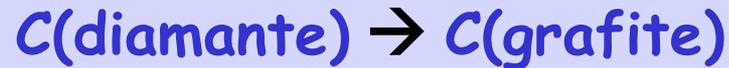


CINETICA CHIMICA

Esistono reazioni energeticamente favorite ($\Delta H < 0$) che non avvengono. Es.



Altre reazioni, se pur energeticamente favorite ($\Delta H < 0$) avvengono solo se si interviene dall'esterno. E' noto che un idrocarburo non brucia fino a che non inneschiamo la combustione:



In ambito biologico ci sono esempi di reazioni energeticamente sfavorite che però gli organismi riescono a fare avvenire facilmente. Es.



A differenza della termodinamica che si occupa della stabilità relativa tra reagenti e prodotti in una reazione chimica, la cinetica chimica si occupa dello studio della velocità con cui avviene una reazione chimica e della dipendenza di questa da vari fattori.

Oltre che della descrizione della dipendenza della velocità di reazione da fattori sperimentali, la cinetica si occupa anche di esaminare la sequenza dei processi chimici o fisici attraverso cui ha luogo la conversione tra reagenti e prodotti. In questa maniera lo studio della velocità di reazione mira ad ottenere informazioni dettagliate sull'interazione tra le molecole nel corso della reazione.

La velocità di reazione dipende da vari fattori:

- Natura dei reagenti
- Concentrazione dei reagenti
- Temperatura di reazione
- Presenza di eventuali catalizzatori
- Superficie dell'interfaccia (se la reazione avviene tra reagenti in due fasi diverse)

Consideriamo la seguente reazione chimica:



in cui **A** è il reagente e **P** il prodotto.

Si definisce **velocità media di formazione del prodotto** l'aumento della concentrazione del prodotto nell'unità di tempo considerata, cioè:

$$\text{velocità} = \frac{\Delta[P]}{\Delta t} = \frac{[P]_2 - [P]_1}{t_2 - t_1}$$

in cui $[P]_1$ è la concentrazione di P al tempo t_1 e $[P]_2$ quella ad un tempo successivo t_2 .

Poiché sia $[P]$ che t aumentano essa è una grandezza positiva ed ha unità $\text{mol}/(\text{L} \cdot \text{s})$.

In generale:



$$v = -\frac{1}{a} \frac{\Delta[A]}{\Delta t} = -\frac{1}{b} \frac{\Delta[B]}{\Delta t} = +\frac{1}{c} \frac{\Delta[C]}{\Delta t} = +\frac{1}{d} \frac{\Delta[D]}{\Delta t}$$

Dipendenza della velocità di reazione dalla concentrazione

Sperimentalmente si trova che la velocità di una reazione chimica dipende dalla concentrazione dei reagenti (tutti o eventualmente solo alcuni).

L'equazione che correla la velocità di una reazione alle concentrazioni dei reagenti è nota come **equazione cinetica** o **legge della velocità** ed ha la forma:

$$v = k [\text{Reag}_1]^{n_1} \cdot [\text{Reag}_2]^{n_2}$$

La costante **k** è chiamata costante di velocità o costante cinetica e dipende solo dalla natura dei reagenti e dalla temperatura.

I coefficienti **n1** ed **n2** sono in genere (ma non sempre) numeri interi che vanno determinati sperimentalmente.

Ad esempio per la reazione:



l'equazione cinetica è:

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

Le dimensioni di k dipendono dalla particolare equazione cinetica. Ad esempio per la reazione precedente:

$$k = \frac{v}{[\text{NO}_2][\text{F}_2]} \rightarrow \frac{\cancel{\text{mol}}/(\cancel{\text{L}} \cdot \text{s})}{\cancel{\text{mol}}/\cancel{\text{L}} \times \text{mol}/\text{L}} = \frac{\text{L}}{\text{mol} \cdot \text{s}}$$

Per una data reazione chimica di cui è nota l'equazione cinetica, si definisce **ordine di reazione** rispetto ad un certo componente l'esponente della concentrazione di quel componente nell'equazione cinetica

Si definisce invece **ordine di reazione complessivo** la somma degli esponenti di tutti i reagenti presenti nell'equazione cinetica.

Ad esempio la generica reazione che ha equazione cinetica:

$$v = k [A]^{n_1} [B]^{n_2} [C]^{n_3}$$

È di ordine n_1 rispetto ad A, n_2 rispetto a B, n_3 rispetto a C e di ordine $n_1+n_2+n_3$ complessivo.

