

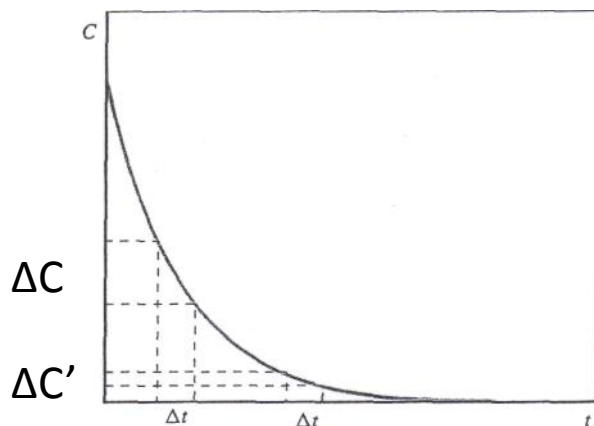
Cinetica chimica

La cinetica chimica si occupa dello studio delle velocità con cui avvengono le trasformazioni chimiche. Alcune di esse si realizzano in tempi brevissimi, tali da apparire istantanee, come le reazioni di combustione o le reazioni acido-base. Altre reazioni richiedono tempi lunghi: si pensi, per esempio, alla formazione della ruggine su una superficie di ferro.

VELOCITÀ DI UNA REAZIONE

Il decorso di una qualsiasi reazione può essere seguito misurando l'andamento della concentrazione di un reagente, o di un prodotto, in funzione del tempo.

Concentrazione C di un ipotetico reagente A , in funzione del tempo



La **velocità di reazione** viene definita come la variazione della concentrazione di uno dei reagenti diviso per l'intervallo di tempo nel quale tale variazione è avvenuta:

$$v = - \frac{\Delta C_{\text{reag}}}{\Delta t}$$

Dato che la concentrazione di un reagente diminuisce nel tempo, la sua variazione è una quantità negativa. Il segno negativo anteposto rende la velocità una grandezza positiva.

Se consideriamo intervalli di tempo infinitesimi si parla di **velocità istantanea** di reazione. Essa è definita dalla derivata della concentrazione rispetto al tempo e si identifica con la tangente alla curva della concentrazione rispetto al tempo:

$$v = - \frac{dC_{\text{reag}}}{dt}$$

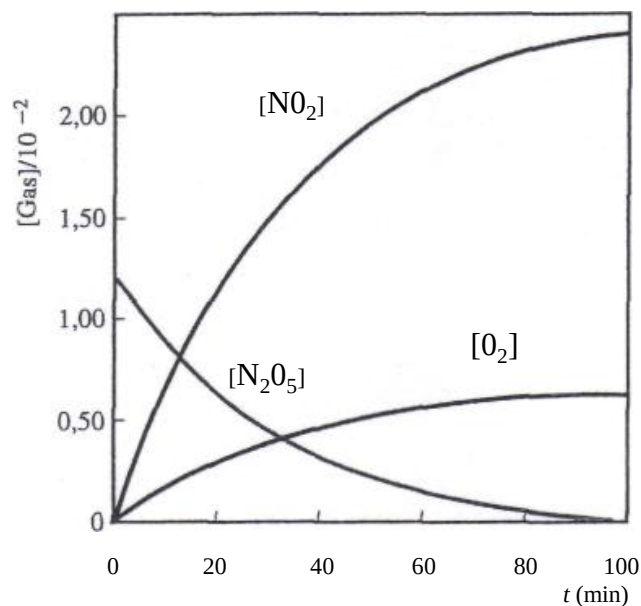
Per misurare la velocità di una reazione si può anche osservare come varia nel tempo la concentrazione di uno dei prodotti della trasformazione. In tal caso la velocità della reazione è definita da:

$$v = \frac{dC_{\text{prod}}}{dt}$$

Consideriamo, per esempio, la seguente reazione che avviene in fase gassosa:



