

# Cinetica chimica

La cinetica chimica studia la velocità delle reazioni, il tempo necessario ad una reazione per raggiungere l'equilibrio.

## Meccanismo della reazione

Serie delle reazioni intermedie o atti reattivi.

Meccanismo del singolo atto reattivo:  $A + B \longrightarrow C + D$

Perché una reazione avvenga si devono verificare le seguenti condizioni:

- 1) Che **A** e **B** si urtino
- 2) Che l'urto sia efficace, cioè che avvenga con energia sufficiente
- 3) Che l'urto avvenga in zone reattive (fattore sterico)



Il passaggio attraverso un complesso attivato vale anche reazioni diverse come:



Il procedere della reazione dipende dal numero di urti e dall'energia delle particelle (*energia cinetica, vibrazionale, rotazionale, cioè quelle energia che dipendono dalla T*).



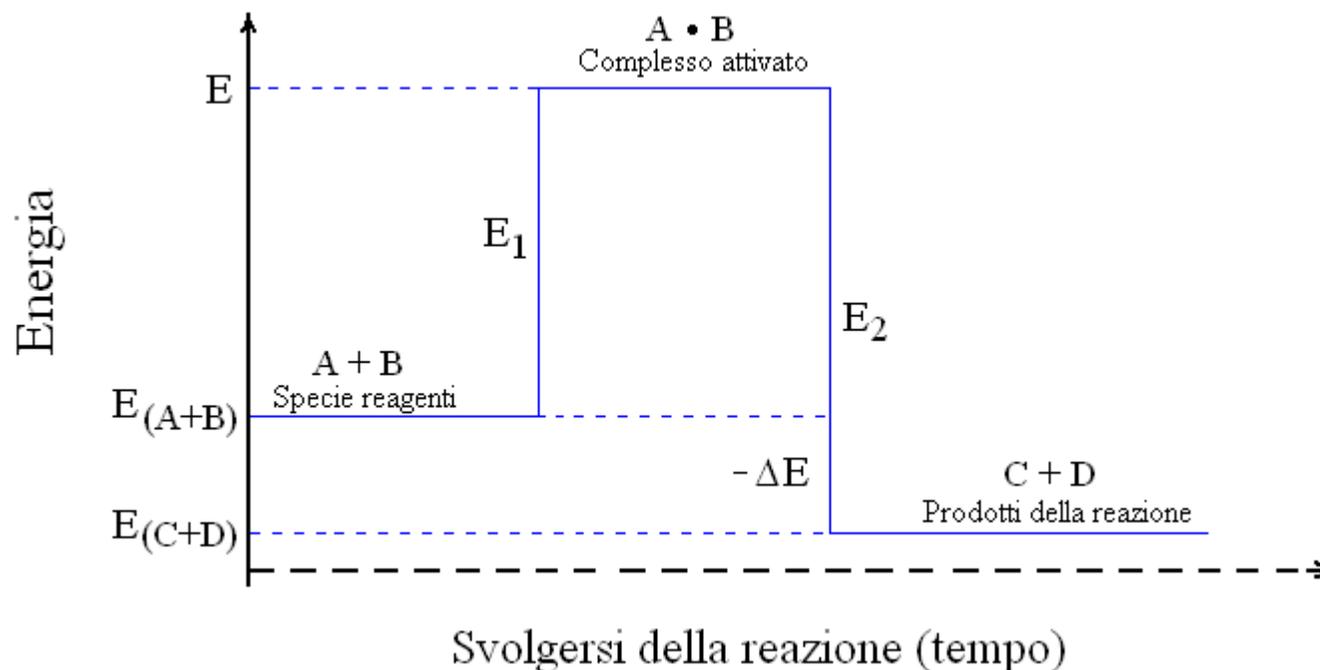
$E_{(A+B)}$  Contenuto di energia delle molecole A, B in determinate condizioni sperimentali.

$E_{(C+D)}$  Contenuto di energia delle molecole C, D nelle stesse condizioni sperimentali.

$E_1$  Energia di attivazione: energia che va fornita alle molecole A, B perché possa formarsi il complesso attivato (A•B)

$E_2$  Energia liberata nella formazione di C e D dal complesso attivato (rappresenta l'energia di attivazione della reazione inversa  $C + D \longrightarrow A + B$ )

$\Delta E$  Variazione di energia nella reazione  $A + b \longrightarrow C + D$  (costante a temperatura costante quale che sia il valore di energia di attivazione).

