

Legge di Arrhenius

$$k = A_r e^{-E_a/RT}$$

A : fattore pre-esponenziale, costante della reazione che dipende da molti fattori, tra cui quelli entropici

E_a : energia di attivazione, minima energia cinetica che le molecole/particelle devono possedere per reagire

$$\ln k = \ln A_r - E_a/RT$$

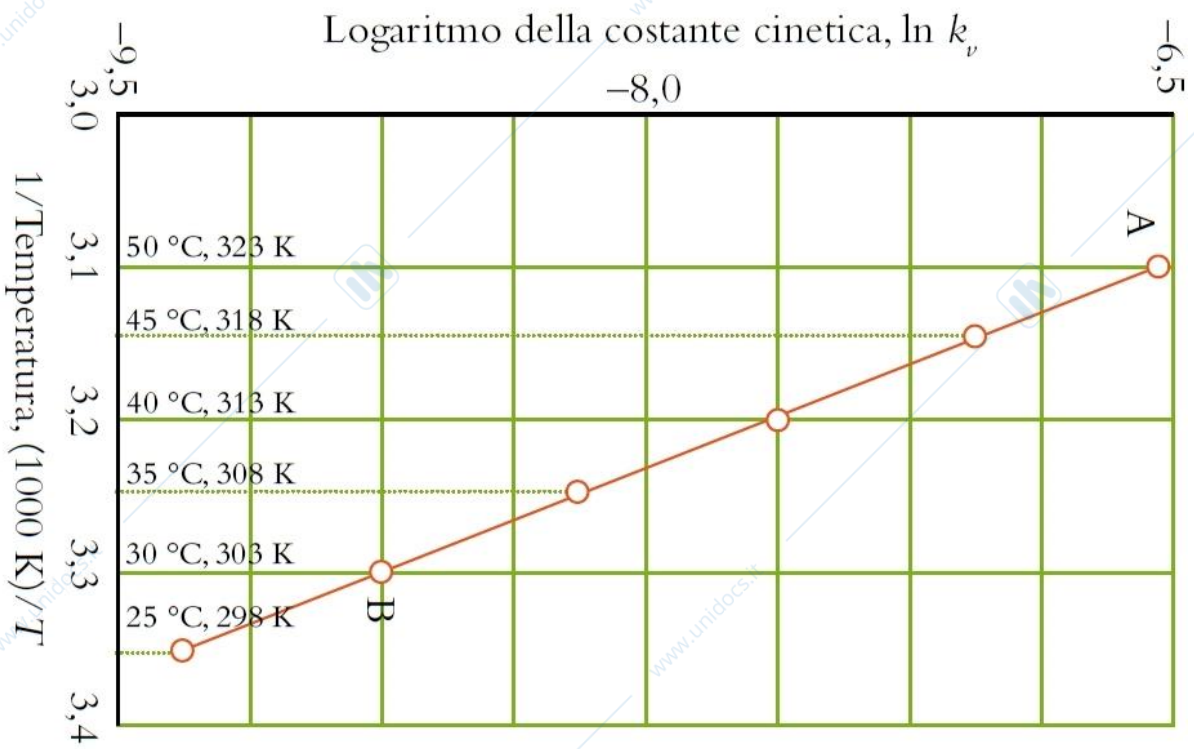
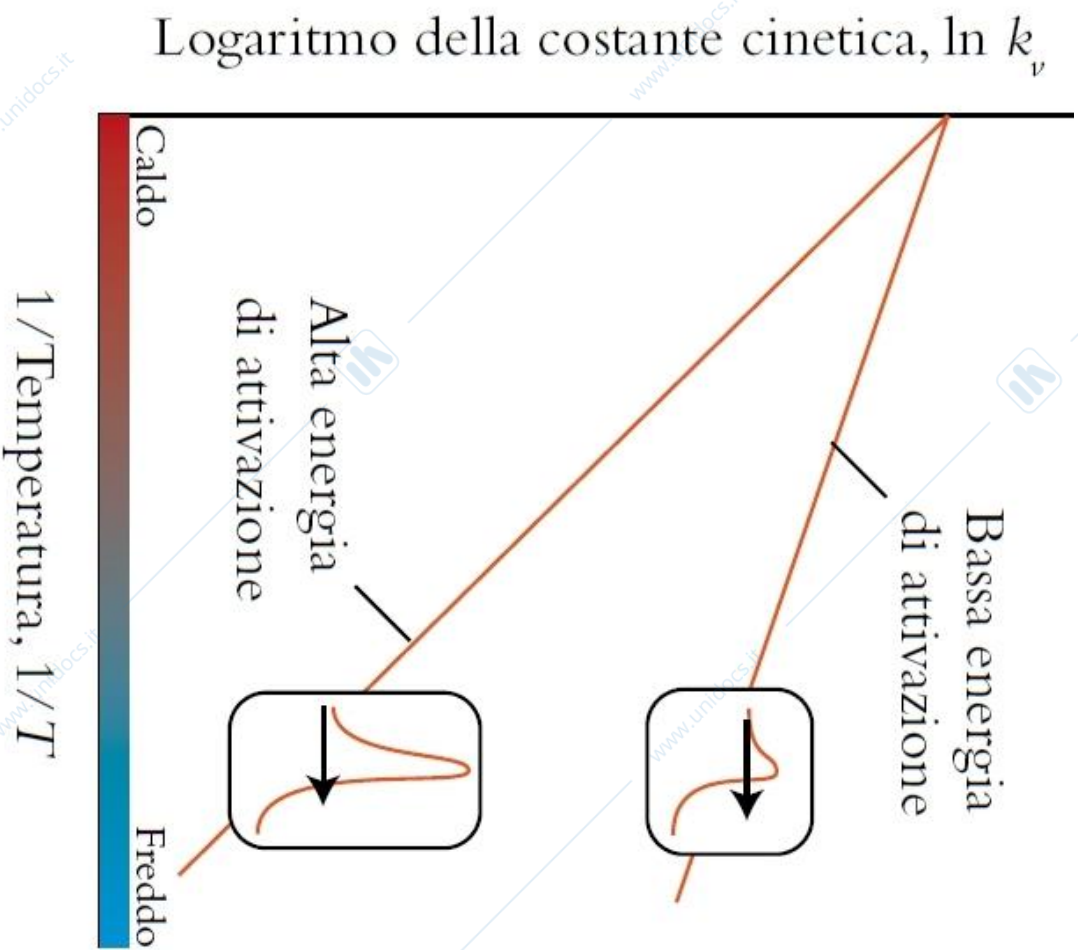


Diagramma di Arrhenius

$$\ln k = \ln A_r - E_a / RT$$



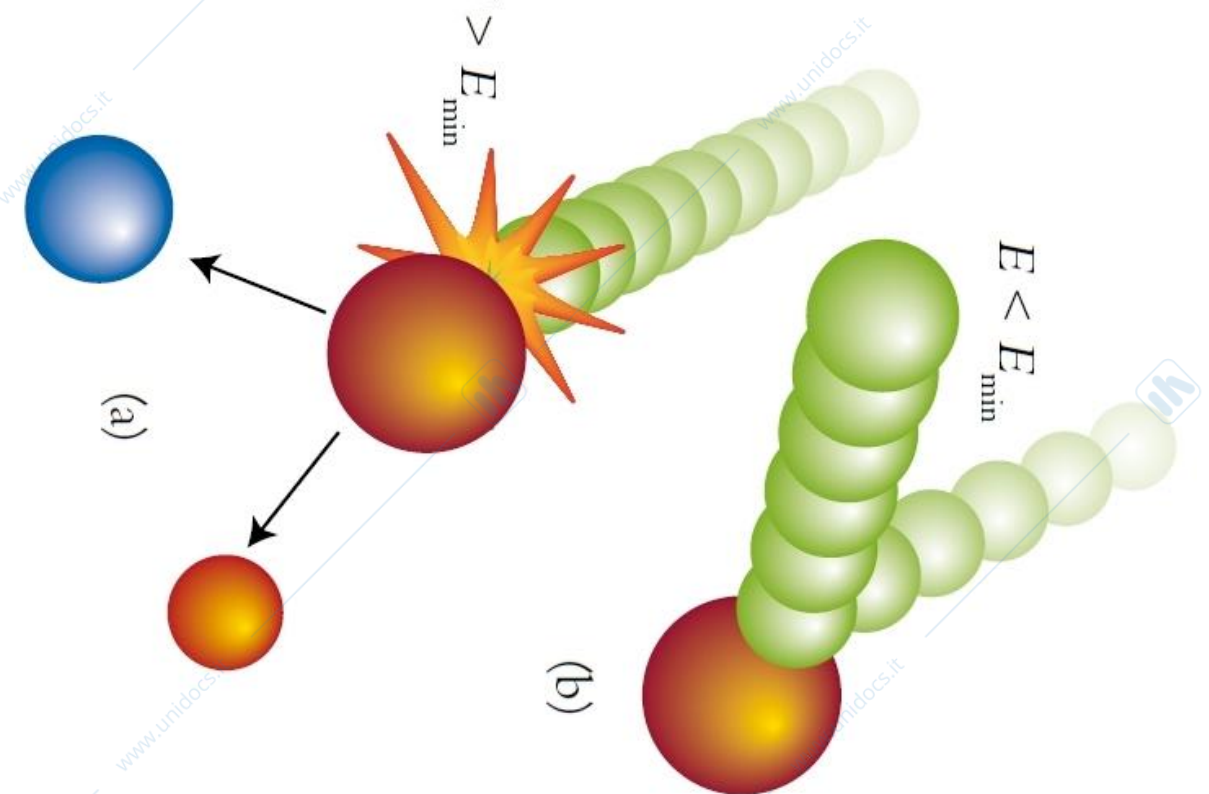
Dipendenza della costante cinetica dalla temperatura per due reazioni con diversa energia di attivazione.

I piccoli riquadri mostrano le barriere di attivazione delle due reazioni.

