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 ⟶ 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)

$$A + B \longrightarrow \underset{\text{Complesso attivato}}{(A \bullet B)} \longrightarrow C + D$$

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

$$A \longrightarrow \underset{\text{Stato attivato}}{(A^*)} \longrightarrow B$$

$$A \longrightarrow \underset{\text{Stato attivato}}{(A^*)} \longrightarrow B + C$$

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).***

Energetica della reazione: **A + B** ⟶ **(A•B)** ⟶ **C + D**

Complesso attivato

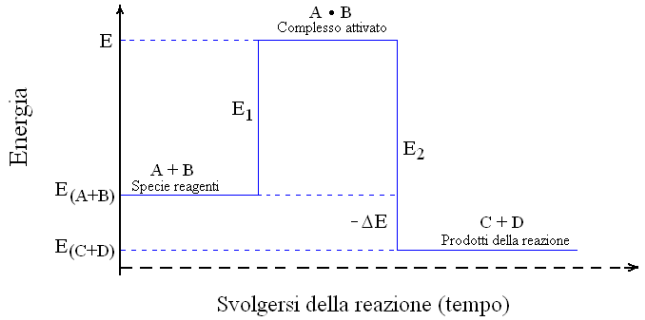
$E_{(A+B)}$ Contenuto di energia delle molecole A, B in determinate condizioni sperimentali.

$E_{(C+D)}$ 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 ⟶ A + B)

ΔE Variazione di energia nella reazione A + b ⟶ 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**

Esempio: $2\ ICl + H_2 \rightarrow 2\ HCl + I_2$

Sembrerebbe una reazione "trimolecolare" invece il meccanismo della reazione è:

$ICl + H_2 \rightarrow HCl + HI$ "bimolecolare"

$ICl + HI \rightarrow HCl + I_2$ "bimolecolare"

$2\ ICl + H_2 \rightarrow 2\ HCl + I_2$

Fondamentale è quindi conoscere il meccanismo della reazione

Velocità della reazione

$$A \rightarrow B$$

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

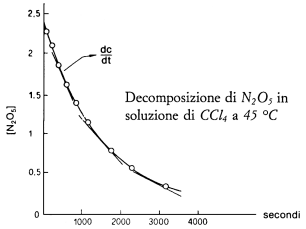
La relazione tra la velocità *v* e la concentrazione si ricava **sperimentalmente**

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 CCl_4 avviene la seguente reazione: $2\,N_2O_5 \rightarrow 2\,N_2O_4 + O_2$

Tempo (sec)	$[N_2O_5]$
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



Decomposizione di N_2O_5 in soluzione di CCl_4 a 45 °C

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

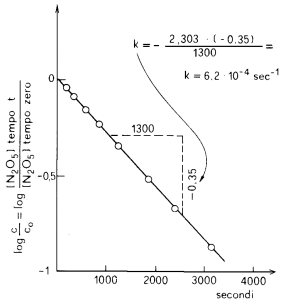
Facciamo l'ipotesi più semplice cioè che la velocità della reazione(∝ diminuzione della $[N_2O_5]$) sia proporzionale alla C $-\frac{dC}{dt} = kC$

$-\frac{dC}{C} = kdt$ integrata $-\ln C = kt + \cos t$

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

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

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 $-\frac{dC}{dt} = kC$

$v = \frac{d[N_2O_5]}{dt} = k[N_2O_5]$

Espressione generale della velocità di reazione

A + B $\rightleftharpoons$ **C + D**

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

α e β si ricavano sperimentalmente
Normalmente sono numeri interi (maggiormente 1 o 2)
possono anche essere seminteri (½)

Determinazione di α

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 α = **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 α = **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 β

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

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

Es.2 $2\,NO_{(g)} + Cl_{2(g)} \rightarrow 2\,NOCl_{(g)}$ $\boldsymbol{v = k\,[NO]^2\cdot[Cl_2]}$ **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 $\boldsymbol{v = k\,[H_2]\cdot[ICl]}$ **reazione del II ordine**