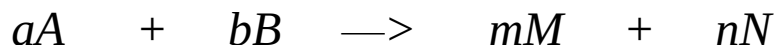
Nella figura è riportato l'andamento della concentrazione del reagente, $[\text{N}_2\text{O}_5]$, e dei prodotti, $[\text{NO}_2]$ e $[\text{O}_2]$, in funzione del tempo. Partendo da una concentrazione iniziale di N_2O_5 di 0,012 M e operando a una temperatura di 45 °C



In ogni istante della trasformazione, la velocità di decomposizione di N_2O_5 è correlata alla velocità di formazione di NO_2 e di O_2 dalle relazioni:

$$v = -\frac{d[N_2O_5]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d[NO_2]}{dt} = 2 \frac{d[O_2]}{dt}$$

Per una generica reazione:



le velocità di scomparsa dei reagenti e quelle di formazione dei prodotti, sono legate tra loro dalle relazioni:

$$v = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{m} \frac{d[M]}{dt} = \frac{1}{n} \frac{d[N]}{dt}$$

VELOCITA E CONCENTRAZIONI

L'espressione matematica che esprime la dipendenza della velocità della reazione dalla concentrazione è detta legge cinetica differenziale, e può essere ricavata solo sperimentalmente. Essa può assumere, per esempio, la forma:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]^{\alpha}[B]^{\beta}$$

In questa equazione la costante k è detta costante di velocità specifica e gli esponenti α e β sono detti ordini di reazione rispetto ai reagenti: α è l'ordine di reazione rispetto ad A, β è l'ordine di reazione rispetto a B. La somma degli ordini di reazione di tutti i reagenti rappresenta l'ordine globale di reazione.

La costante k è tipica del sistema considerato ed è funzione della temperatura.

Per esempio, nel caso della reazione di decomposizione di N_2O_5 , operando a $65\text{ }^\circ\text{C}$ si osserva sperimentalmente che la velocità di reazione, per ogni istante, è definita dall'equazione:

$$v = -\frac{d[N_2O_5]}{dt} = 5,2 \cdot 10^{-3} [N_2O_5] \quad \alpha=1$$

Si dice che la reazione segue una cinetica del primo ordine rispetto al reagente.

L'ordine di reazione non è mai prevedibile sulla base della stechiometria della reazione, ovvero i coefficienti stechiometrici della reazione non sono uguali agli ordini relativi a ciascun reagente o prodotto.

La definizione degli ordini di reazione è il risultato di una *misura diretta* della dipendenza della velocità di reazione dalla concentrazione di *ogni specie* che appare nell'equazione stessa.

FORMA INTEGRATA DELLA LEGGE CINETICA

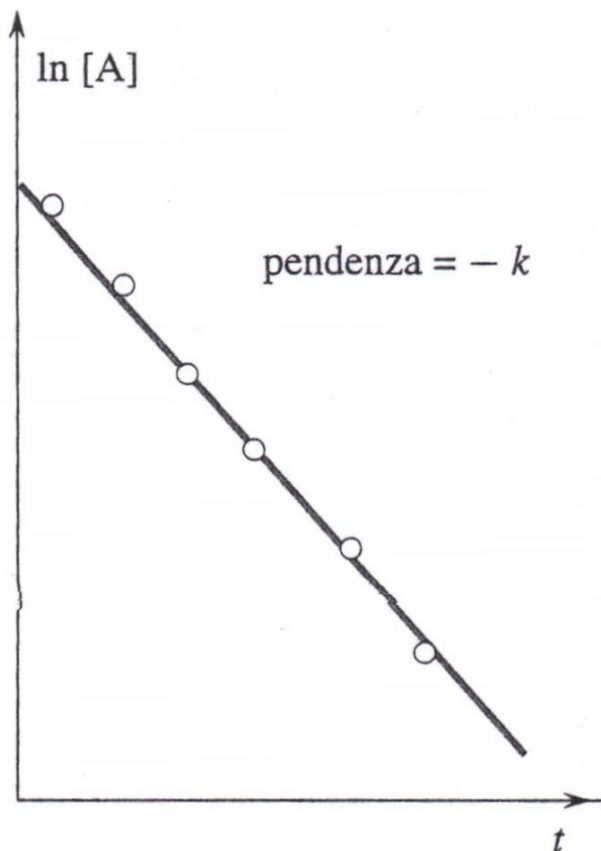
La legge cinetica differenziale mostra come la velocità di una reazione dipenda dalla concentrazione dei reagenti ed è stato precisato che l'ordine della reazione è dedotto solo sperimentalmente.