Teoria delle collisioni

Una reazione per avvenire richiede che le molecole:

- vengano in contatto (urto o collisione);
- abbiano un'energia sufficiente, maggiore $E > E_{min}$ all'energia minima ($E > E_{min}$);
- abbiano un particolare orientamento relativo.



La frequenza di collisione può essere ricavata dalla teoria cinetica dei gas.

frequenza d'urto = $\sigma \langle v_{rel} \rangle N_A^2 c_A c_B$

c_A e c_B : concentrazioni molari di A e B

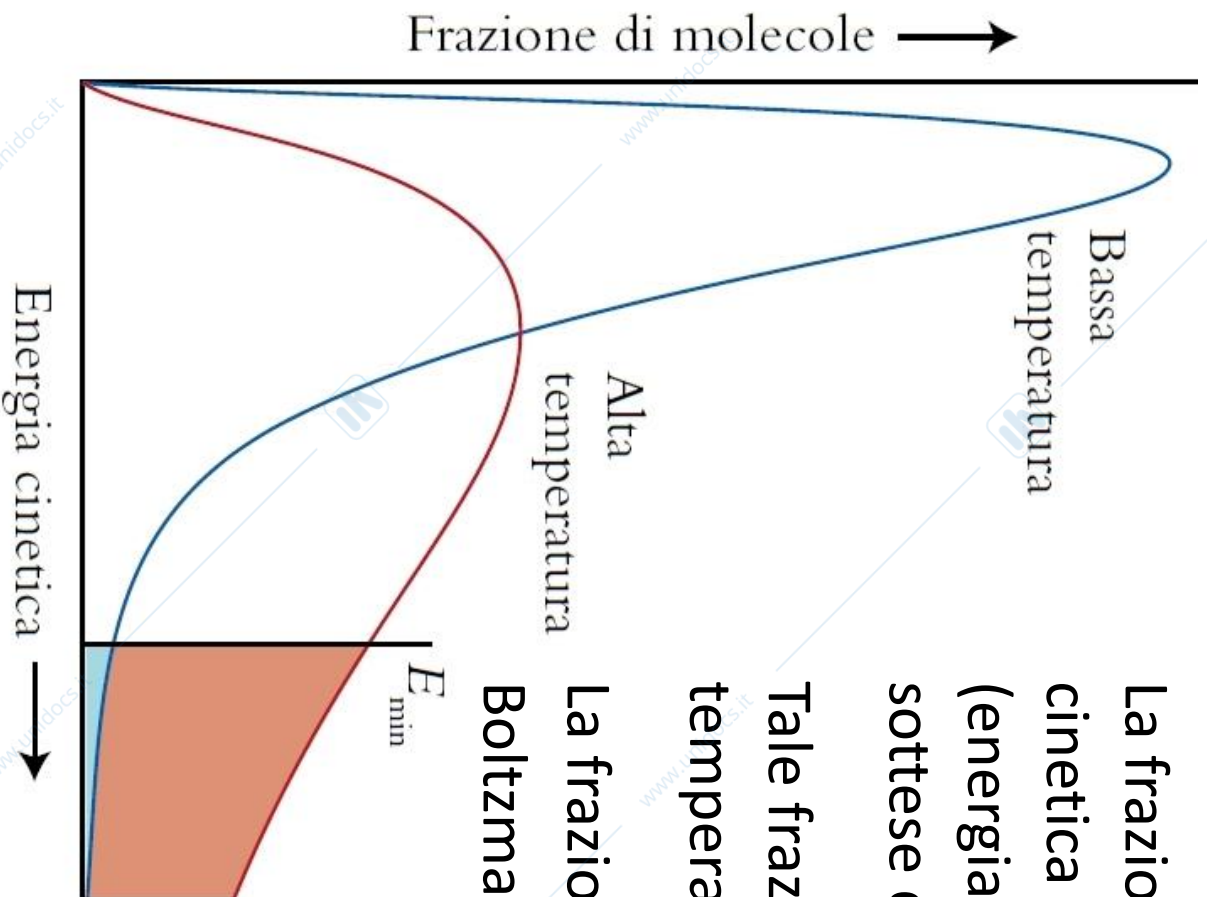
$\langle v_{rel} \rangle$: velocità relativa media con la quale le molecole si avvicinano

σ : sezione d'urto, area esposta da una molecola come bersaglio durante l'urto

N_A : costante di Avogadro

$$\langle v_{rel} \rangle = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}$$

$$M = \frac{M_A M_B}{M_A + M_B}$$



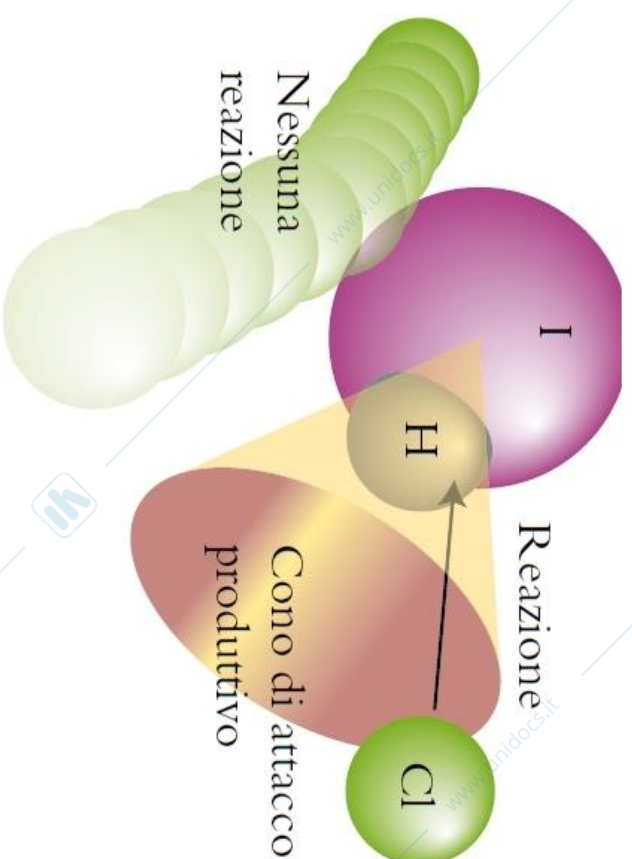
La frazione di molecole che si urtano con un'energia cinetica maggiore o uguale a un certo valore minimo (energia di attivazione) è data dalle aree ombreggiate sottese da ciascuna curva.

Tale frazione aumenta rapidamente all'aumentare della temperatura.

La frazione di molecole è data dall'espressione di Boltzman ottenibile dalla sua distribuzione:

$$frazione = e^{-E_{min}/RT}$$

Quando due specie si urtano in fase gassosa, il loro orientamento relativo determina se avverrà o meno una reazione.



Gli urti che avvengono secondo orientamenti improduttivi non provocano una reazione anche se la loro energia supera l'energia di attivazione.

$r = f_s \times$ *frequenza d'urto* \times *frequenza molecole con $E > E_{min}$*

$$r = \sigma \langle v_{rel} \rangle N_A^2 e^{-E_{min}/RT} C_A C_B$$

$$r = k C_A C_B$$

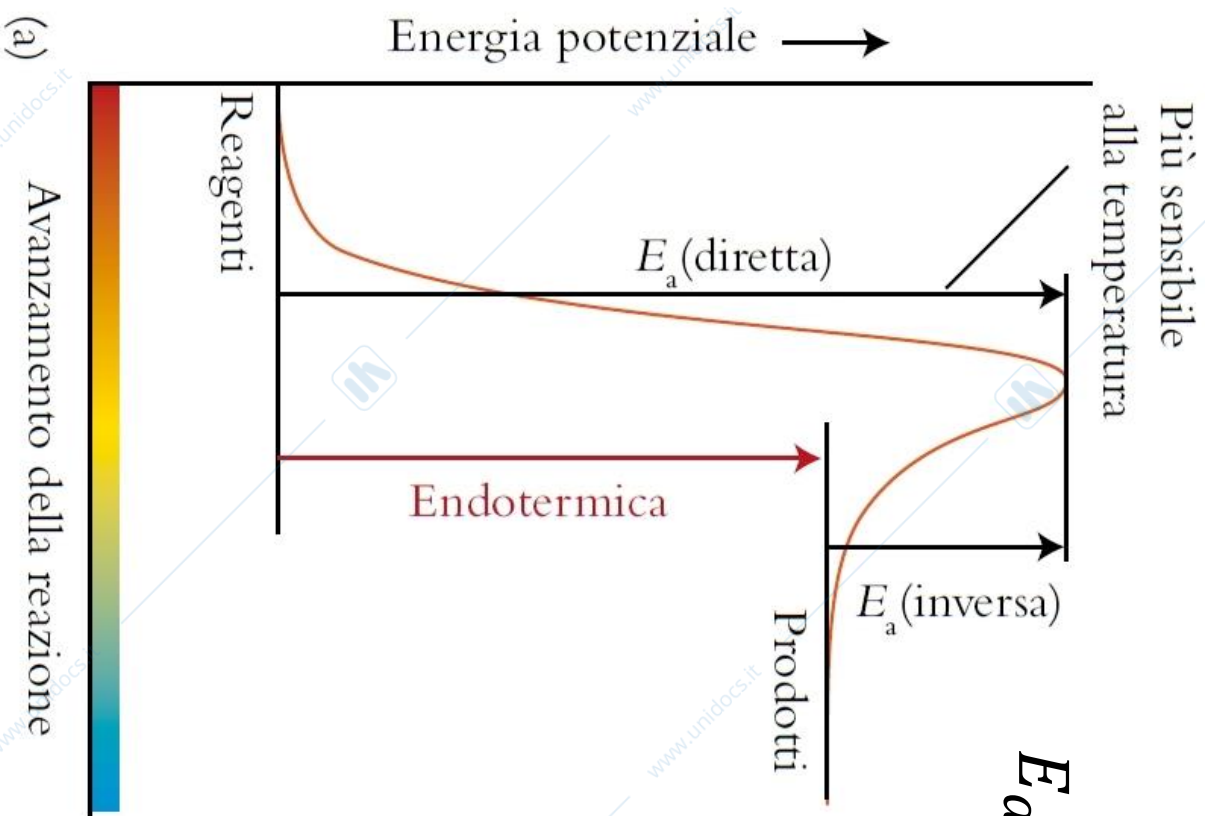
$$k = A_r e^{-E_a/RT}$$

$$A_r = \sigma \langle v_{rel} \rangle N_A^2$$

$$E_a = E_{min}$$

f_s : *fattore sterico*

Una reazione termodinamicamente favorita può avere una cinetica lenta a causa della sua elevata energia di attivazione.

