

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 per 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*).



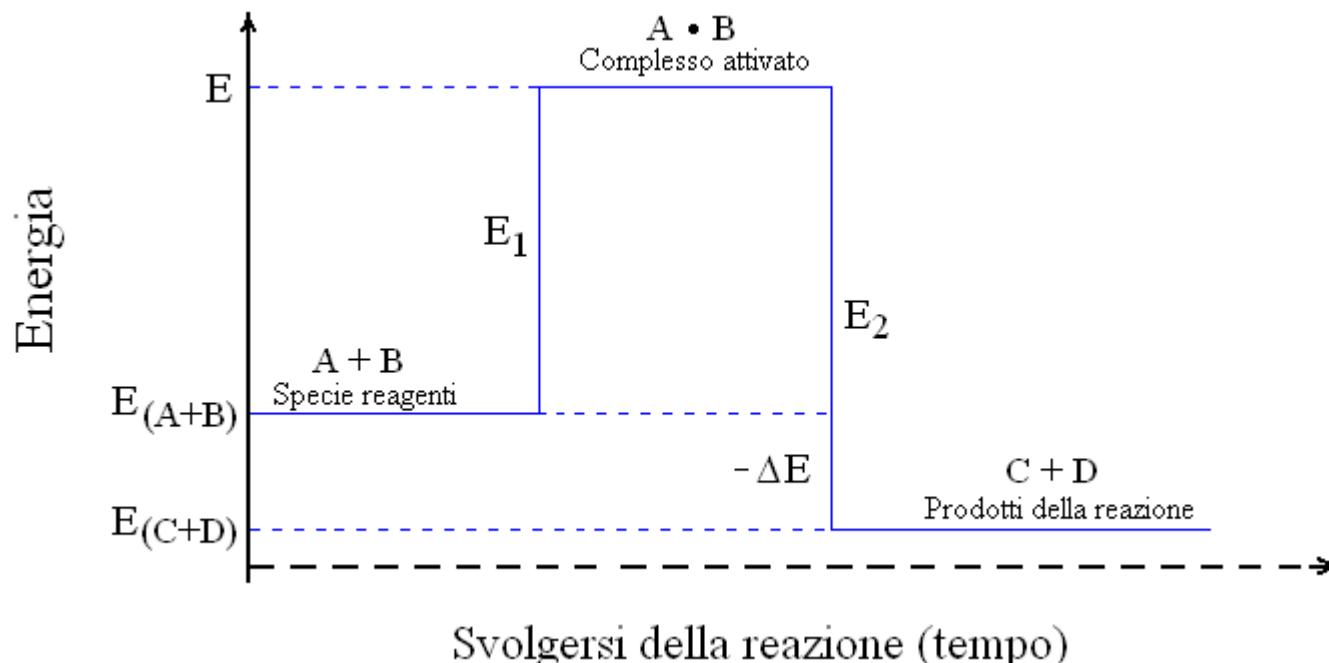
$E_{(A+B)}$ Contenuto di energia delle molecole A, B in determinate condizioni sperimentali.

$E_{(C+D)}$ 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 ($A \cdot B$)

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

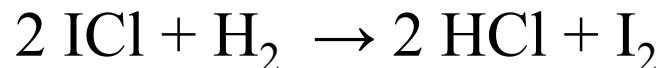
ΔE Variazione di energia nella reazione $A + B \longrightarrow C + D$ (costante a temperatura costante quale che sia il valore di energia di attivazione).



Molecolarità della reazione

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

Esempio:



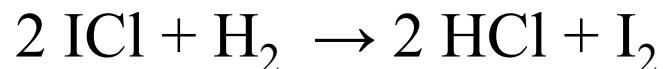
Sembrerebbe una reazione “trimolecolare” invece il meccanismo della reazione è:



“bimolecolare”

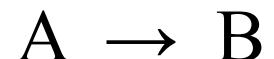


“bimolecolare”