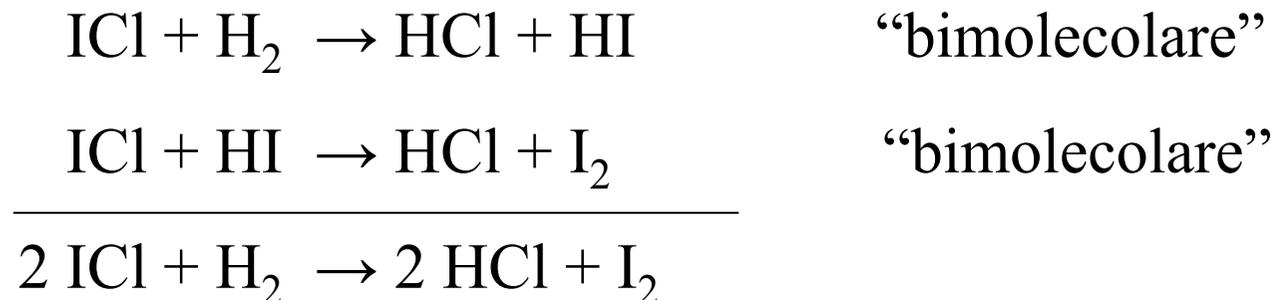


# Molecolarità della reazione

Si definisce molecolarità della reazione il **numero di particelle che costituiscono il complesso attivato**

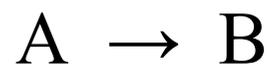


Sembrerebbe una reazione “trimolecolare” invece il meccanismo della reazione è:



Fondamentale è quindi conoscere il meccanismo della reazione

## Velocità della reazione



$$v = -\frac{dC_A}{dt}$$

$$v = \frac{dC_B}{dt}$$

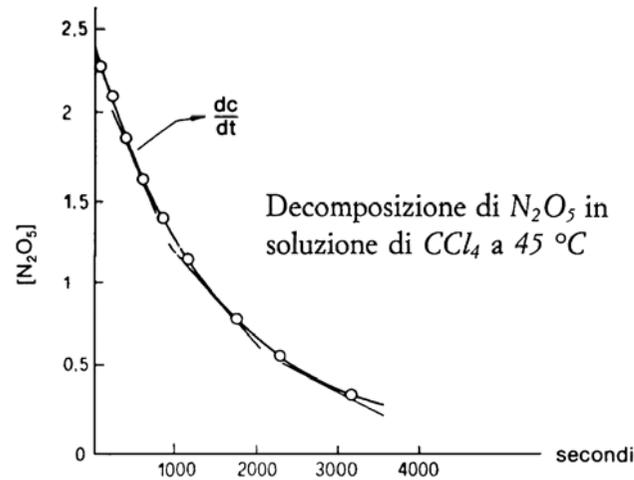
La relazione tra la velocità  $v$  e la concentrazione si ricava **sperimentalmente**

**Es.** Se una reazione consuma (o produce) gas si può seguire la variazione del volume  $V$  di gas nel tempo

**Es.** Se una reazione in soluzione consuma (o produce) ioni si può seguire la variazione della conducibilità specifica in funzione del tempo

In soluzione di  $\text{CCl}_4$  avviene la seguente reazione:  $2 \text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow 2 \text{N}_2\text{O}_4 + \text{O}_2$

Tempo (sec)	$[\text{N}_2\text{O}_5]$
0	2.33
184	2.08
319	1.91
526	1.67
867	1.36
1187	1.11
1877	0.72
2315	0.55
3144	0.34



Per trovare una relazione quantitativa tra velocità e concentrazione si procede per tentativi

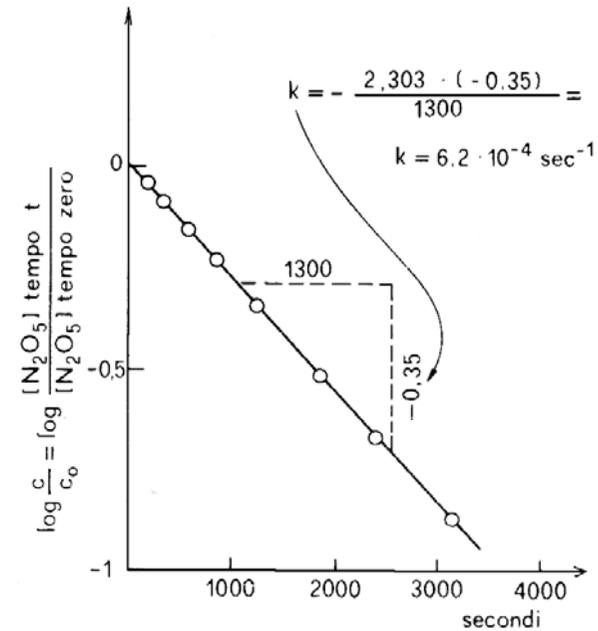
Facciamo l'ipotesi più semplice cioè che la velocità della reazione ( $\propto$  diminuzione della  $[\text{N}_2\text{O}_5]$ ) sia proporzionale alla  $C$   $-\frac{dC}{dt} = kC$

$$-\frac{dC}{C} = k dt \quad \text{integrata} \quad -\ln C = kt + \text{cost } t$$