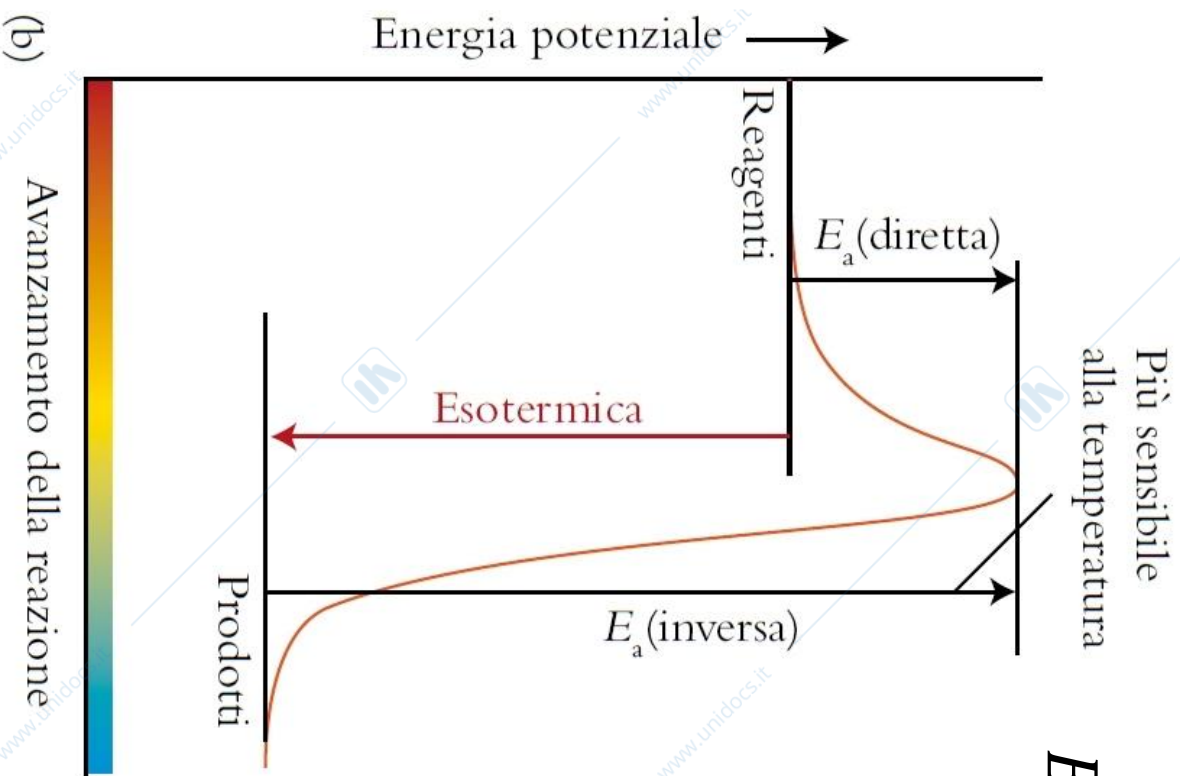


$$E_a(\text{diretta}) - E_a(\text{inversa}) = \Delta H > 0$$

L'energia di attivazione di una **reazione endotermica** è maggiore nel processo diretto che in quello inverso.

La velocità della reazione diretta è più sensibile alla temperatura, e l'innalzamento della temperatura fa spostare l'equilibrio verso i prodotti.

$$k = A_r e^{-E_a/RT}$$

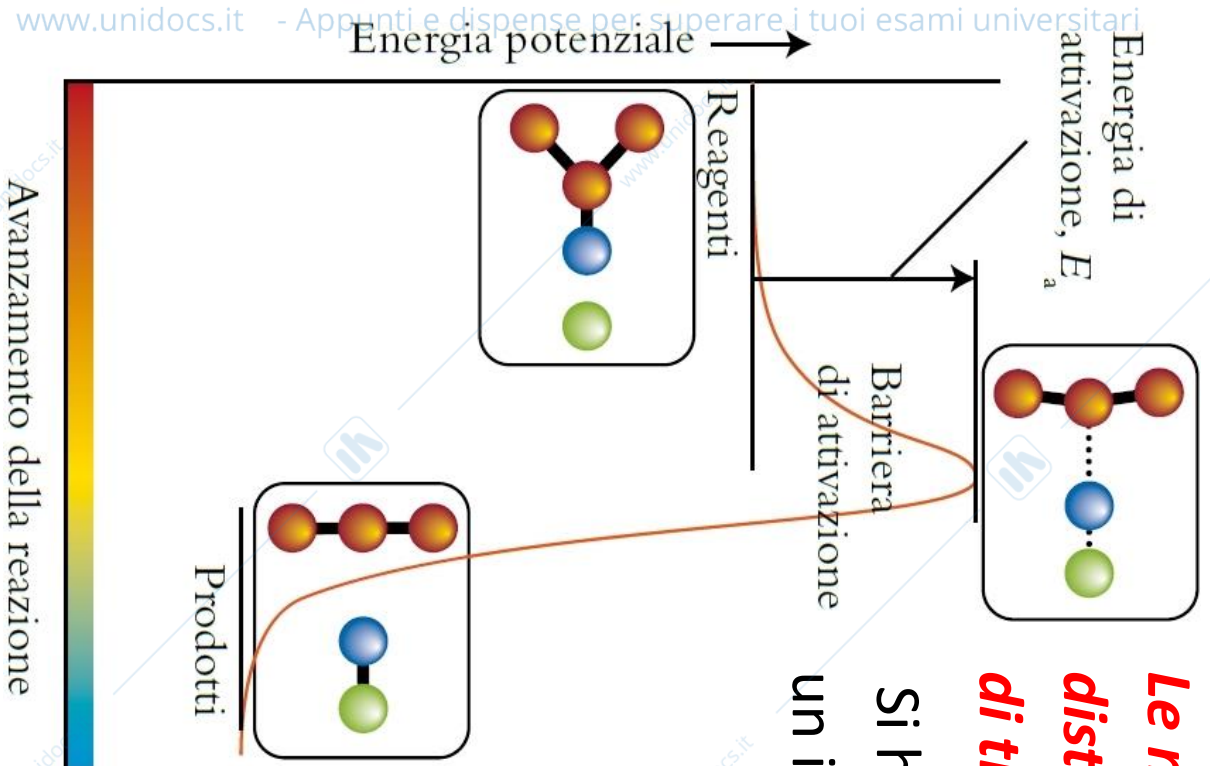


$$E_a(\text{diretta}) - E_a(\text{inversa}) = \Delta H < 0$$

L'energia di attivazione di una **reazione esotermica** è minore nel processo diretto che in quello inverso.

La velocità della reazione inversa è più sensibile alla temperatura, e l'innalzamento della temperatura fa spostare l'equilibrio verso i reagenti.

$$k = A_r e^{-E_a/RT}$$



Le molecole avvicinandosi provocano una reciproca distorsione formando uno stato intermedio detto stato di transizione o complesso attivato.

Si ha un **allentamento dei legami chimici dei reagenti** e un inizio della **formazione dei legami dei prodotti**.

L'energia potenziale aumenta man mano che le molecole dei reagenti si avvicinano tra loro e raggiunge un **massimo** quando si forma il **complesso attivato (o stato di transizione)**.

Soltanto le molecole dotate di energia cinetica sufficiente ($E > E_a$) possono superare la barriera e reagire per formare i prodotti.

Teoria dello stato di transizione o complesso attivato

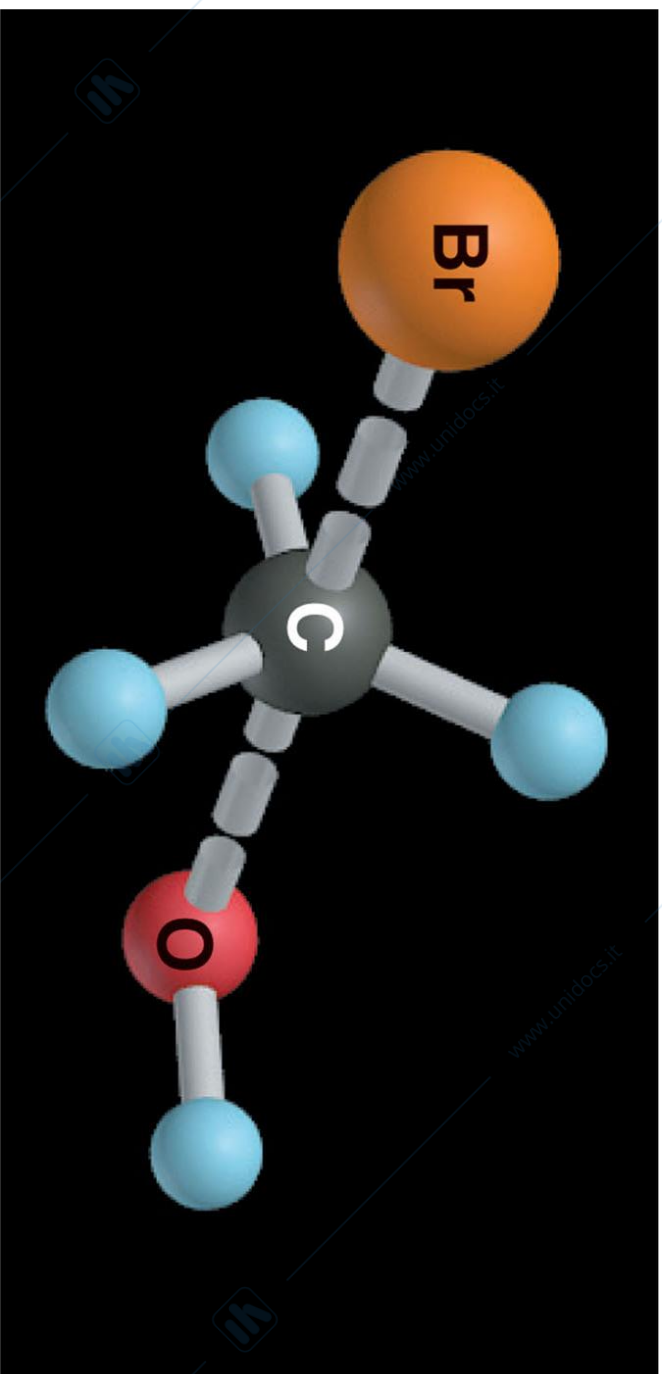
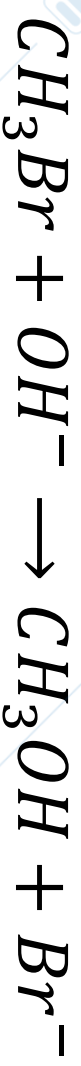
Lo stato di transizione può formare i prodotti o può recedere e riformare i reagenti.