Un modo usuale per ricavare la forma della legge cinetica è quello di considerare la forma integrata dell'equazione differenziale.

Si determina cioè sperimentalmente la dipendenza delle concentrazioni dei reagenti dal tempo. Per una reazione del **primo ordine**, in cui la velocità della reazione è *direttamente proporzionale* alla concentrazione di un solo reagente (A), si tratta di integrare l'equazione differenziale:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]$$

$$-\frac{d[A]}{[A]} = kdt$$



$$\ln [A]_t = -kt + \ln[A]_0$$

Quindi per una reazione del **primo ordine** rispetto a un reagente, il logaritmo naturale della concentrazione del reagente diminuisce linearmente all'aumentare del tempo. Dal diagramma del logaritmo naturale della concentrazione del reagente A in funzione del tempo si può ricavare il valore della costante specifica di velocità k che è definito dal coefficiente angolare della retta.

MECCANISMI DI REAZIONE

L'esame della termodinamica di una reazione permette di stabilire se questa può decorrere spontaneamente, ma non fornisce alcuna previsione sul tempo che occorre perché la trasformazione chimica avvenga.

Per esempio, la reazione:



è termodinamicamente favorita ($\Delta G^0 = -229 \text{ kJmol}^{-1}$) tuttavia a temperatura ambiente la velocità della trasformazione è talmente bassa che in pratica non avviene.

Ciò è dovuto al fatto che la velocità di una reazione è legata al modo particolare in cui le molecole dei reagenti vengono convertite in quelle dei prodotti, ovvero al **meccanismo di reazione**, e non alle differenze energetiche esistenti fra reagenti e prodotti.

Solo lo studio dettagliato della velocità di una reazione può dare informazioni sul meccanismo della trasformazione in oggetto.

Una reazione può avvenire in uno o più stadi: ogni stadio è detto **processo elementare**. Una reazione avviene in un solo stadio elementare quando tutte le specie chimiche che compaiono nella stechiometria della reazione interagiscono *simultaneamente* per dare i prodotti.

Il numero di particelle (atomi, molecole, ioni) che intervengono in uno stadio elementare definisce la **molecolarità** della reazione.

Un processo monomolecolare comporta la conversione di singole molecole di una sola specie chimica in uno o più prodotti di reazione. Per esempio, la decomposizione di una molecola eccitata di ozono è un processo unimolecolare:



Questi processi seguono una legge cinetica del primo ordine:

$$\text{A} \rightarrow \text{prodotti} \qquad -\frac{d[\text{A}]}{[\text{A}]} = kdt$$

Quando lo stadio elementare comporta l'interazione simultanea tra due particelle è detto **processo bimolecolare** e la reazione segue una legge cinetica del secondo ordine. Per esempio, la reazione di decomposizione:



segue la legge cinetica:

$$-\frac{d[\text{HI}]}{dt} = k[\text{HI}]^2$$

Questo significa che la trasformazione in prodotti comporta, quale stadio elementare, la collisione di due molecole di HI per dare i prodotti osservati.

EFFETTO DELLA TEMPERATURA SULLA VELOCITÀ DI REAZIONE

La temperatura gioca un ruolo fondamentale sulla velocità delle reazioni: in generale, la velocità delle reazioni aumenta con l'innalzamento della temperatura. Una miscela di metano e ossigeno rimane inalterata a temperatura ambiente.