Fondamentale è quindi conoscere il meccanismo della reazione

Velocità della reazione



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

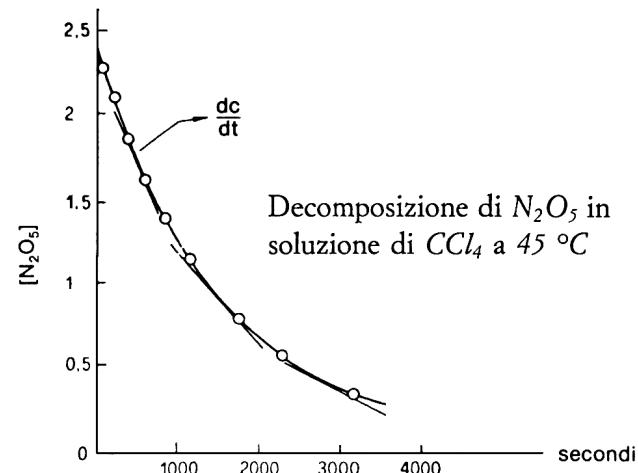
La relazione tra la velocità v e la concentrazione si ricava **sperimentalmente**

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: $2 \text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow 2 \text{N}_2\text{O}_4 + \text{O}_2$

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 sia proporzionale alla C (\propto diminuzione della $[\text{N}_2\text{O}_5]$)

$$-\frac{dC}{C} = kdt \quad \text{Integrata}$$

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)	$\log \frac{C}{C_0}$
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

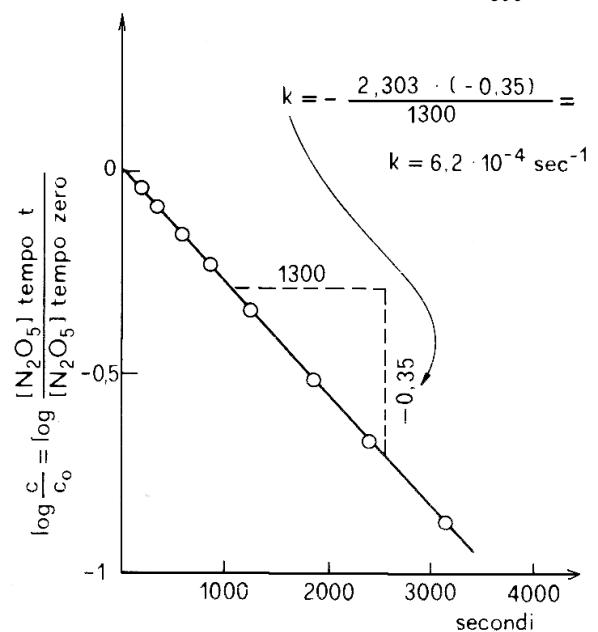
$$-\ln C = kt + \text{cost}$$

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

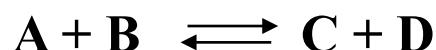
Si conferma che

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

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



Espressione generale della velocità di reazione



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

Determinazione di α

α e β si ricavano sperimentalmente
Normalmente sono numeri interi (maggiormente 1 o 2)
possono anche essere seminteri ($\frac{1}{2}$)

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 $\frac{1}{[A]}$ 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 β

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

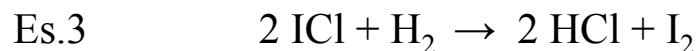
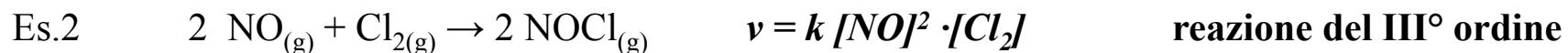
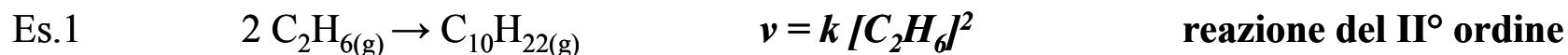
Ordine di reazione

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

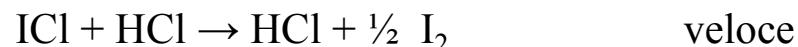
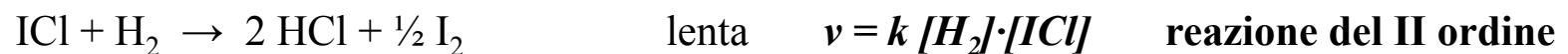
$$v = k[A]^\alpha \cdot [B]^\beta$$

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)



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



Costanti di equilibrio cinetiche e costanti di equilibrio termodinamiche



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

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

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

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

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

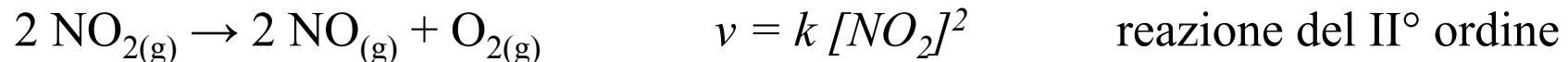
Solo per le reazioni elementari la costante termodinamica coincide con la costante cinetica di equilibrio