Indicando con  $C_0$  il valore noto a  $t = 0$  (e considerando che  $\ln = 2.303 \log$ )

$$\log \frac{C}{C_0} = -\frac{k}{2.303} t$$

Tempo (sec)	Log $C/C_0$
0	0
184	-0.049
319	-0.086
526	-0.145
867	-0.234
1187	-0.326
1877	-0.510
2315	-0.627
3144	-0.836



Si conferma che  $-\frac{dC}{dt} = kC$

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

## Espressione generale della velocità di reazione



$$\vec{v} = \vec{k}[A]^\alpha \cdot [B]^\beta$$

Determinazione di  $\alpha$

$\alpha$  e  $\beta$  si ricavano sperimentalmente  
Normalmente sono numeri interi (maggiormente 1 o 2)  
possono anche essere seminteri ( $1/2$ )

Si controlla come varia la  $[A]$  nel tempo in presenza di un forte eccesso di B

Se i  $\ln[A]$  sono funzione lineare del tempo vuol dire che  $\alpha = 1$  (come nel caso precedente)

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k[A]^1 \xrightarrow{\text{separiamo le variabili}} \frac{d[A]}{[A]} = -kdt \xrightarrow{\text{integrata}} \ln[A] = -kt + \text{cost}$$

Se si trova che sono funzione lineare del tempo i valori i  $\frac{1}{[A]}$  vuol dire che  $\alpha = 2$

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k[A]^2 \xrightarrow{\text{separiamo le variabili}} \frac{d[A]}{[A]^2} = -kdt \xrightarrow{\text{integrata}} \frac{1}{[A]} = -kt + \text{cost}$$

Lavorando con un forte eccesso di A si procede controllando la  $[B]$  nel tempo per ricavare  $\beta$

Per la reazione inversa possiamo scrivere:  $\vec{v} = \vec{k}[C]^\gamma \cdot [D]^\delta$

# Ordine di reazione

Data una reazione generica  $a A + b B \rightarrow c C$

$$v = k[A]^\alpha \cdot [B]^\beta$$

Si definisce Ordine di Reazione la somma di  $(\alpha + \beta)$

Si definiscono **reazioni elementari** quelle reazioni in cui gli indici di reazione coincidono con i coefficienti della reazione cioè  $\alpha = a$  e  $\beta = b$   
(sono pochissime le reazioni elementari)

Es.1  $2 C_2H_{6(g)} \rightarrow C_{10}H_{22(g)}$   $v = k [C_2H_6]^2$  **reazione del II° ordine**

Es.2  $2 NO_{(g)} + Cl_{2(g)} \rightarrow 2 NOCl_{(g)}$   $v = k [NO]^2 \cdot [Cl_2]$  **reazione del III° ordine**

Es.3  $2 ICl + H_2 \rightarrow 2 HCl + I_2$

Dal meccanismo della reazione sappiamo che la reazione avviene in due step

$ICl + H_2 \rightarrow 2 HCl + I_2$       lenta       $v = k [H_2] \cdot [ICl]$       **reazione del II ordine**

$ICl + HCl \rightarrow HCl + I_2$       veloce

Costanti di equilibrio cinetiche e costanti di equilibrio termodinamiche



$$\vec{v} = \vec{k}[A]^\alpha \cdot [B]^\beta$$

$$\overleftarrow{v} = \overleftarrow{k}[C]^\gamma \cdot [D]^\delta$$

All'equilibrio le due velocità sono uguali e le concentrazioni dei vari composti rimangono costanti

$$\vec{v} = \overleftarrow{v} \quad \text{quindi} \quad \vec{k}[A]_{eq}^\alpha \cdot [B]_{eq}^\beta = \overleftarrow{k}[C]_{eq}^\gamma \cdot [D]_{eq}^\delta$$

$$\frac{\vec{k}}{\overleftarrow{k}} = \frac{[C]_{eq}^\gamma \cdot [D]_{eq}^\delta}{[A]_{eq}^\alpha \cdot [B]_{eq}^\beta} = K_{eq}$$