L'energia di attivazione è la differenza tra l'energia del complesso attivato rispetto a quella dei reagenti.

Lo stato di transizione è:

- una **specie instabile** con **legami parziali** transiente tra reagente e prodotti;
- un **prodotto non isolabile**;
- si trova al **massimo di energia potenziale**.

Lo stato di transizione della reazione tra CH_3Br e OH^-



Lo stato di transizione contiene **legami parziali** (*tratteggiati*) tra C e Br e tra C e O. Ha una geometria bipiramidale trigonale.

Diagramma dell'energia per la reazione tra CH_3Br e OH^-

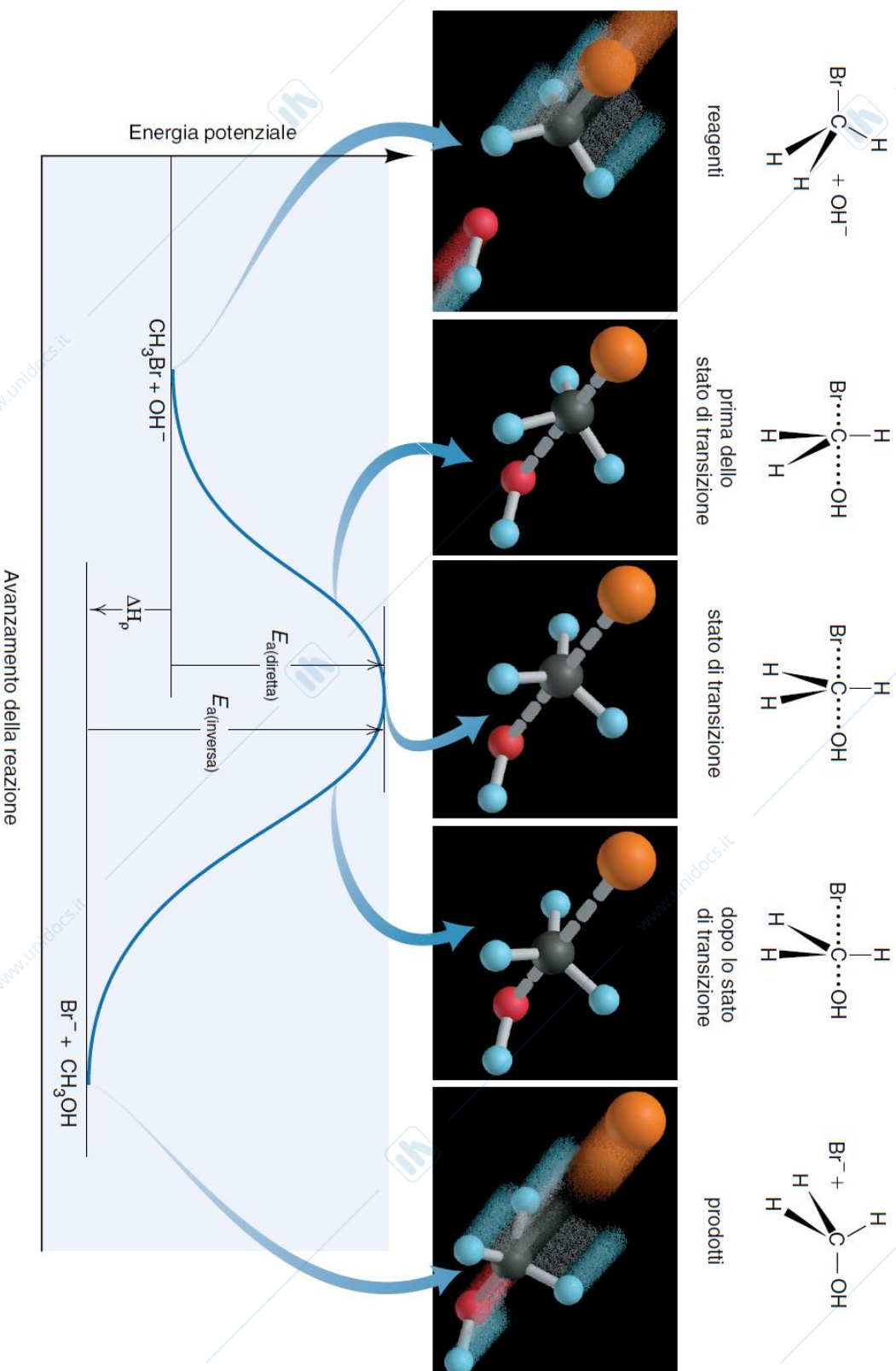


Diagramma dell'energia e possibili stati di transizione per due reazioni

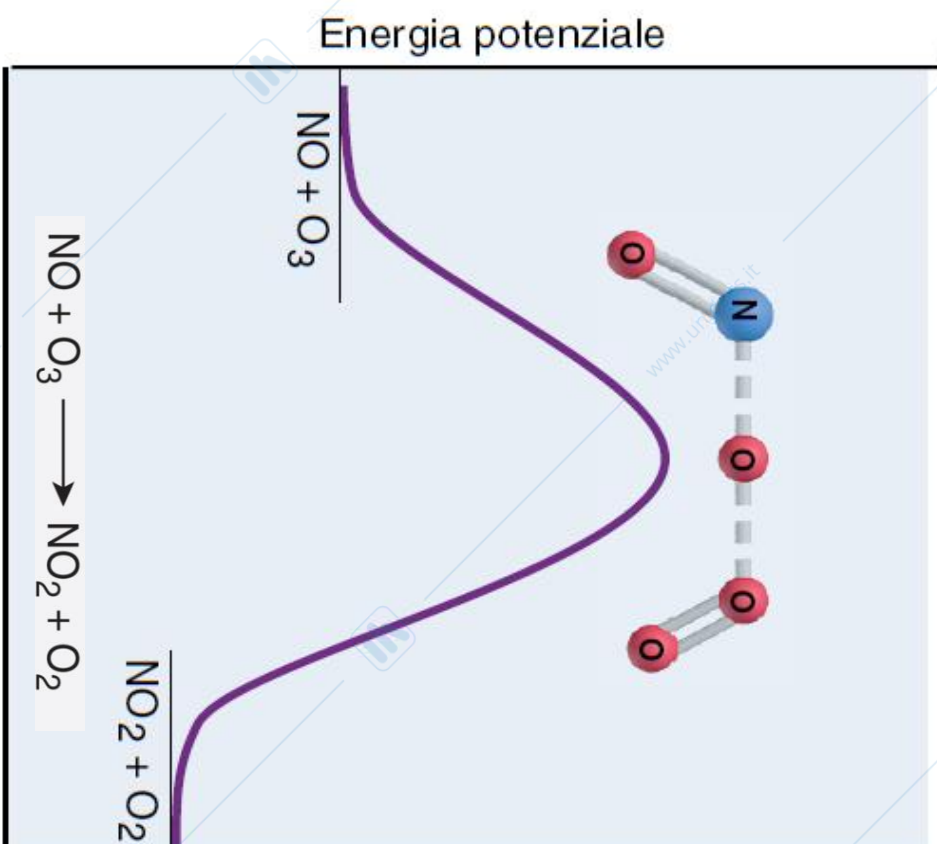