Meccanismo di reazione

Le equazioni chimiche che abbiamo visto sono in realtà il risultato totale di una serie di reazioni a livello molecolare che può essere notevolmente più complesso di quanto non sia rappresentato dall'equazione chimica. Per esempio una reazione chimica a livello molecolare può avvenire in più stadi. Ciascuno di questi eventi molecolari (consistenti in genere in una collisione molecolare) è detto reazione elementare.

L'insieme delle reazioni elementari che porta alla reazione chimica è detta meccanismo di reazione.

Ad esempio la reazione:



è in realtà il risultato dei due stadi seguenti:



Equazione cinetica e meccanismo di reazione

Il meccanismo di reazione non può essere determinato sperimentalmente, ma deve essere ipotizzato in modo da accordarsi ai dati sperimentali.

Si parte dalle conoscenze dell'espressione cinetica della reazione complessiva e si cerca di trovare un meccanismo che si accordi all'espressione ricavata sperimentalmente:

Facciamo un esempio: la reazione



ha equazione cinetica sperimentale: $v = k[\text{NO}_2][\text{F}_2]$

Se la reazione avvenisse in un solo stadio (un'unica reazione elementare) ci dovremmo aspettare un'equazione cinetica del tipo:

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

Poiché l'equazione cinetica sperimentale non è questa, questo meccanismo è da scartare e la reazione non avviene in un solo stadio.

Un meccanismo alternativo che si è ipotizzato è il seguente meccanismo a due stadi:

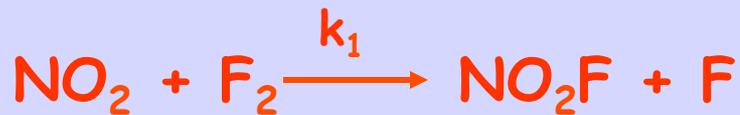


La somma dei due stadi deve essere uguale alla reazione complessiva.

L'atomo **F** è l'intermedio di reazione.

Il meccanismo proposto deve anche essere in accordo con l'equazione cinetica sperimentale.

Si può supporre che il secondo stadio del meccanismo sia molto più rapido del primo. Appena si forma nel primo stadio **F** reagisce nel secondo stadio e quindi la velocità complessiva della reazione è determinata dal primo stadio.



(stadio lento)



(stadio veloce)



La velocità di questa reazione è quindi data da

$$v = k_1[\text{NO}_2][\text{F}_2]$$

in accordo con l'equazione cinetica sperimentale.

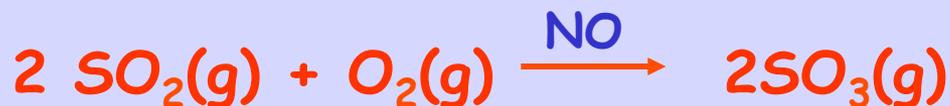
Lo stadio determinante la velocità complessiva di una reazione è quindi lo stadio più lento del meccanismo di reazione.

Catalisi

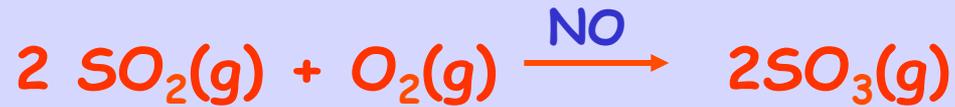
Chiamiamo **catalizzatore** una sostanza che aumenta la velocità di una data reazione chimica senza entrare a far parte della reazione complessiva e quindi senza subire trasformazioni.

In genere il catalizzatore entra a far parte del meccanismo di reazione in cui viene consumato in uno stadio elementare e rigenerato in un successivo. Con **catalisi** si intende l'aumento della velocità di reazione in seguito all'aggiunta del catalizzatore.

Un esempio è la reazione fra SO_2 ed O_2 per dare SO_3 che è catalizzata da NO:



Pur non entrando nella stechiometria della reazione complessiva la presenza di NO la reazione aumenta la velocità di reazione.