**Solo per le reazioni elementari la costante termodinamica coincide con la costante cinetica di equilibrio**

## Velocità di reazione e temperatura

1. La velocità di reazione è funzione crescente del n° di urti efficaci nell'unità di tempo
2. Gli urti sono efficaci solo se l'energia cinetica delle particelle è maggiore o uguale  $E_a$
3. L'energia cinetica media delle molecole è proporzionale alla temperatura assoluta

Si intuisce che deve esistere una relazione tra velocità di reazione e Temperatura

Cerchiamo empiricamente una relazione tra costante di velocità e temperatura



$$v = k [\text{NO}_2]^2$$

reazione del II° ordine

T (K)	$k_{\rightarrow}$ (litri·mol <sup>-1</sup> ·s <sup>-1</sup> )
603.5	0.775
627.0	1.81
641.0	2.88
651.5	4.11
656.0	4.74

Elaborando questi dati si ricava che c'è una relazione lineare tra  $\log k_{\rightarrow}$  e  $1/T$

$$\ln k_{\rightarrow} \propto (1/T)$$

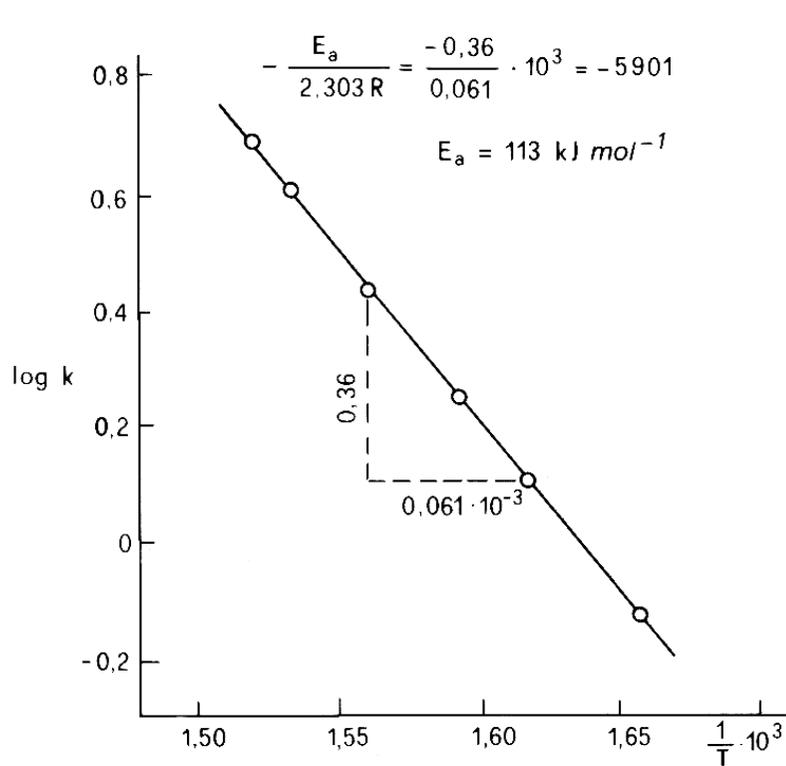
$$k_{\rightarrow} = A e^{B/T}$$

$1/T$ (K <sup>-1</sup> )	$\log k_{\rightarrow}$
$1.657 \cdot 10^{-3}$	-0.1107
$1.595 \cdot 10^{-3}$	0.2577
$1.560 \cdot 10^{-3}$	0.4600
$1.535 \cdot 10^{-3}$	0.6138
$1.525 \cdot 10^{-3}$	0.6758

Arrhenius e van't Hoff dimostrarono che  $B = -(E_a/R)$

$E_a$  = energia di attivazione ed  $R$  = costante dei gas

$$\vec{k} = A e^{-\frac{E_a}{RT}}$$



$$\vec{k} = A e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

Passando ai *log* decimali

$$\log \vec{k} = -\frac{E_a}{2.303RT} + \text{cost}$$

Per una reazione all'equilibrio  $\rightleftharpoons$

$$\vec{k} = \vec{A} \cdot e^{-\frac{\vec{E}_a}{RT}}$$

$$\overleftarrow{k} = \overleftarrow{A} \cdot e^{-\frac{\overleftarrow{E}_a}{RT}}$$

$$K = \frac{\vec{k}}{\overleftarrow{k}} = A^* \cdot e^{-\frac{(\vec{E}_a - \overleftarrow{E}_a)}{RT}}$$

$$\ln K = -\Delta E/RT + \text{cost}$$

$$\text{da cui} \quad d \ln K / dT = \Delta E / RT^2$$

Relazione molto simile all'equazione di van't Hoff

Si poteva arrivare allo stesso risultato anche con considerazioni logiche

1) La velocità di reazione è funzione crescente del n° di urti efficaci nell'unità di tempo