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



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

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 $1/T$

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

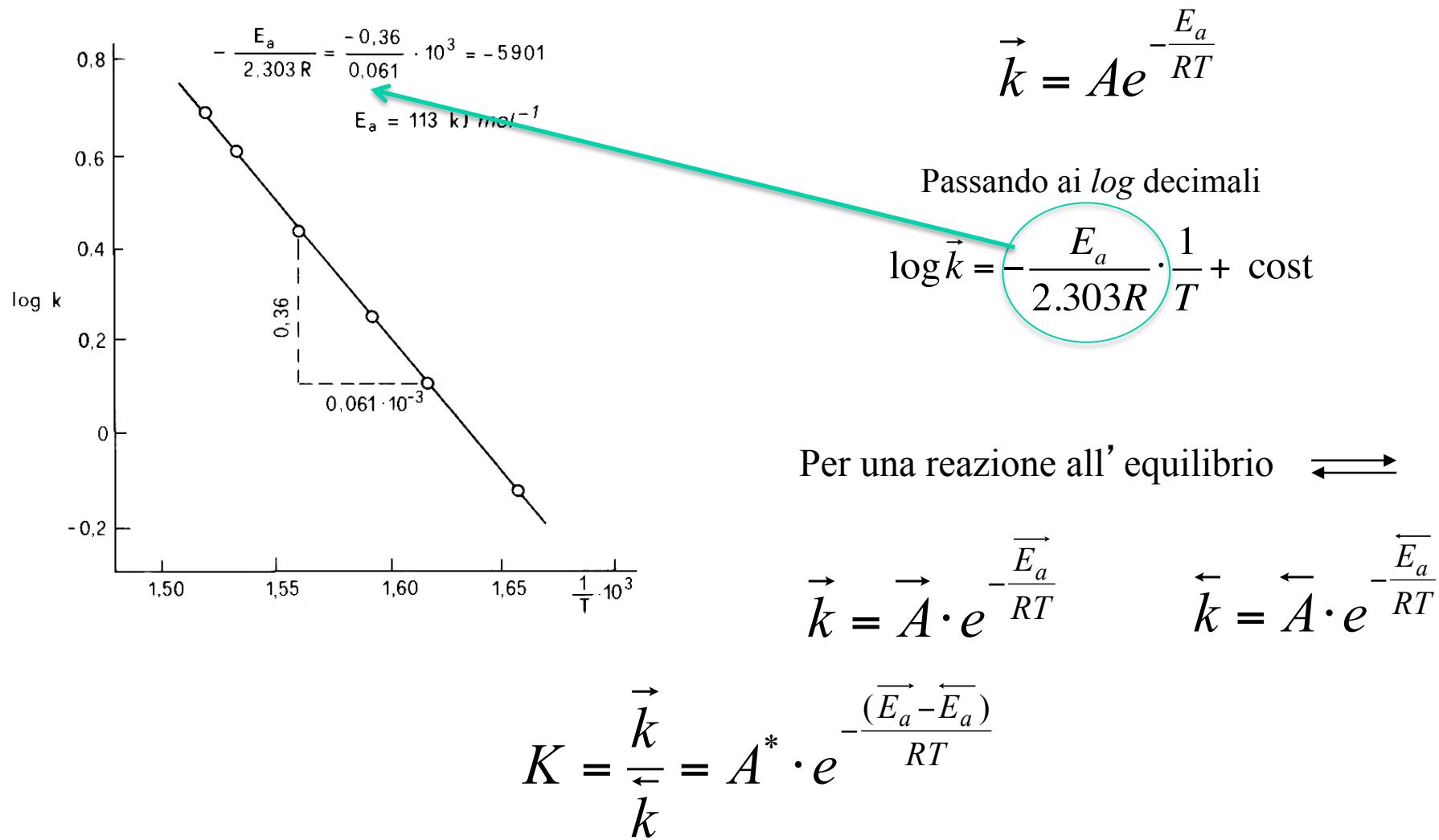
$$k_{\rightarrow} = A e^{B/T}$$

$1/T (\text{K}^{-1})$	$\log k_{\rightarrow}$
$1.657 \cdot 10^{-3}$	-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