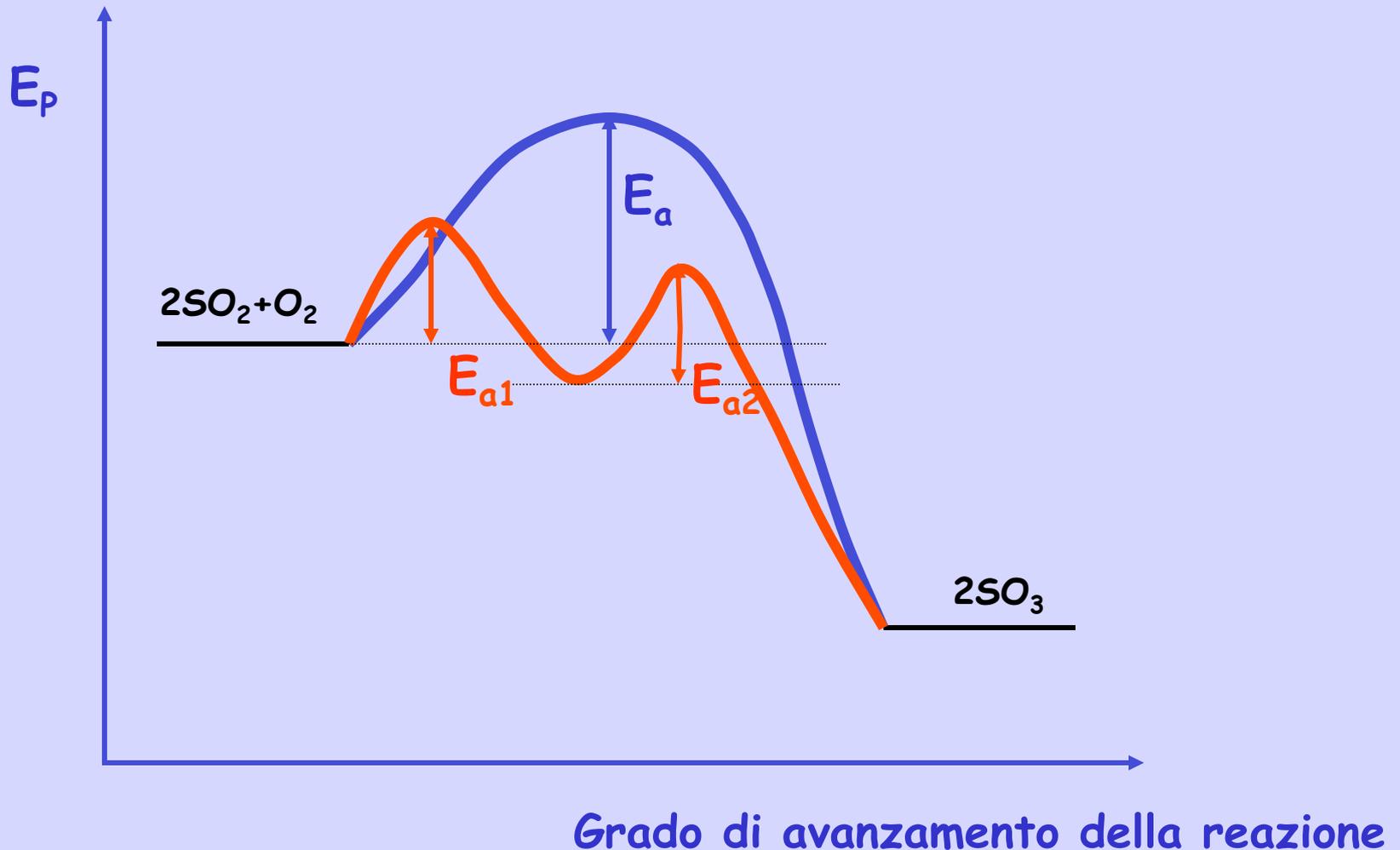


Questo accade perché in presenza di NO la reazione avviene con il seguente meccanismo:



Le due molecole di NO consumate nel primo stadio vengono rigenerate nel secondo stadio.

L'azione di un catalizzatore può essere illustrata in un diagramma di energia potenziale e consiste nell'abbassamento dell'energia di attivazione della reazione.



Concentrazione in funzione del tempo

In pratica più che la dipendenza della velocità di reazione dalle concentrazioni spesso interessa la dipendenza delle concentrazioni di reagenti e prodotti in funzione del tempo.

Tale dipendenza può essere ottenuta a partire dall'equazione cinetica facendo uso di metodi dell'analisi matematica, in particolare delle equazioni differenziali

Reazione del primo ordine: $[A](t) = [A]_0 * e^{-kt}$

Il tempo di dimezzamento o emivita di un reagente in una reazione è il tempo necessario affinché la concentrazione di quel reagente si riduca alla metà del valore iniziale. Più lungo è il tempo di emivita e più lenta è la reazione. E' molto usato nelle reazioni del primo ordine.

$t_{1/2}$: t al quale $[A]_t = [A]_0/2 \rightarrow \ln(1/2) = -kt_{1/2}$