2) Gli urti sono efficaci solo se l'energia cinetica delle particelle è maggiore o uguale  $E_a$

il numero di urti efficaci è proporzionale al numero di molecole che hanno una energia cinetica nella direzione d'urto almeno uguale all' $E_a$

3) L'energia cinetica media delle molecole è proporzionale alla temperatura assoluta

il numero di queste molecole è dato dalla relazione  $N_{E_a} = N \cdot e^{-E_a/RT}$  (legge di Maxwell-Boltzmann)

Essendo la costante di velocità proporzionale a  $N_{E_a}$

$$k_{\rightarrow} = \text{cost} \cdot e^{-E_a/RT}$$

# Reazioni fotochimiche

## L'energia di attivazione può essere fornita anche mediante energia radiante (radiazioni)

Ad ogni radiazione di frequenza  $\nu$  è associato un quanto di energia  $\varepsilon$  (fotone)

$$\varepsilon = h\nu \quad \text{dove } h = \text{cost. di Planck } 6.626 \cdot 10^{-34} \text{ J sec}$$

Questa espressione esprime che una radiazione manifesta la propria energia in modo discontinuo per quanti di energia  $\varepsilon$

$\varepsilon = h\nu$  energia di 1 fotone; se considero una mole di fotoni cioè  $6.022 \cdot 10^{23}$  unità fotoniche, abbiamo l'Einstein (E)

$$E = N h \nu \quad \text{J/mol} \quad \text{essendo} \quad \nu = c/\lambda \quad \text{si ha:}$$

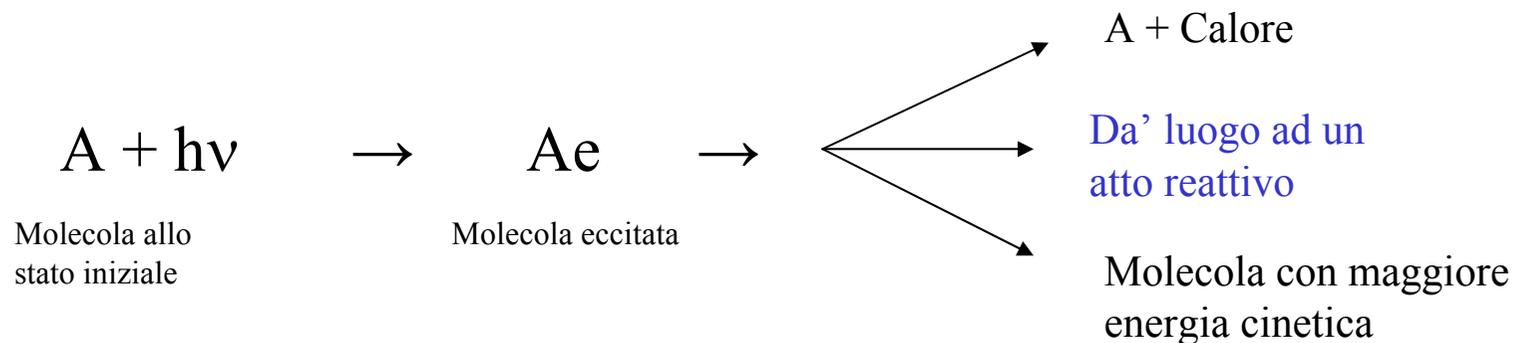
$$E = \frac{N^\circ h c}{\lambda} = \frac{6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} \cdot 6.626 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{sec} \cdot 2.998 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{sec}^{-1}}{\lambda} \text{ J mol}^{-1}$$

Esprimendo il valore di  $\lambda$  in  $nm$

$$(1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m})$$

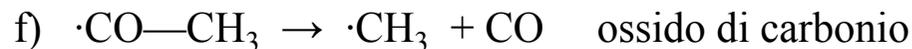
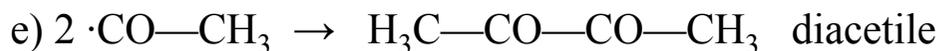
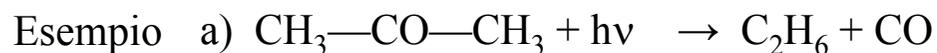
$$E = \frac{11.963 \cdot 10^4}{\lambda} \text{ kJ/mol}$$

**Le reazioni provocate da radiazione con  $\approx 200 \text{ nm} < \lambda < \approx 800 \text{ nm}$  sono dette reazioni fotochimiche**



Si definisce rendimento quantico ( $\Phi$ ) della reazione fotochimica il rapporto fra il numero di molecole che hanno reagito e numero di fotoni assorbiti

$$\Phi = \frac{n^{\circ} A(\text{reagenti})}{N\nu}$$



# La fotosintesi clorofilliana

E sicuramente la reazione fotochimica più studiata e non ancora del tutto chiara

Vi è un assorbimento di energia solare nel campo dei 450 *nm* ( $\approx 266$  kJ) e si produce glucosio e ossigeno (sono le basi della conservazione della vita sulla terra)



Nonostante la semplicità di questo schema la fotosintesi è assai complessa, perché avviene attraverso numerosi stadi intermedi, non tutti ben identificati.