È tuttavia sufficiente una scintilla per rendere la reazione estremamente veloce, tale da essere esplosiva in determinate condizioni. Per molte reazioni un aumento di 10 °C della temperatura fa raddoppiare la velocità della reazione.

Inversamente, una diminuzione della temperatura determina un rallentamento delle reazioni. Per esempio la velocità con cui i cibi tendono a decomporsi spontaneamente viene efficacemente ridotta con l'uso del frigorifero.

Il ruolo fondamentale della temperatura sulla velocità delle reazioni è stato interpretato per primo da Arrhenius (1889) il quale trovò che la costante di velocità specifica (k) dipende dalla temperatura secondo l'equazione:

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

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

Il termine A è detto **fattore preesponenziale, o fattore di frequenza**, perché, secondo la teoria delle collisioni, può essere messo in relazione al numero degli urti fra le particelle che reagiscono, nell'unità di tempo. E_a è detta **energia di attivazione** e viene definita come la quantità minima di energia che le particelle reagenti devono avere *in eccesso* rispetto all'energia media dei reagenti per potersi trasformare in prodotti. Sperimentalmente l'energia di attivazione di una reazione si ottiene ricavando i valori della costante specifica di velocità a differenti temperature. Essa infatti è proporzionale alla pendenza della retta definita dall'equazione:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

in cui R è la costante generale dei gas ($8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) e T è la temperatura assoluta. Dato che i termini A ed E_a , in prima approssimazione sono indipendenti dalla temperatura, conoscendo il valore di k a varie temperature si possono ricavare i valori di A e di E_a . Essendo R una costante, risulta che quanto maggiore è il valore dell'energia di attivazione, tanto maggiore è l'effetto della temperatura sulla velocità di reazione.

TEORIA DELLE COLLISIONI

Gli aspetti fondamentali della cinetica chimica possono essere interpretati sulla base della teoria cinetica delle collisioni. Consideriamo una generica reazione bimolecolare in fase gassosa in cui molecole di A reagiscono con molecole di B per dare prodotti. La probabilità che una molecola A collida con una di B dipende dal numero di molecole di B contenute nell'unità di volume.

Analogamente, la probabilità che una molecola B urti una molecola di A è proporzionale alla concentrazione di A. Pertanto il numero di collisioni che avvengono nell'unità di volume, in un dato istante, è proporzionale al prodotto delle concentrazioni A e di B.

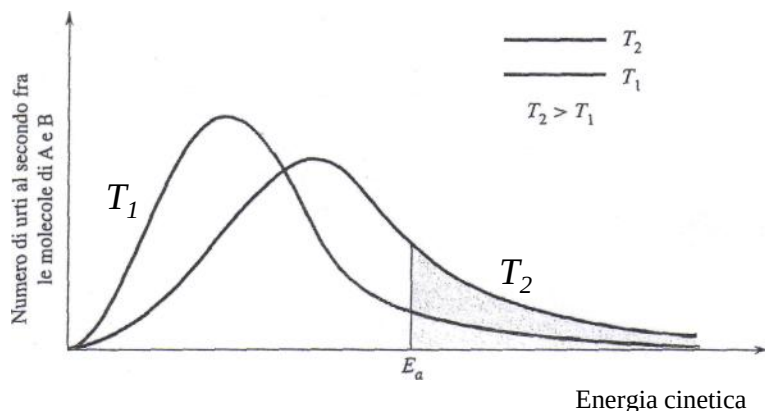
È possibile quindi scrivere la relazione:

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

dalla quale appare la dipendenza della velocità di reazione dalle concentrazioni di entrambe le specie reagenti. La teoria cinetica dei gas permette di calcolare il coefficiente di proporzionalità k ovvero la frequenza delle collisioni che mediamente avvengono fra le particelle di A e B a una certa temperatura nell'unità di volume.

Un postulato fondamentale della teoria degli urti è che solo le collisioni sufficientemente energetiche e che avvengono con la opportuna orientazione relativa delle molecole reagenti, danno luogo alla trasformazione in prodotti.