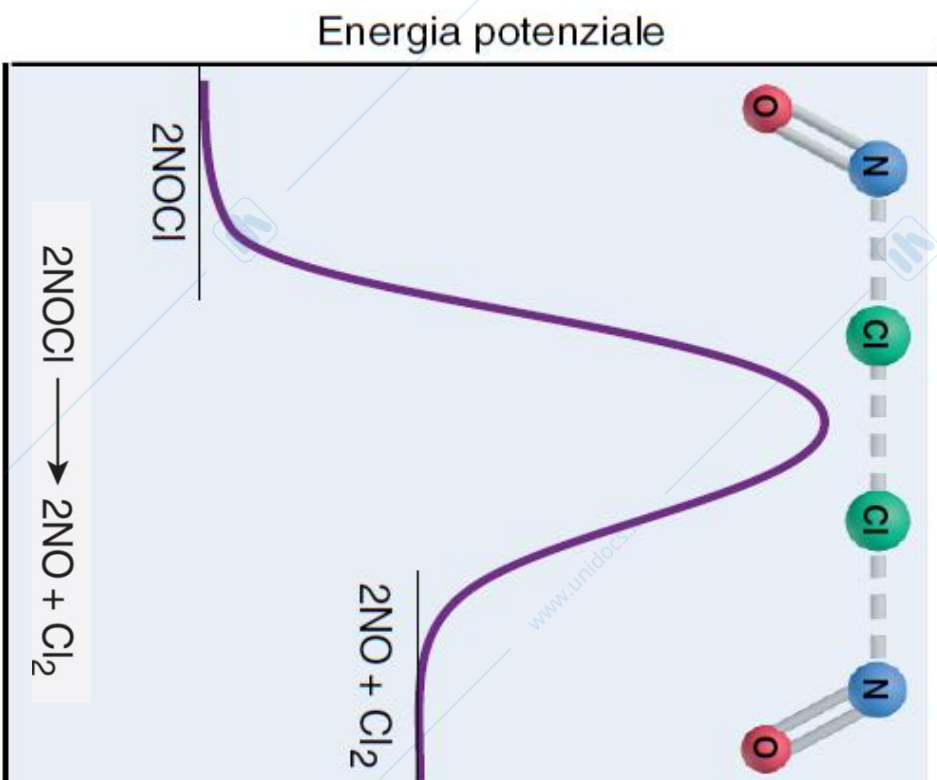
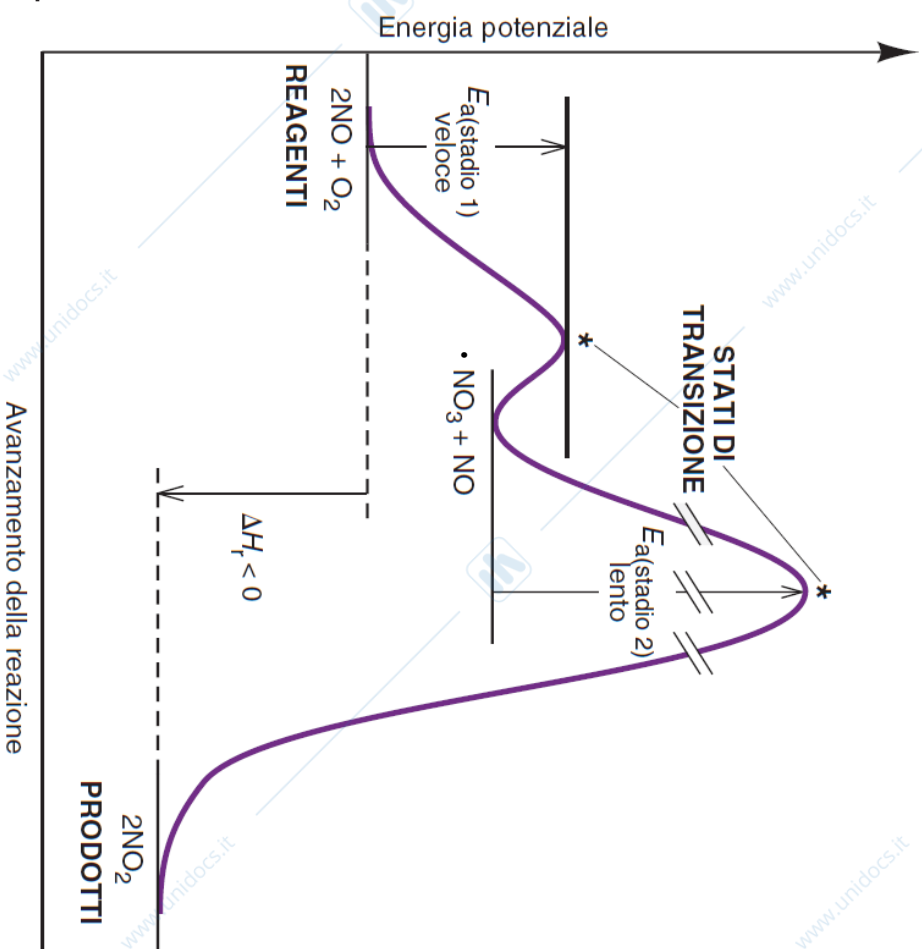
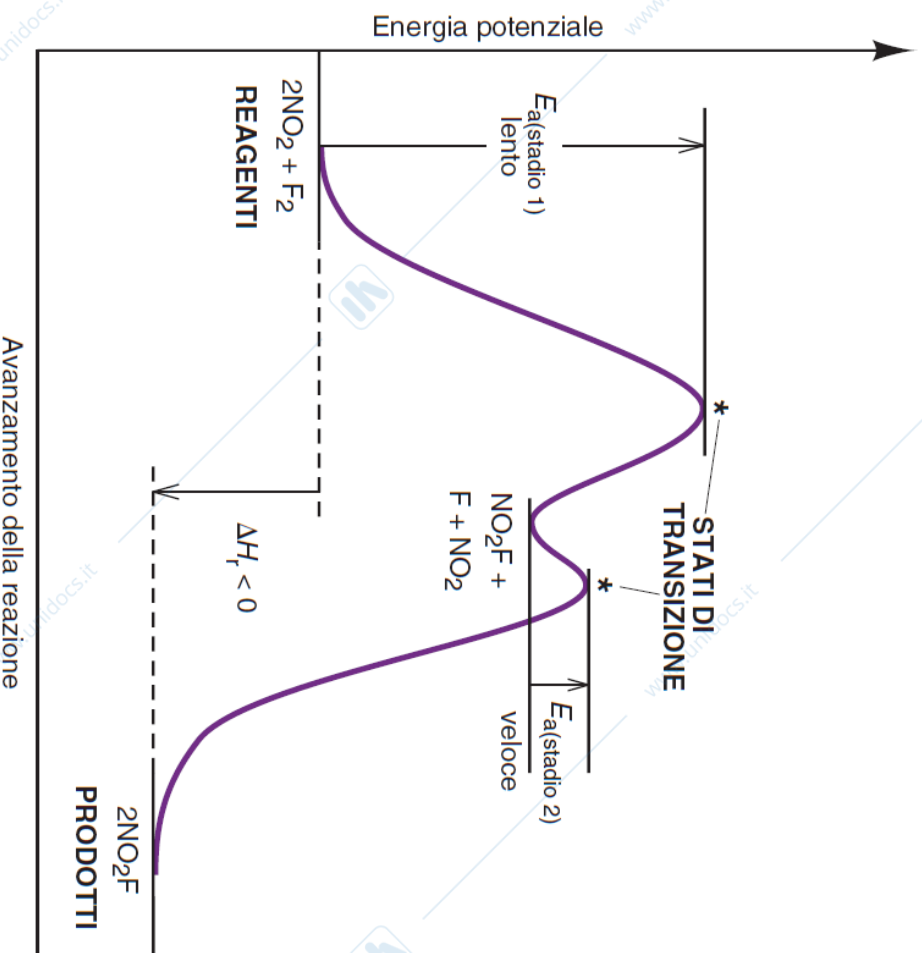


Diagramma dell'energia di reazione per reazioni in due stadi

Ciascuno stadio nel meccanismo di reazione ha il suo stato di transizione caratterizzato da un massimo di energia.



La legge cinetica complessiva considera solo le specie attive nella reazione fino allo stadio cinetico determinante (SCD).



Legge cinetica empirica: $r_{\text{NO}_2\text{F}} = k c_{\text{NO}_2} c_{\text{F}_2}$

Meccanismo di reazione

Stadio 1

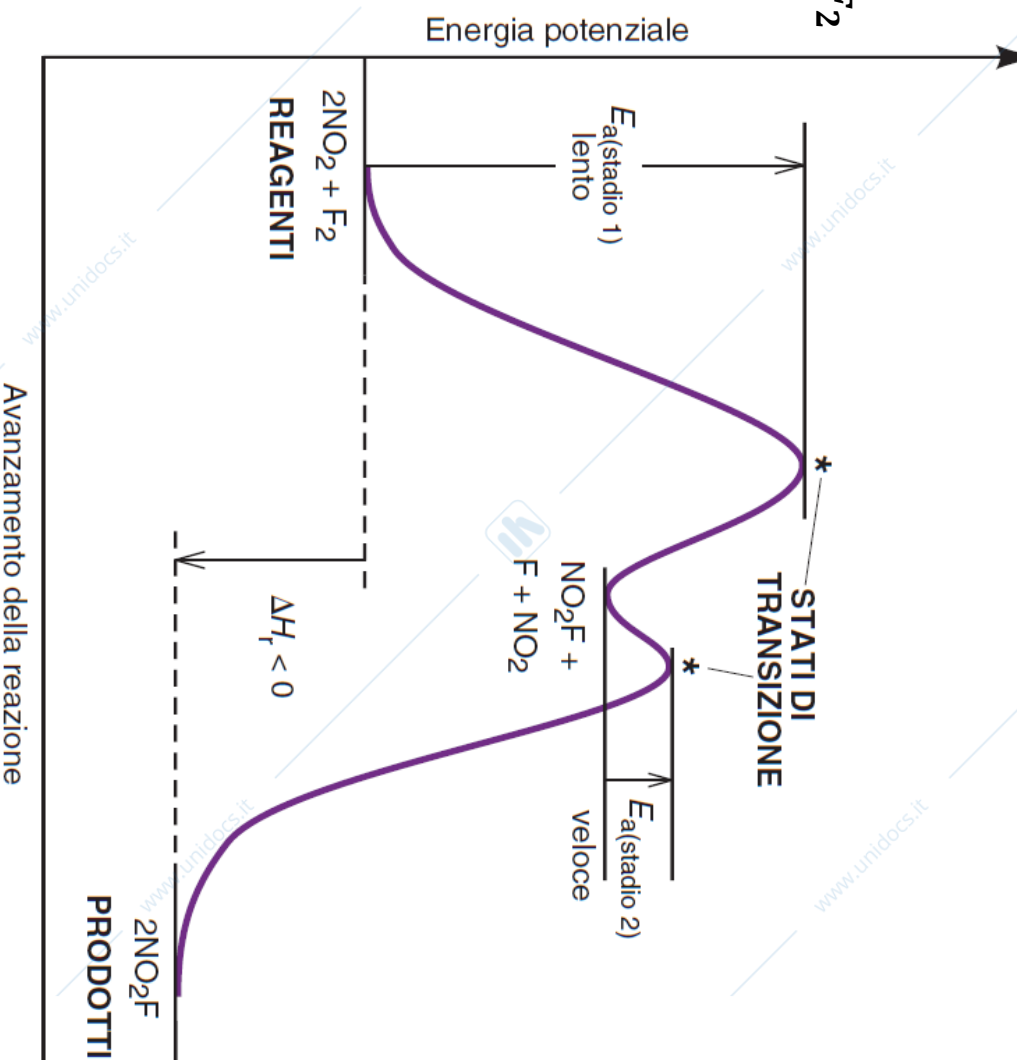


$r_{\text{NO}_2\text{F},1} = k_1 c_{\text{NO}_2} c_{\text{F}_2}$ **stadio lento, SCD**