$ICl + HCl \rightarrow HCl + I_2$ veloce

Costanti di equilibrio cinetiche e costanti di equilibrio termodinamiche

$$a\,\mathbf{A} + b\,\mathbf{B} \rightleftharpoons c\,\mathbf{C} + d\,\mathbf{D}$$

$$\vec{v} = \vec{k}[A]^{\alpha} \cdot [B]^{\beta} \qquad \overleftarrow{v} = \overleftarrow{k}[C]^{\gamma} \cdot [D]^{\delta}$$

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

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

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

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

$2\ NO_{2(g)} \rightarrow 2\ NO_{(g)} + O_{2(g)}$ $\qquad v = k\,[NO_2]^2$ $\qquad$ reazione del II° ordine

T (K)	$k_{\rightarrow}$ (litri·mol^{-1}·s^{-1})
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

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

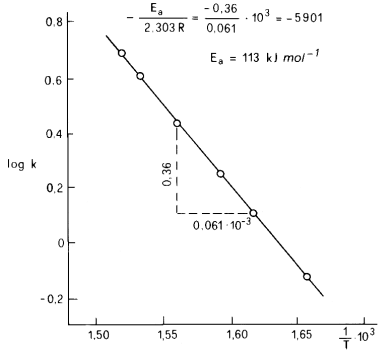
$$k_{\rightarrow} = A\ e^{B/T}$$

1/T (K^{-1})	*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

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



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

Passando ai *log* decimali

$$\log \vec{k} = -\frac{E_a}{2.303R} \cdot \frac{1}{T} + \text{ cost}$$

Per una reazione all'equilibrio $\rightleftharpoons$

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

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

$ln\ K = - \Delta E/RT + cost$ da cui $d ln K/dT = \Delta E/RT^2$

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 $N_{Ea} = N \cdot e^{-Ea/RT}$ (legge di Maxwell-Boltzmann)

Essendo la costante di velocità proporzionale a N_{Ea}

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

Reazioni fotochimiche

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

Ad ogni radiazione di frequenza ν è associato un quanto di energia ε (fotone)

$\varepsilon = \mathbf{h}\nu$ dove h= cost. di Planck 6.626*10-34 J sec

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

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

$E = Nh\nu$ J/mol essendo $\nu = c/\lambda$ si ha:

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

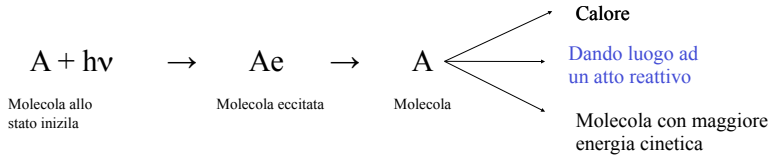
Esprimendo il valore di λ in *nm*

(1 *nm* = 10^{-9} *m*)

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

Le reazioni provocate da radiazione con ≈200 *nm* < λ < ≈800 *nm* sono dette reazioni fotochimiche

M. Pasquali



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

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

Esempio a) $CH_3—CO—CH_3 + h\nu \rightarrow C_2H_6 + CO$

b) $CH_3—CO—CH_3 + h\nu \rightarrow H_3C\cdot + \cdot CO—CH_3$

c) $H_3C\cdot + \cdot CO—CH_3 \rightarrow CH_3—CO—CH_3$

d) $\cdot CO—CH_3 \rightarrow \cdot CH_3 + CO$ ossido di carbonio

e) $2\ \cdot CH_3 \rightarrow H_3C—CH_3$ etano

f) $2\ \cdot CO—CH_3 \rightarrow H_3C—CO—CO—CH_3$ diacetile

La fotosintesi clorofilliana

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

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

$$6\ CO_{2(g)} + 6\ H_2O_{(l)} + h\nu \rightarrow C_6H_{12}O_{6(s)} + 6O_{2(g)} \qquad \Delta G° = 2890\ kJ$$