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



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

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

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

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

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

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

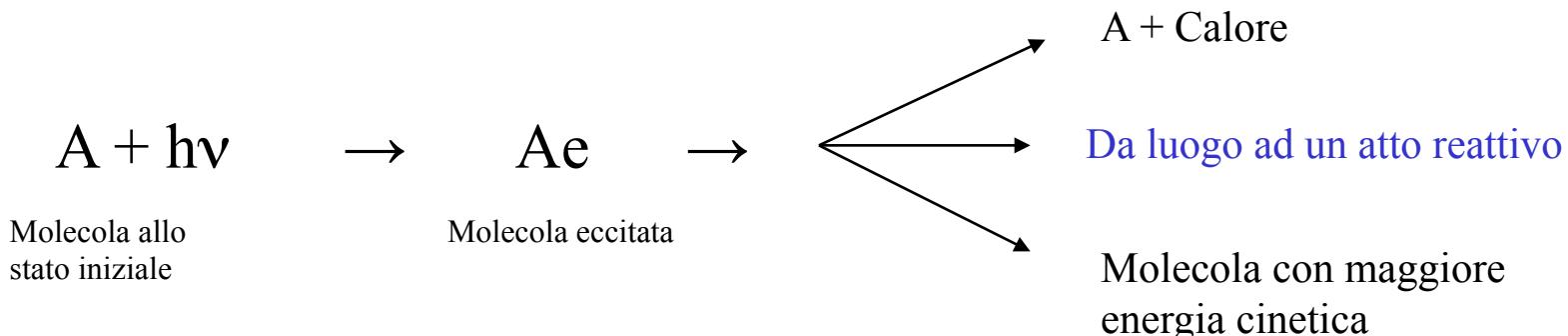
$$E = \frac{N^{\circ}hc}{\lambda} = \frac{6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} \cdot 6.626 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{sec}}{\lambda} \cdot 2.998 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{sec}^{-1} \text{ J mol}^{-1}$$

Esprimendo il valore di λ in nm

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

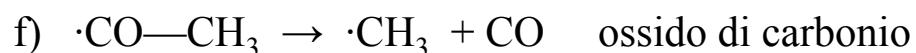
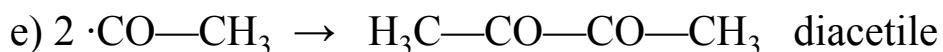
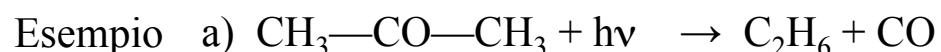
$$E = \frac{11.963 \cdot 10^4}{\lambda} \text{ kJ/mol}$$

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



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

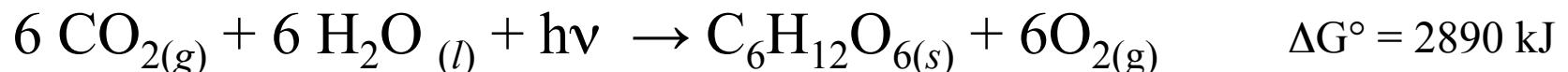
$$\Phi = \frac{n^{\circ}_{A(\text{reagenti})}}{N\nu}$$



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.

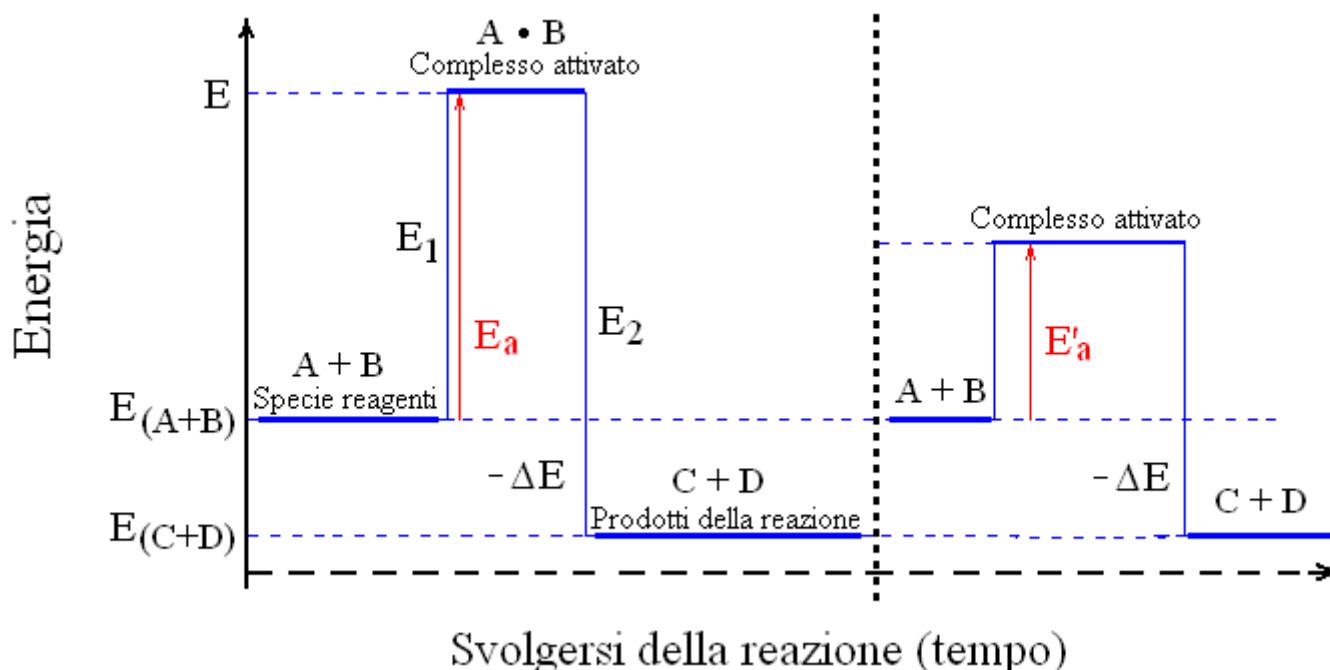
In realtà il glucosio non è il prodotto ultimo della fotosintesi; esso polimerizza poi in amido e in cellulosa.