Stadio 2



$r_{\text{NO}_2\text{F},2} = k_2 c_{\text{NO}_2} c_{\text{F}}$ **stadio veloce**





Legge cinetica empirica: $r_{NO_2} = k c_{NO}^2 c_{O_2}$

Meccanismo di reazione

Stadio 1



radicale

veloce, reversibile



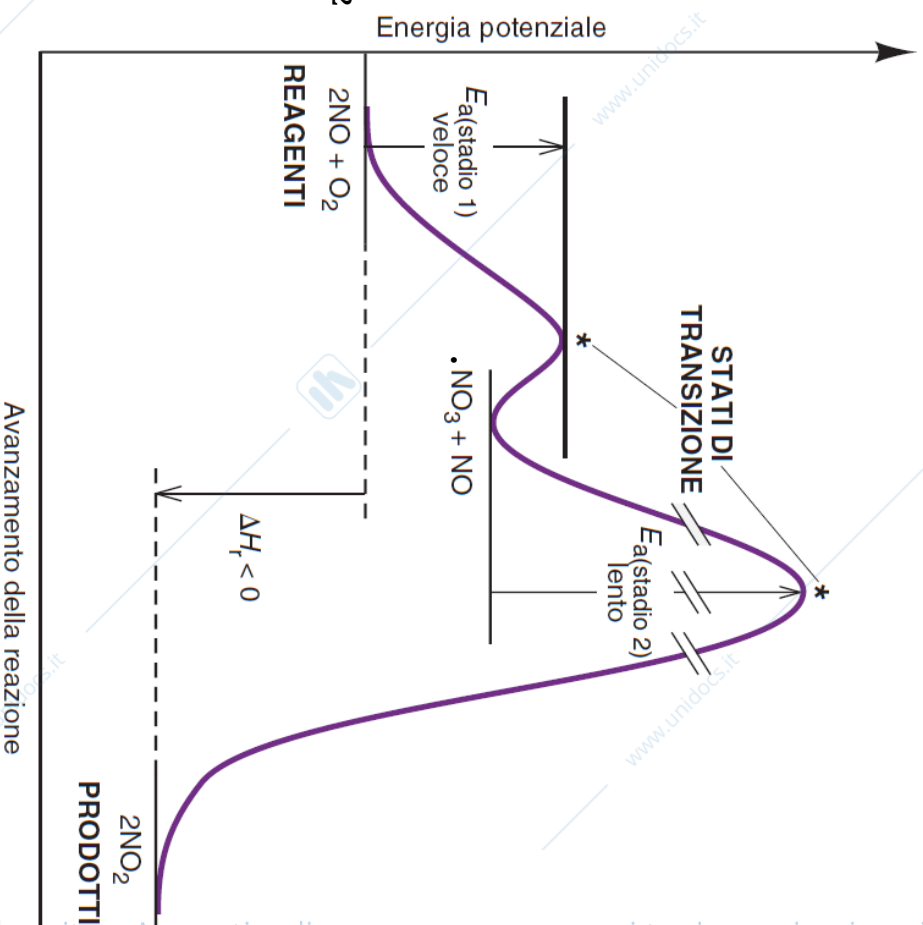
$$c_{NO_3} = \frac{k_1}{k_{-1}} c_{NO} c_{O_2}$$

Stadio 2



lento, SCD

$$r_{NO_2} = k_2 c_{NO_3} c_{NO} = k_2 \frac{k_1}{k_{-1}} c_{NO} c_{O_2} c_{NO} = \frac{k_2 k_1}{k_{-1}} c_{NO}^2 c_{O_2}$$



Catalizzatore

Una reazione può essere accelerata usando un catalizzatore, cioè una sostanza (o una miscela di sostanze) che **aumenta la velocità di una reazione senza essere consumata.**

Non consumandosi con l'evolvere della reazione può tornare ad agire più volte. Spesso è sufficiente **una piccola quantità di catalizzatore per avere l'effetto desiderato.**

Un **catalizzatore non compare tra reagenti e i prodotti** e al termine della reazione non mostra modificazioni per cui può essere recuperato e riutilizzato.

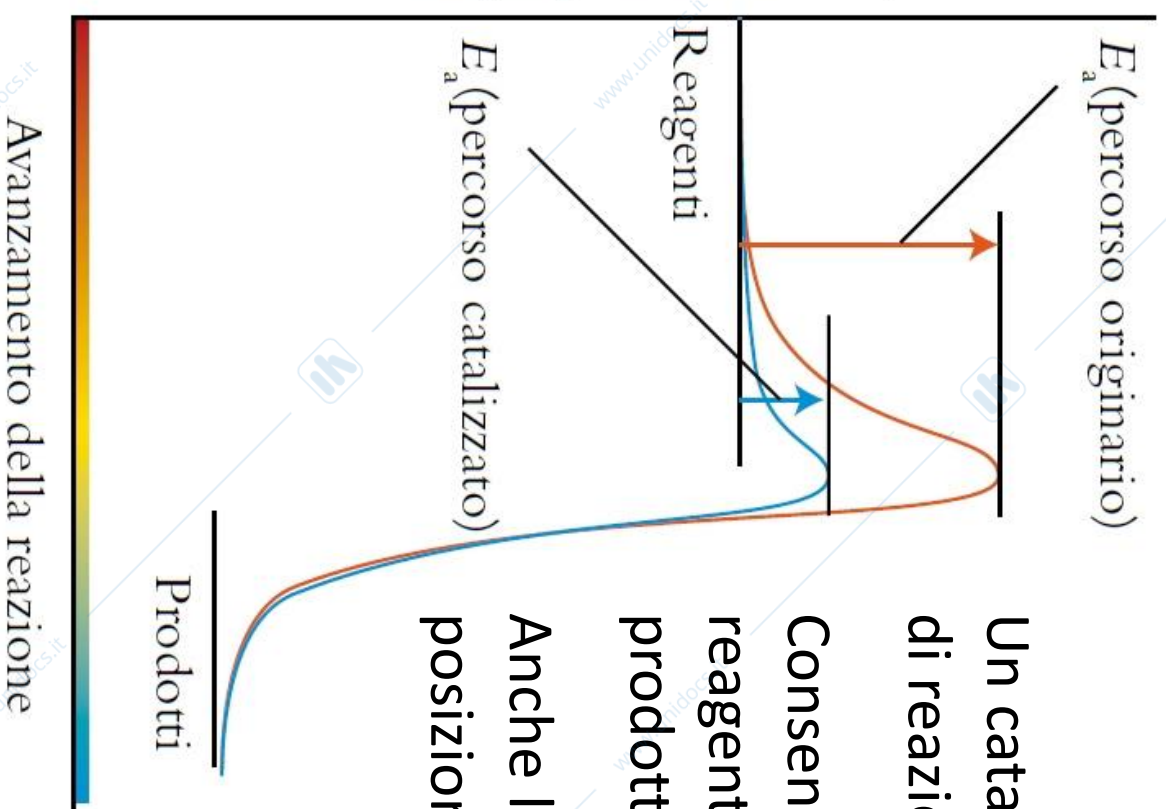
Un catalizzatore influenza la velocità di raggiungimento dell'equilibrio o della conversione totale nel caso di reazioni che procedano fino alla totale scomparsa dei reagenti.

Un catalizzatore **non entra nell'equazione stechiometrica**, non altera la termodinamica del processo globale.

Un catalizzatore accelera una reazione, ma **non ha alcuna influenza sull'equilibrio chimico, accelera sia la reazione diretta sia la reazione inversa** per cui la **costante di equilibrio rimane invariata**.

Un catalizzatore accelera una reazione fornendo un percorso alternativo, cioè un diverso meccanismo di reazione con **un'energia di attivazione minore di quella del percorso originario**.

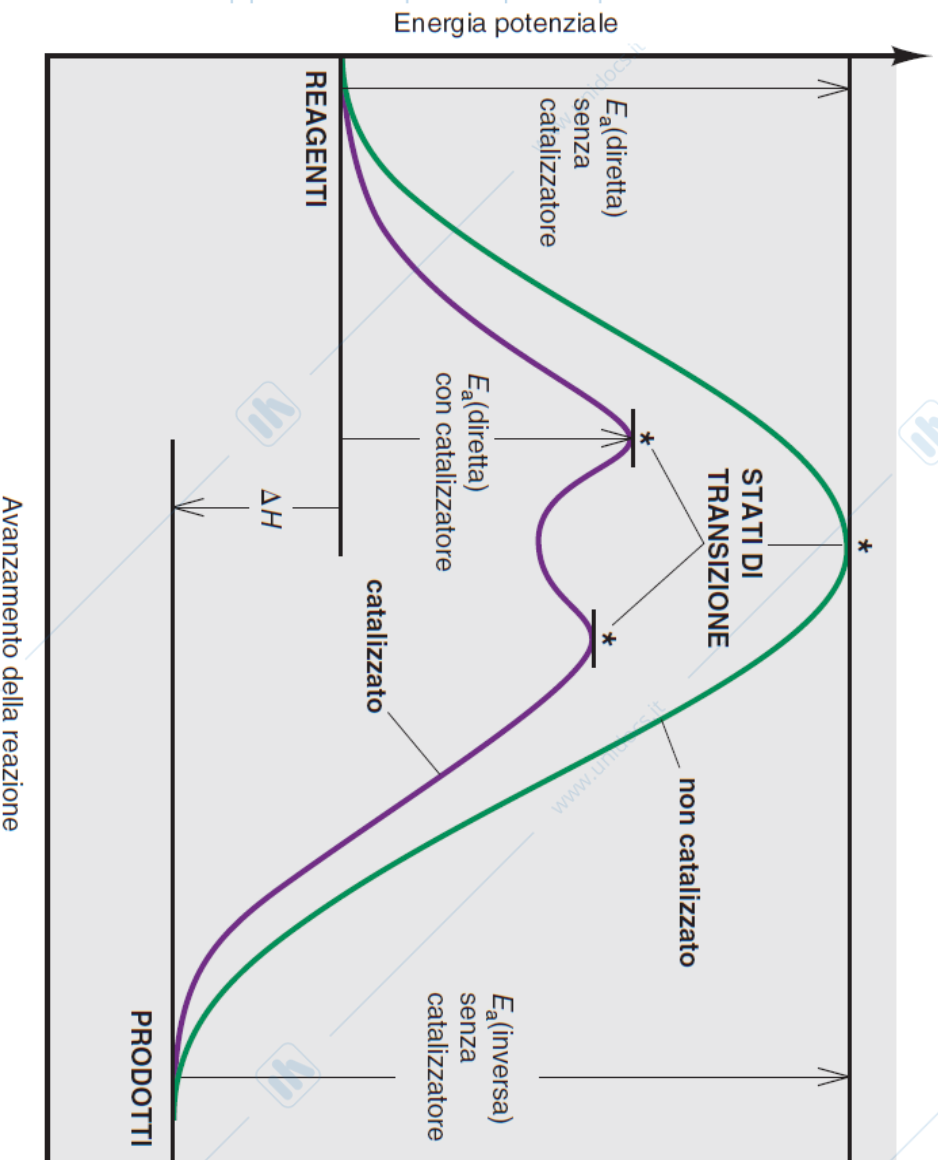
La diminuzione dell'energia di attivazione comporta che, a parità di temperatura e concentrazione, **un maggior numero di molecole è in grado di superare la più bassa barriera energetica del percorso catalitico e di convertirsi in prodotti**.