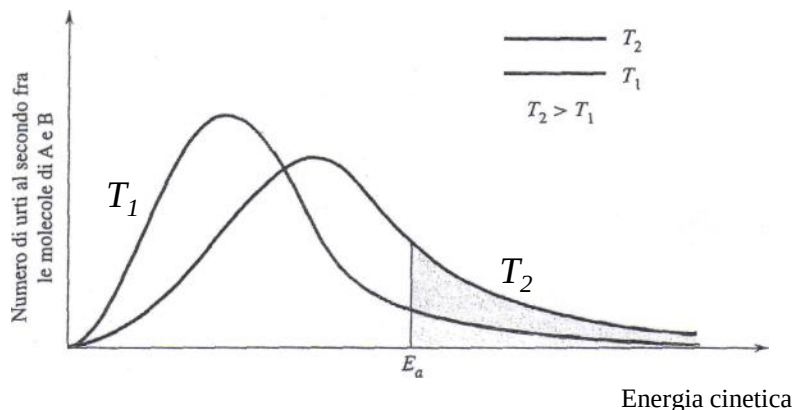
La maggior parte degli urti fra le molecole di A e B non avvengono con sufficiente energia o direzione adatta per dare luogo alla rottura dei legami chimici esistenti nelle molecole di A e di B, permettendo così agli atomi dei reagenti di modificare le loro posizioni relative onde formare i prodotti. (distribuzione statistica secondo Maxwell-Boltzman).



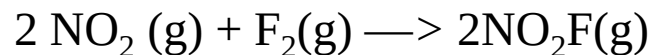
La frazione degli urti totali fra le molecole di A e B che avvengono con una energia uguale o superiore all'energia di attivazione, E_a , è proporzionale all'area colorata sotto la curva. Molecole che collidono con energia inferiore a E_a semplicemente rimbalzano senza trasformarsi in prodotti.

Quindi, in generale, reazioni che hanno elevati valori di energie di attivazione sono lente perché è piccola la frazione di molecole che, a una certa temperatura, hanno energia maggiore o uguale a tali valori. La frazione degli urti totali che avvengono con energia uguale o superiore all'energia di attivazione aumenta all'aumentare della temperatura, dato che la velocità media delle molecole aumenta con la temperatura.

A temperatura superiore (T_2) l'area colorata è maggiore (dato che il massimo della curva è più basso, ma l'area totale è costante), cioè la frazione delle molecole che hanno energia superiore al valore minimo E_a è più grande e quindi la velocità di reazione aumenta.