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

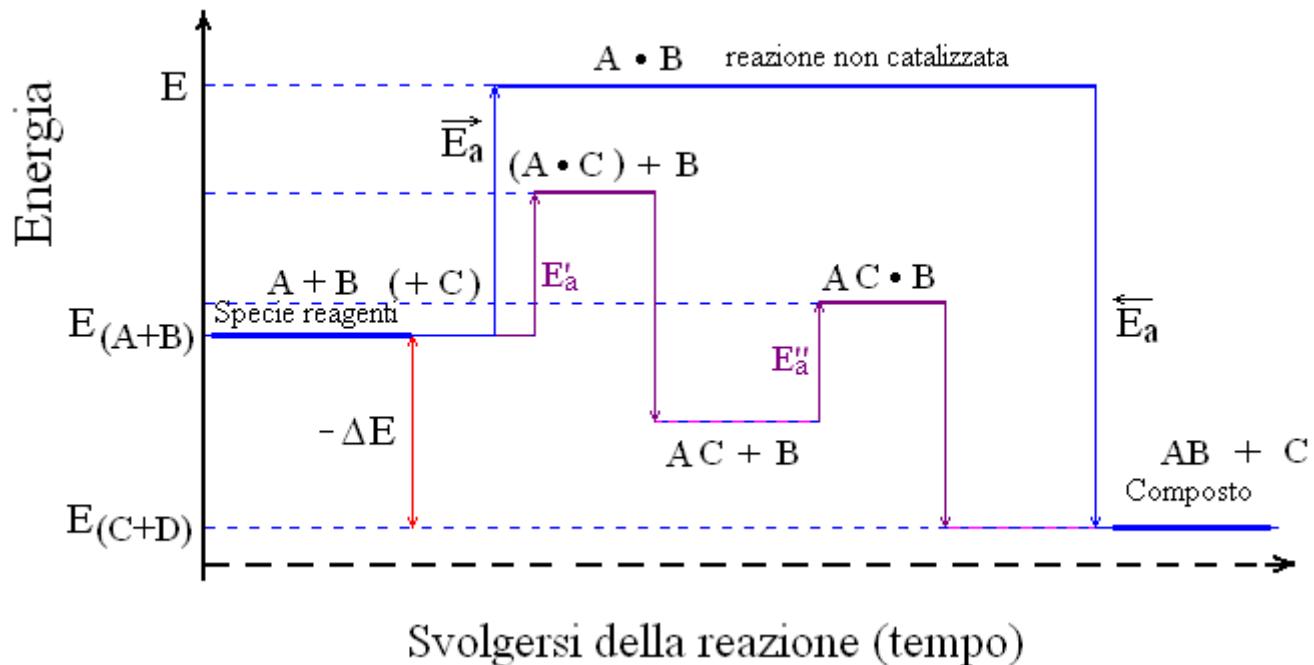
Quando il catalizzatore si trova nella stessa fase in cui sono presenti i reagenti della reazione da catalizzare allora si parla di **catalisi omogenea** o **catalisi di trasporto**: *Es. è un catalizzatore gassoso in una reazione tra specie chimiche gassose o un catalizzatore solubile presente nella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