Un catalizzatore mette a disposizione un nuovo percorso di reazione con un minore energia di attivazione. Consente perciò a un maggior numero di molecole di reagente di superare la barriera energetica e formare i prodotti.

Anche la reazione inversa viene accelerata, per cui la posizione di equilibrio rimane invariata.

Energia di reazione per un processo catalizzato e uno non catalizzato



Il nuovo meccanismo di reazione può presentare più stadi elementari, l'importante è che l'energia di attivazione sia minore.

Si possono distinguere tre tipi di catalisi.

- **Catalisi omogenea** se i reagenti ed il catalizzatore appartengono alla stessa fase.
- **Catalisi eterogenea** se i reagenti ed il catalizzatore appartengono a fasi diverse.
- **Catalisi enzimatica** se il catalizzatore è un enzima che è una molecola strutturalmente complessa che catalizza reazioni di interesse biologico.

Catalisi omogenea

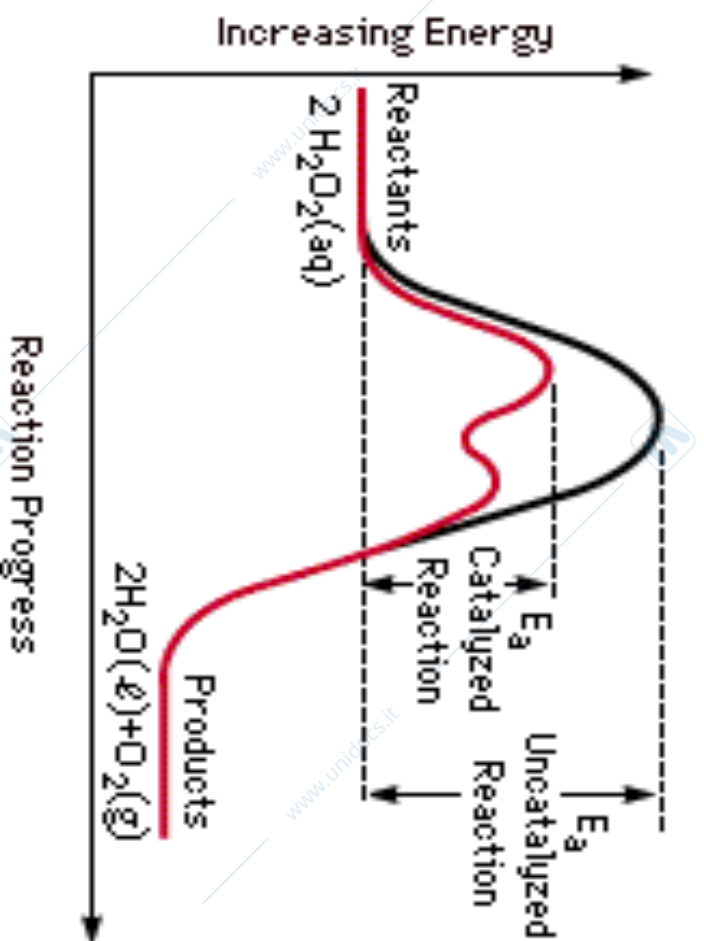
Un catalizzatore omogeneo agisce nella stessa fase dove sono presenti i reagenti.

Se i reagenti sono gassosi, il catalizzatore sarà un gas.

Se i reagenti sono liquidi, il catalizzatore sarà sciolto in soluzione.

Esempio

Il bromo è un catalizzatore omogeneo per la decomposizione del perossido d'idrogeno in fase acquosa.



Catalisi eterogenea

Un catalizzatore eterogeneo si trova in una fase diversa da quella dei reagenti.

I catalizzatori eterogenei sono utilizzati per reazioni in fase gassosa o liquida e sono costituiti da solidi finemente suddivisi, solidi porosi, o solidi su un supporto solido poroso inerte.

Il meccanismo con cui agisce il catalizzatore richiede l'adsorbimento dei reagenti sulla superficie catalitica, è importante quindi che abbiano un'elevata superficie specifica.

Esempio

Idrogenazione dell'etene (Ni finemente suddiviso)

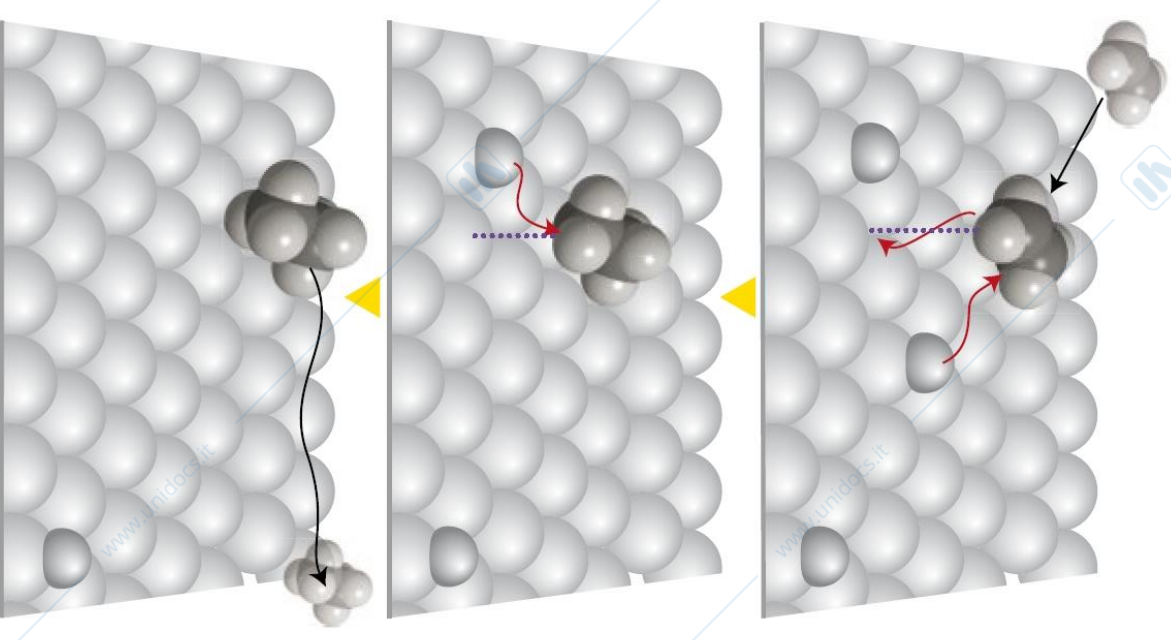


Reazione tra etene e idrogeno sulla superficie di un catalizzatore metallico

Il catalizzatore adsorbe molecole di idrogeno che si dissociano rimanendo legate al metallo come atomo di idrogeno.

Le molecole di etene si adsorbono e reagiscono con atomi di idrogeno formando dei radicali legati alla superficie tramite uno dei suoi atomi di carbonio.

I radicali adsorbiti reagiscono con un altro atomo d'idrogeno e si desorbono dalla superficie metallica.



Le zeoliti sono allumino-silicati microporosi con una struttura tridimensionale piena di canali esagonali collegati da gallerie.

Nelle marmitte catalitiche le zeoliti intrappolano gli ossidi di azoto in modo che possano essere ridotti in azoto.

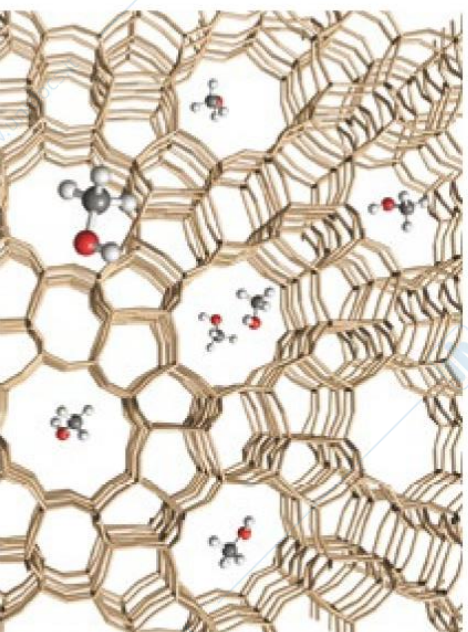
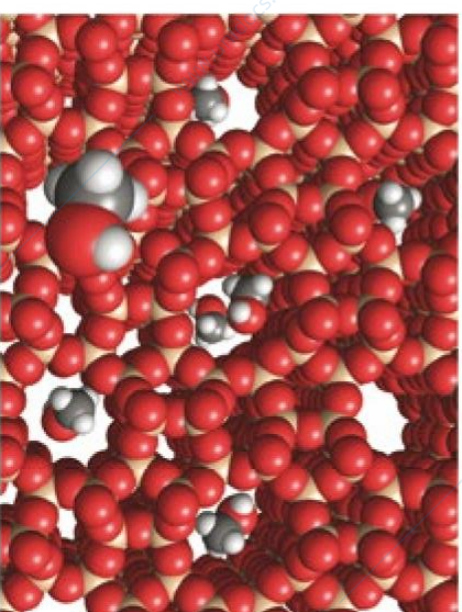
Altri catalizzatori catturano gli idrocarburi incombusti e li ossidano a diossido di carbonio.