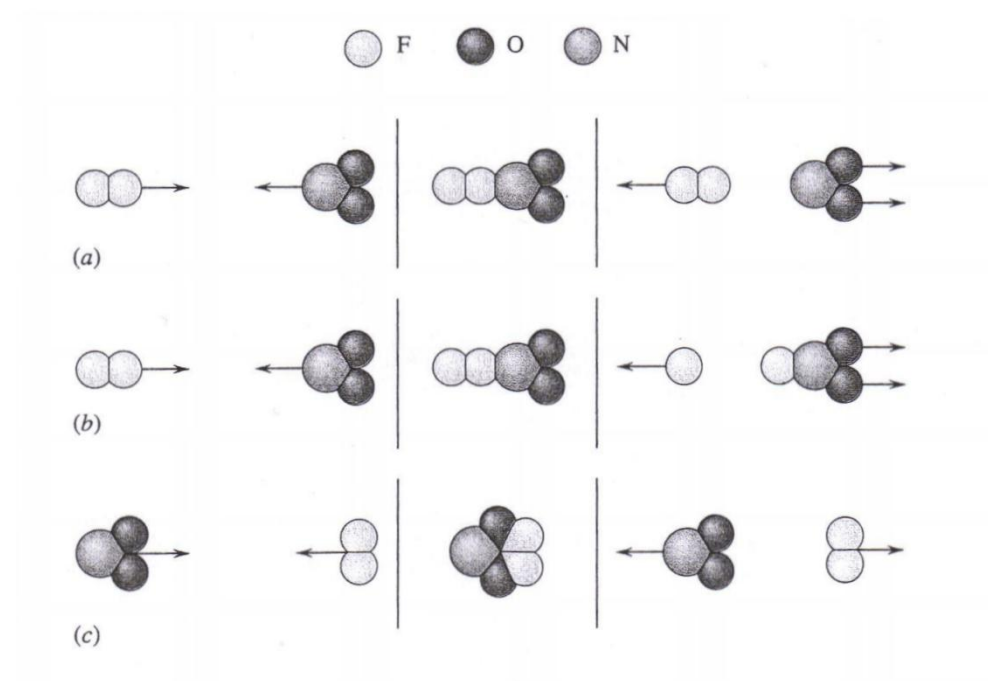


Inoltre, molecole che collidono con energia cinetica uguale o superiore all'energia di attivazione possono reagire se hanno l'appropriata orientazione relativa.

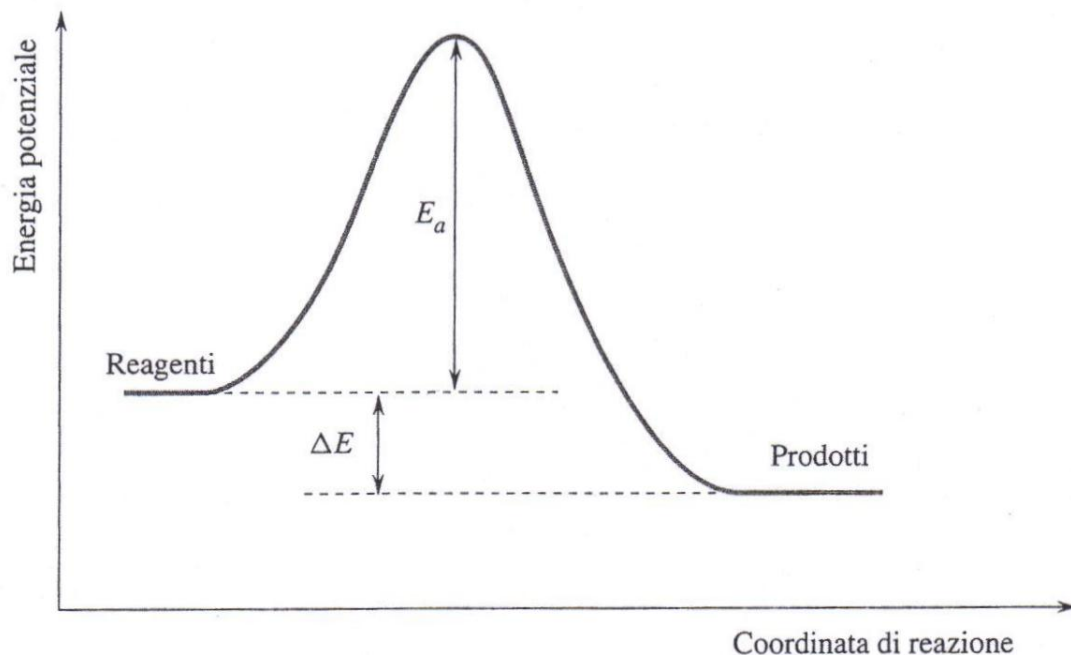


la cui legge cinetica ha l'espressione:

