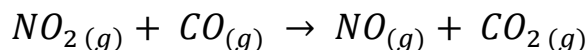


IL MECCANISMO DI REAZIONE – prof. E. M. Bruti

Una delle applicazioni più utili della Cinetica Chimica è l'abilità di utilizzare l'equazione cinetica per determinare il meccanismo di reazione.

Il meccanismo di reazione descrive la *sequenza dei passaggi elementari* (reazioni chimiche) che portano i reagenti a trasformarsi in prodotti.

Consideriamo, come esempio, la seguente reazione:



Basandoci sulla stechiometria, potremmo ipotizzare che questa reazione avvenga tramite la collisione tra una molecola di diossido di azoto con una molecola di monossido di carbonio. Per cui l'equazione cinetica risulterebbe di primo ordine rispetto al monossido e di primo ordine rispetto al diossido, di secondo ordine complessivo:

$$v = k [NO_2][CO]$$

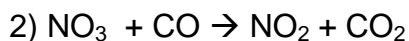
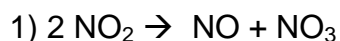
Operando esperimenti di cinetica, il risultato porta alla seguente equazione cinetica:

$$v = k [NO_2]^2$$

Dal momento che l'equazione ricavata sperimentalmente non è uguale a quella ipotizzata, risulta evidente che la reazione NON procede così come mostrato dalla stechiometria, ma procede attraverso *un meccanismo che include più passaggi*. Reazioni che includono più processi elementari, a volte, sono chiamate reazioni complesse.

L'equazione cinetica è utilizzata per individuare il corretto meccanismo della reazione.

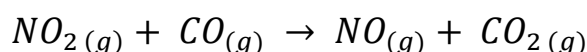
Una reazione che procede a stadi è simile ad assemblare un'auto in una catena di montaggio, dove ogni passaggio è una collisione tra reagenti. Ora che sappiamo che la reazione non procede secondo la stechiometria, è possibile eseguire esperimenti che portano ad individuare gli intermedi di reazione e procedere ad ipotizzare un meccanismo che sia compatibile con le osservazioni svolte. Dal momento che l'equazione cinetica è del secondo ordine rispetto al diossidi di azoto, deve essere presente uno step con questa molecolarità. Prendiamo in esempio il seguente meccanismo (tutti allo stato gassoso):



Il processo globale si ottiene sommando le due equazioni e diventa:



Ovvero:



Il triossido di azoto è un *intermedio di reazione*. Gli intermedi di reazione sono sostanze prodotte da una reazione che sono consumate dalla reazione successiva e quindi non compaiono nella reazione stechiometrica.

Consideriamo ora le velocità dei singoli passaggi. **La velocità della reazione è determinata dal passaggio più lento del meccanismo.** Dall'equazione cinetica è evidente che il passaggio che determina la velocità della reazione è il primo.

Il passaggio più lento si definisce *stadio determinante* o *stadio limitante la velocità di reazione*. E' importante conoscere lo stadio lento non solo per conoscere il meccanismo della reazione, ma soprattutto per poter intervenire efficacemente sul controllo della velocità.

In questa reazione, ad esempio, aumentare la concentrazione di monossido di C non porterebbe ad alcun aumento della velocità di reazione. Aggiungere, invece, un catalizzatore che favorisca la produzione di monossido di N e triossido di N porterebbe ad un notevole incremento della velocità.

Un modo semplice, ma efficace, per capire e visualizzare l'azione dello stadio più lento è quello di immaginare di travasare un liquido utilizzando diversi imbuto con diametro diverso: l'imbuto col diametro più piccolo sarà quello che determinerà la velocità con cui travasare il liquido, indipendentemente dalla posizione nel meccanismo di reazione.



The rate of water flowing into the final flask is determined by the rate determining step, which is the slowest step. The slowest step of this process is when water flows out of the smallest funnel