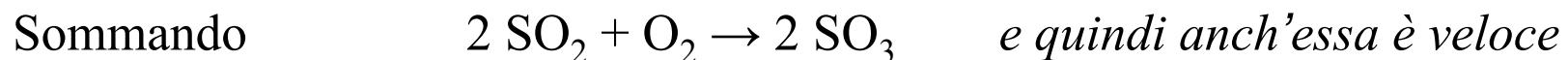
I meccanismi di catalisi omogenea sono tanti, e di rado sono noti con ragionevole certezza. Tuttavia si può affermare che i fenomeni di catalisi omogenea avvengono attraverso la formazione di prodotti intermedi fra catalizzatore e reagenti con energia di attivazione più bassa di quella necessaria al 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 catalizzata da NO:

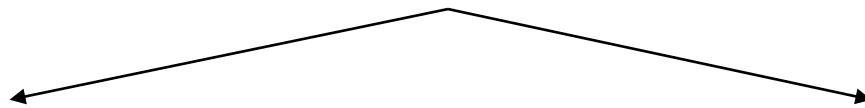


Il catalizzatore compare nella reazione sia come reagente che come prodotto della reazione.

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 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 ₂ H ₄	Cu ₂ O	-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.**

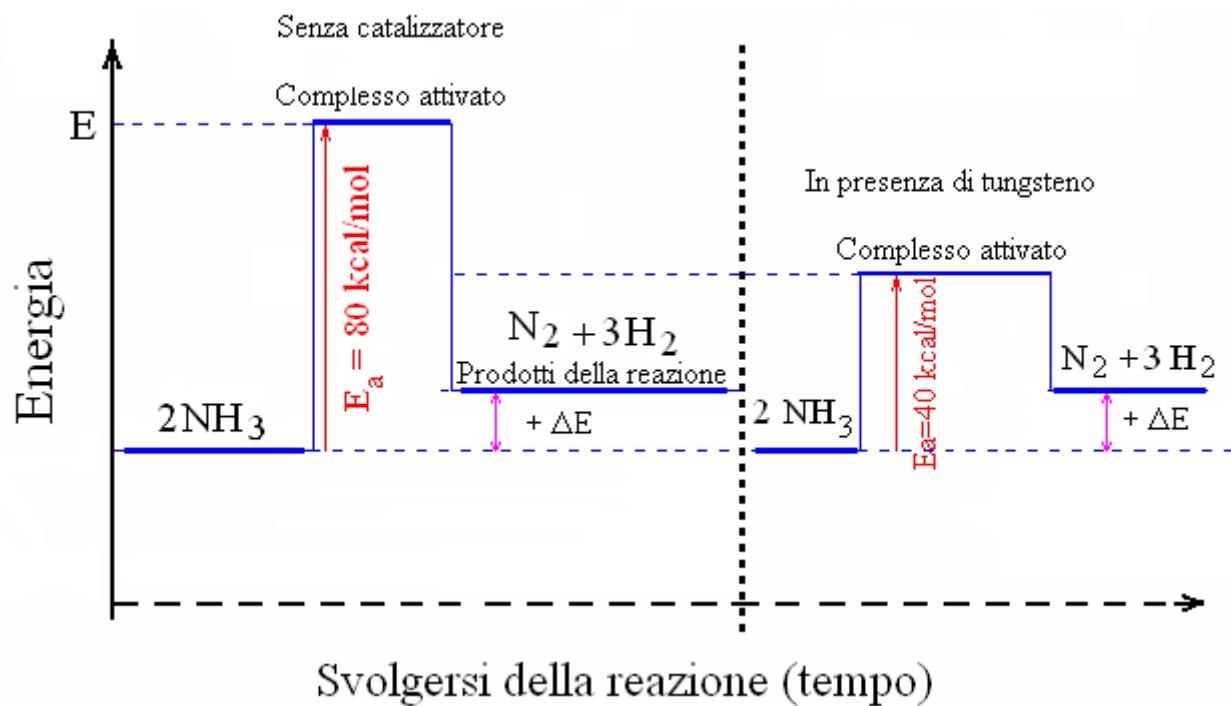
L'adsorbimento su un catalizzatore solido avviene in **centri attivi** presenti in superficie o sulle punte

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



Specificità dei catalizzatori

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