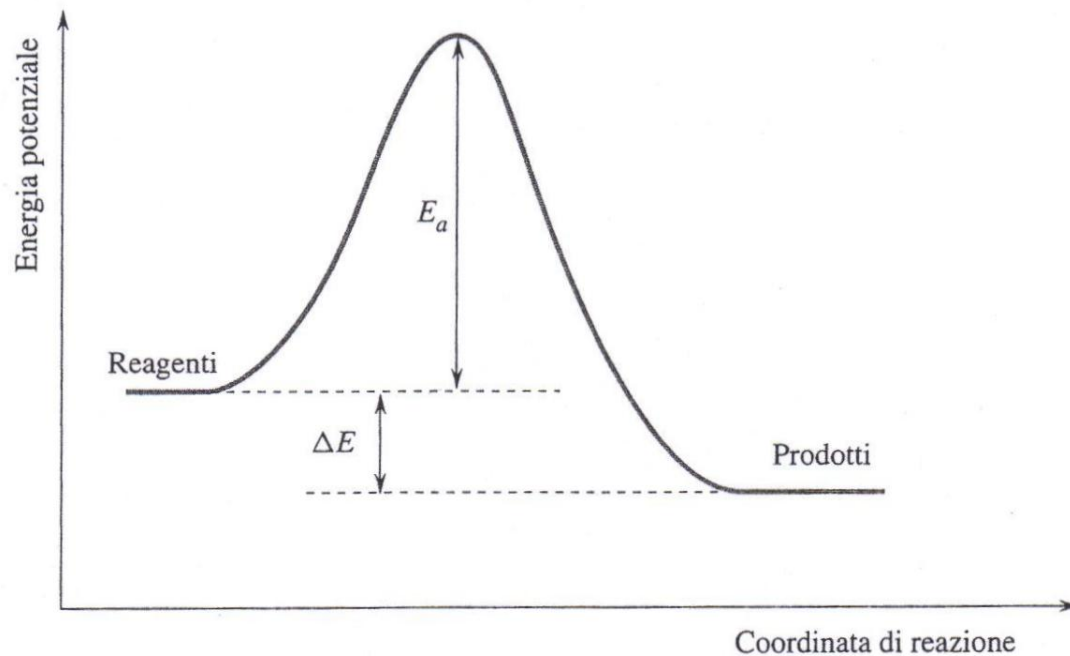
$$v = k[\text{NO}_2][\text{F}_2]$$



La trasformazione dei reagenti in prodotti in uno stadio elementare può essere utilmente rappresentata con il diagramma della figura



In ordinata viene rappresentata **l'energia potenziale** (o di posizione) del sistema reagente nel corso del riarrangiamento da reagenti a prodotti. L'ascissa rappresenta la cosiddetta **coordinata di reazione**, la quale tiene conto di tutte le distanze interatomiche necessarie per definire istante per istante la configurazione del sistema nel corso della trasformazione.



L'energia potenziale dei reagenti aumenta con l'avvicinamento delle molecole reagenti, raggiunge un massimo e quindi diminuisce quando gli atomi si riorganizzano in una configurazione a più bassa energia, tipica dei prodotti della reazione (reazione esotermica).

Solo le molecole con sufficiente energia, maggiore o uguale a E_a , possono superare questa barriera energetica e trasformarsi in prodotti. La differenza di energia esistente fra i reagenti e i prodotti (ΔE) costituisce l'energia libera della reazione, la quale non è correlata con il valore dell'energia di attivazione (E_a).

CATALISI

Abbiamo visto che l'aumento della temperatura aumenta la velocità di una reazione.

Ma se la reazione che stiamo considerando è esotermica, un aumento di temperatura determina una diminuzione della costante di equilibrio, con conseguente minore conversione dei reagenti in prodotti rispetto alla temperatura iniziale.

Vi sono delle sostanze, chiamate **catalizzatori**, le quali determinano un aumento della velocità di una reazione senza modificarne la termodinamica, cioè senza modificare la costante di equilibrio. Queste sostanze non vengono consumate nel corso della reazione, tuttavia esse intervengono fornendo a reagenti e prodotti un cammino alternativo caratterizzato da un'energia di attivazione inferiore a quella del percorso della reazione non catalizzata.

Una inferiore energia di attivazione, a parità di temperatura, consente a una frazione maggiore di molecole reagenti, nell'unità di tempo, di convertirsi in prodotti permettendo al sistema *di raggiungere l'equilibrio in un tempo minore*.