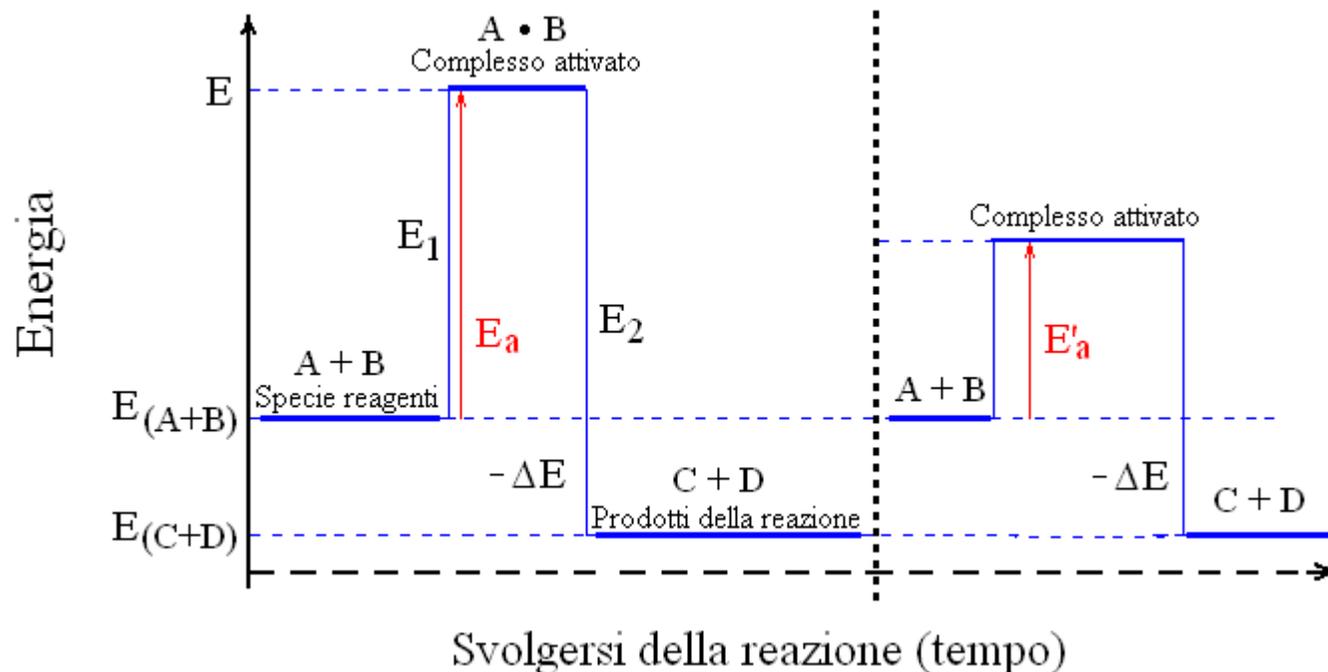
In realtà il glucosio non è il prodotto ultimo della fotosintesi; esso polimerizza poi in amido e in cellulosa.

# I catalizzatori

I catalizzatori sono sostanze che fanno variare la velocità di reazione e si ritrovano inalterati alla fine di essa non compaiono nelle equazioni globali e non provocano variazioni della costante di equilibrio.

I *catalizzatori* positivi aumentano la velocità di reazione di centinaia o migliaia di volte semplicemente riducendo  $E_a$ .

I catalizzatori negativi (*Inibitori*) diminuiscono la velocità di reazione (Esempio di inibitori sono gli antidetonanti delle benzine)