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

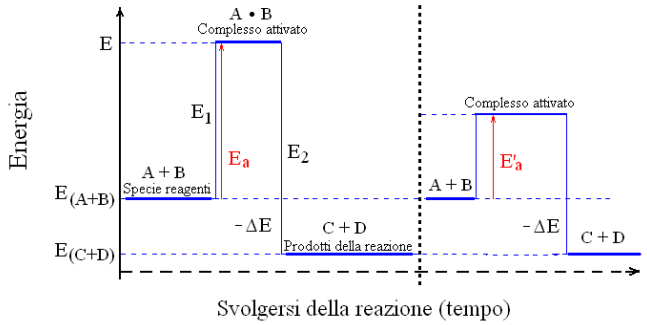
In realtà il glucosio non è il prodotto ultimo della fotosintesi; esso polimerizza poi in amido e in cellulosa.

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

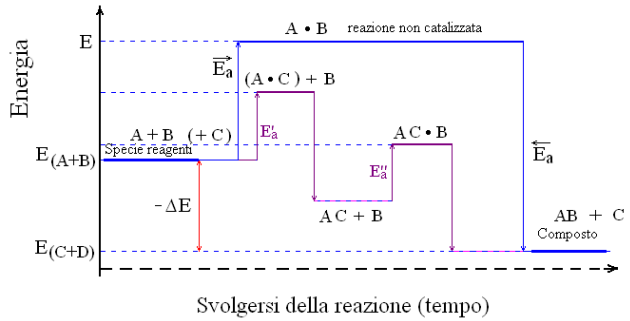
Quando il catalizzatore si trova nella stessa fase in cui sono presenti i reagenti della reazione da catalizzare allora si parla di ***catalisi omogenea*** o ***catalisi di trasporto***: *Es. è un catalizzatore gassoso in una reazione tra specie chimiche gassose o un catalizzatore solubile presente nella 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: $2\ SO_2 + O_2 \rightarrow 2\ SO_3$ *lenta*

Reazione catalizzata da NO:

$2\ NO + O_2 \rightarrow 2\ NO_2$ *veloce*

$2\ SO_2 + 2\ NO_2 \rightarrow 2\ SO_3 + 2\ NO$ *veloce*

Sommando $2\ SO_2 + O_2 \rightarrow 2\ SO_3$ *e quindi anch'essa è veloce*

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

Catalisi eterogenea

Vediamo il caso di 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 forse 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	ΔH (kcal/mol)
O_2	NiO	-55
CO	MnO	-65
C_2H_4	Cu_2O	-20
H_2	Mo	-40
H_2	Ni	-20

Catalisi eterogenea e temperatura

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

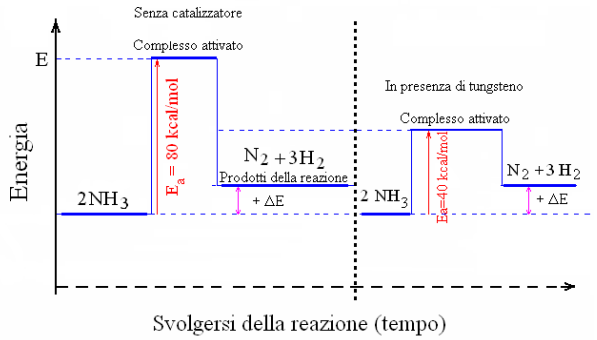
Per ogni reazione che si fa avvenire su catalizzatore con adsorbimento fisico **esiste sempre una temperatura ottimale alla quale la resa della reazione è massima.**

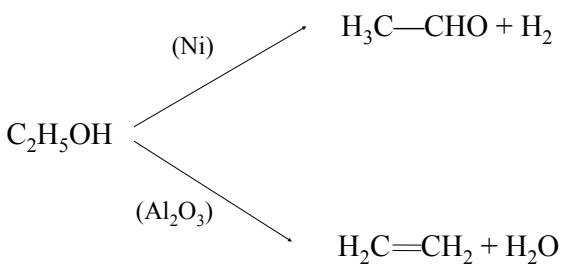
L'adsorbimento su un catalizzatore solido avviene in **centri attivi** presenti in superficie o sulle punte

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 $2\ NH_3 \rightarrow N_2 + 3\ H_2$



Specificità dei catalizzatori

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