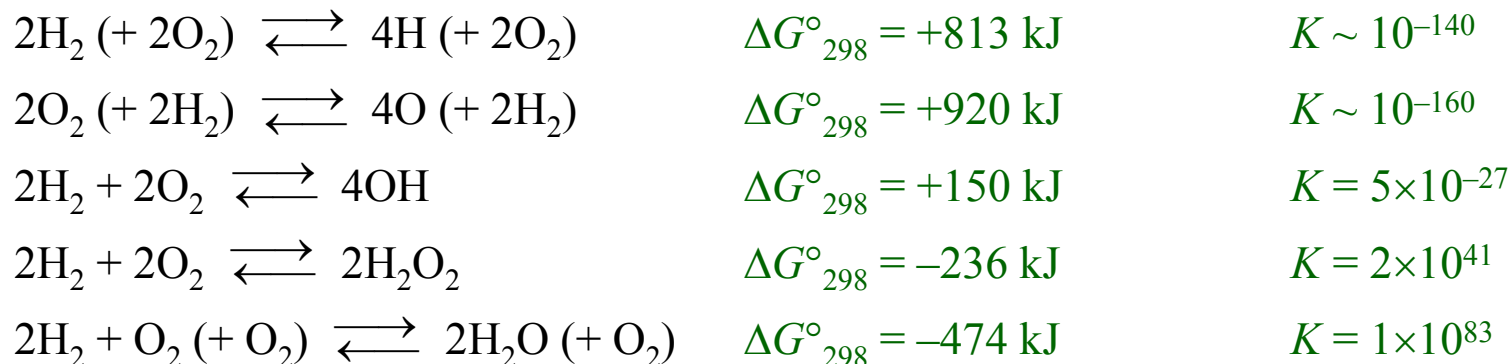
Un sistema chimico può essere

STABILE quando non si verifica alcuna reazione perché il sistema rappresenta la situazione termodinamicamente preferita (*stato di equilibrio*)

INSTABILE ma **INERTE** quando il sistema non raggiunge il proprio stato di equilibrio, nemmeno in tempi molto lunghi, perché la velocità di reazione è molto piccola (*energia di attivazione elevata*)

INSTABILE e **LABILE** quando il sistema si trasforma

La **stabilità** è un concetto *termodinamico*, mentre l'**inerzia** è un concetto *cinetico*

Sistema di reazione ($T = 298 \text{ K}$)**2 moli di H_2 + 2 moli di O_2** *reazioni possibili:*

Composizione finale del sistema: 2 moli di H_2O , 1 mole di O_2 , circa 10^{-21} moli di H_2O_2 e quantità ancora minori dei reagenti e di altri prodotti. Tuttavia H_2 e O_2 reagiscono solo se opportunamente attivati



Anche se la seconda reazione è termodinamicamente favorita rispetto alla prima, ha alte barriere cinetiche
 \Rightarrow in assenza di opportuni catalizzatori si ottiene solo SO_2 , anche se in presenza di O_2 in eccesso

Reazioni chimiche nelle nubi interstellari

Le nubi interstellari sono caratterizzate da densità e temperature estremamente basse (1 particella/cm³; 10–100 K)

Considerazioni termodinamiche

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0 \quad \text{ma} \quad T\Delta S \sim 0 \quad \text{quindi} \quad \Delta G < 0 \quad \text{se} \quad \Delta H < 0$$

possono tuttavia avvenire reazioni con $\Delta H > 0$ quando intervengono radiazioni elettromagnetiche che forniscono l'energia necessaria

Considerazioni cinetiche

A temperature così basse sono sufficientemente veloci solo reazioni con $E_a \sim 0$ ovvero reazioni tra uno ione e un atomo o una molecola neutra (lo ione polarizza la specie neutra; in questo modo si esercita un'attrazione tra le due particelle che porta alla reazione)

Nelle nubi interstellari possono avvenire termicamente (cioè senza l'intervento della radiazione) soltanto reazioni esotermiche e con $E_a = 0$ (reazioni fra uno ione e una specie neutra)