# I catalizzatori

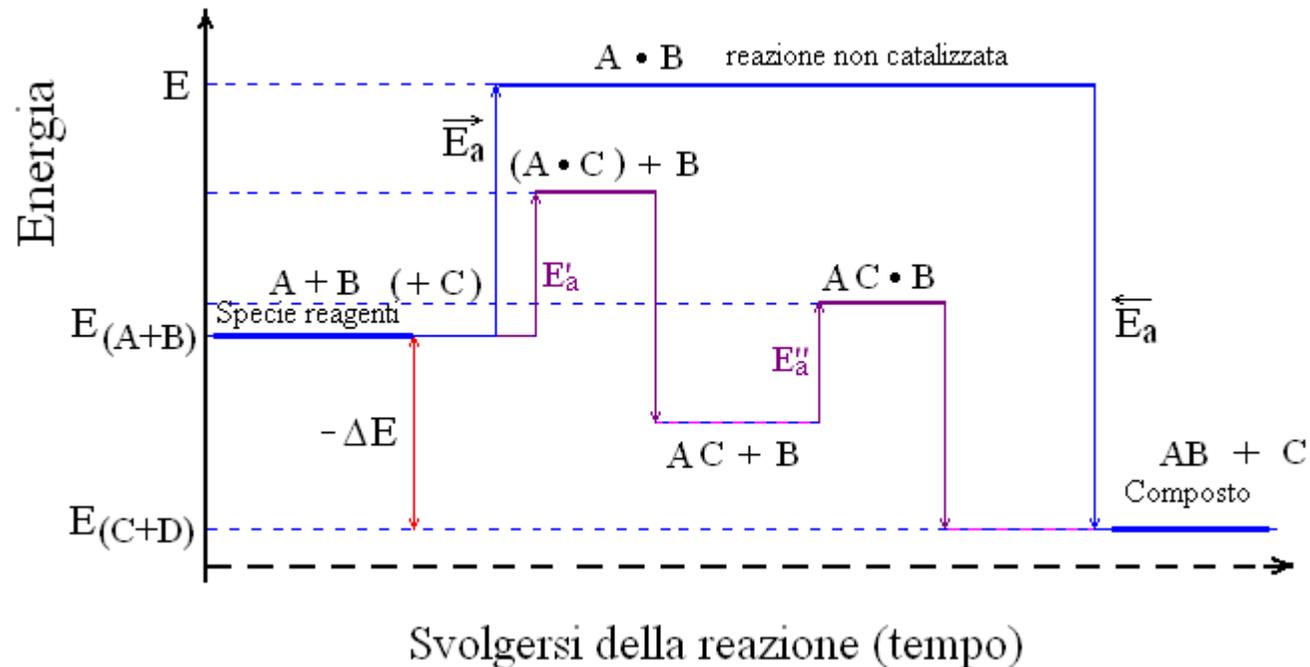
Quando il catalizzatore si trova nella stessa fase in cui sono presenti i reagenti della reazione da catalizzare allora si parla di ***catalisi omogenea*** o ***catalisi di trasporto***:  
*Es. è un catalizzatore gassoso in una reazione tra specie chimiche gassose o un catalizzatore solubile presente nella soluzione di reazione.*

Quando invece il catalizzatore si trova in una fase a se, diversa da quella in cui avviene la reazione si parla di ***catalisi eterogenea*** o ***catalisi di contatto***: *Es. è un catalizzatore solido in una reazione tra gas.*

Vi sono un gran numero di sostanze a carattere catalitico altamente specifico che si chiamano ENZIMI, trattasi di sostanze organiche assai complesse di natura proteica la cui funzione è essenziale nella chimica degli organismi viventi. Questi enzimi fanno svolgere in una determinata direzione e con una ben precisa velocità reazioni biologiche di idrolisi o di ossidoriduzione. Questo tipo di catalisi si dice appunto ***catalisi enzimatica***.

# Catalisi omogenea

I meccanismi di catalisi omogenea sono tanti, e di rado sono noti con ragionevole certezza. Tuttavia si può affermare che i fenomeni di catalisi omogenea avvengono attraverso la formazione di prodotti intermedi fra catalizzatore e reagenti con energia di attivazione più bassa di quella necessaria al processo diretto fra reagenti e prodotti.



Un esempio di catalisi omogenea si ha nell'ossidazione dell'anidride solforosa ad anidride solforica usando ossido di azoto come catalizzatore.

Reazione non catalizzata:  $2 \text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{SO}_3$  *lenta*

Reazione catalizzata da NO:



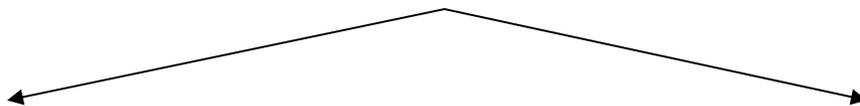
Sommando  $2 \text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{SO}_3$  *e quindi anch'essa è veloce*

Il catalizzatore compare nella reazione sia come reagente che come prodotto della reazione.

# Catalisi eterogenea

Vediamo il caso d un catalizzatore solido in una reazione fra gas.

Il primo passo è l'*adsorbimento* del gas sul catalizzatore.



**Adsorbimento fisico:** l'adsorbimento avviene mediante interazioni deboli (forze di van der Waals) tra gas e solido

**Adsorbimento chimico o chemiassorbimento:** l'adsorbimento avviene mediante interazioni specifiche con forze del tipo di quelle operanti nei legami chimici.

L'adsorbimento fisico spontaneo di molecole gassose sulla superficie del solido avviene con  $\Delta G < 0$ , anche il  $\Delta S < 0$  in quanto il le molecole del gas passano da uno stato altamente disperso ad uno meno disperso.

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

Il  $\Delta H < 0$  reazione esotermica, l'adsorbimento è quindi favorito dalle basse temperature.

Gas assorbito	Solido assorbente	$\Delta H$ (kcal/mol)
O <sub>2</sub>	NiO	-55
CO	MnO	-65
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	Cu <sub>2</sub> O	-20
H <sub>2</sub>	Mo	-40
H <sub>2</sub>	Ni	-20

## Catalisi eterogenea e temperatura

- L'efficienza del catalizzatore aumenta al diminuire della T
- La velocità della reazione aumenta all'aumentare della T

Per ogni reazione che si fa avvenire su catalizzatore con adsorbimento fisico **esiste sempre una temperatura ottimale alla quale la resa della reazione è massima.**

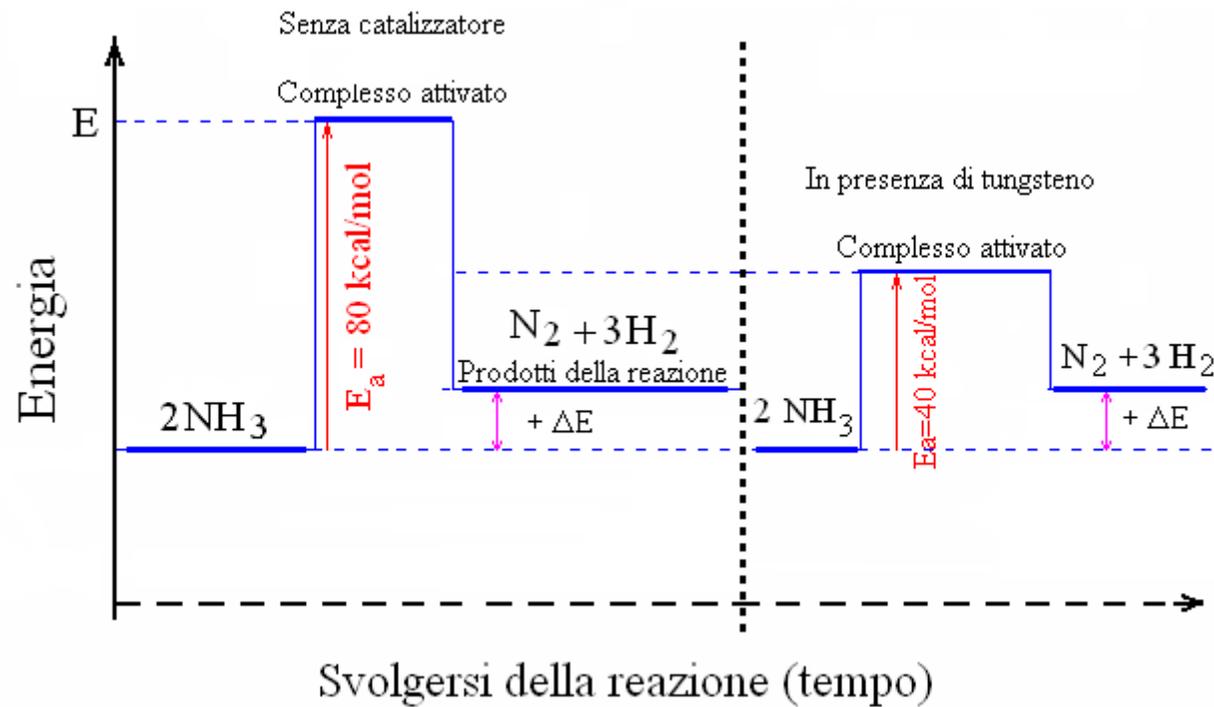
L'adsorbimento su un catalizzatore solido avviene in **centri attivi** presenti in superficie o sulle punte

Atomi insaturi

Difetti reticolari

Per aumentare l'efficienza di un catalizzatore di solito si usano polveri sottilissime in modo da aumentare la superficie di contatto e l'effetto delle punte

Per la reazione  $2 \text{NH}_3 \rightarrow \text{N}_2 + 3 \text{H}_2$



## Specificità dei catalizzatori

La natura del catalizzatore ha grande importanza nello svolgimento della reazione catalizzata specie per i composti organici.