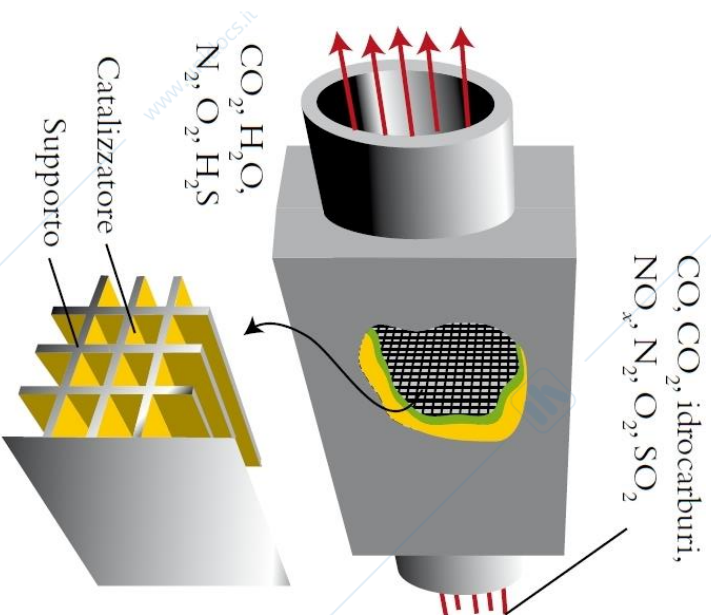
Il catalizzatore ZSM-5 è usato industrialmente per la conversione del metanolo in benzina. Solo i composti idrocarburi con più di otto atomi di carbonio riescono a fuggire, in questo modo le catene di carbonio non diventano troppo lunghe.

Catalizzatore zeolitico ZSM-5

I reagenti diffondono in piccoli canali abbastanza stretti da trattenere gli intermedi in posizione favorevole alla reazione.

Rappresentazione dei soli legami della zeolite per evidenziare la struttura del catalizzatore.





Veleni

I catalizzatori possono essere avvelenati (inattivati). L'avvelenamento avviene spesso a causa di un adsorbimento irreversibile sui siti catalitici. Il piombo è un veleno per le marmitte catalitiche degli autoveicoli.

Marmitta catalitica di un'automobile

Una miscela di catalizzatori è fissata su un supporto ceramico a nodo d'ape attraverso il quale fluiscono i gas di scarico.

Enzimi

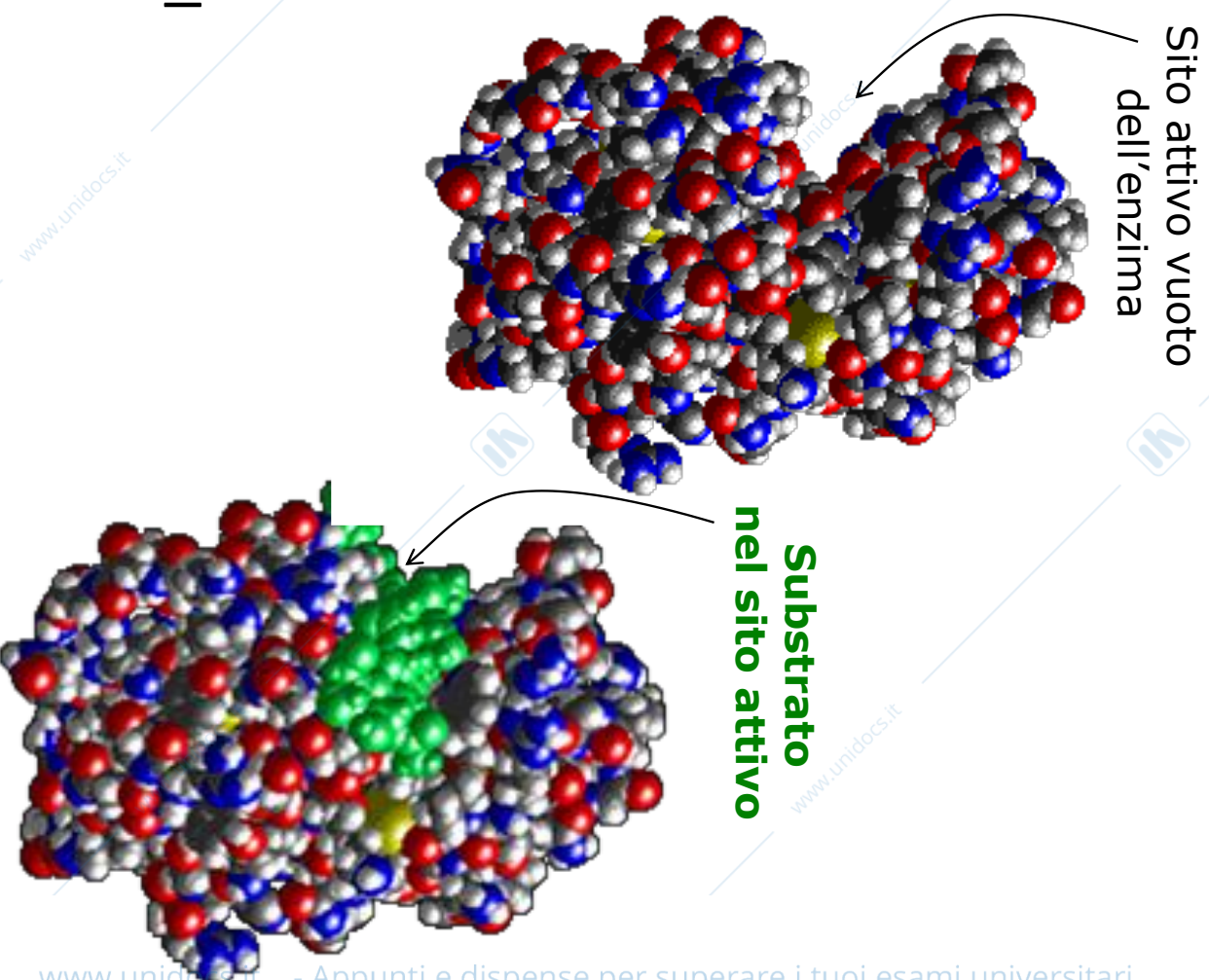
Le cellule viventi contengono migliaia di catalizzatori omogenei, i più comuni sono costituiti da **proteine dette enzimi**.

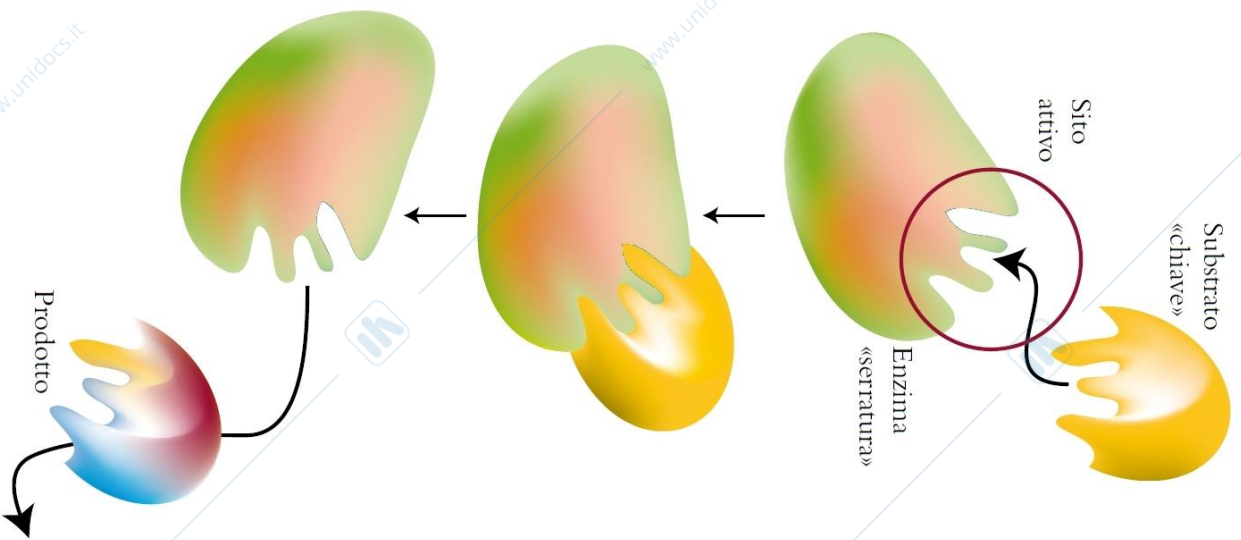
Si tratta di grandi molecole dotate di un **sito attivo a forma di fessura**.

La molecola su cui agisce l'enzima, detta substrato, si adatta alla fessura.

Avvicinandosi la molecola subisce una **leggera distorsione da parte dell'enzima** adattandosi alla fessura. Si ha un **meccanismo di adattamento indotto dall'azione enzimatica**.

La **complementarietà** del sito attivo di un **enzima** al suo **substrato** lo rende un catalizzatore estremamente **efficiente e specifico**.





Modello di reazione chiave-serratura

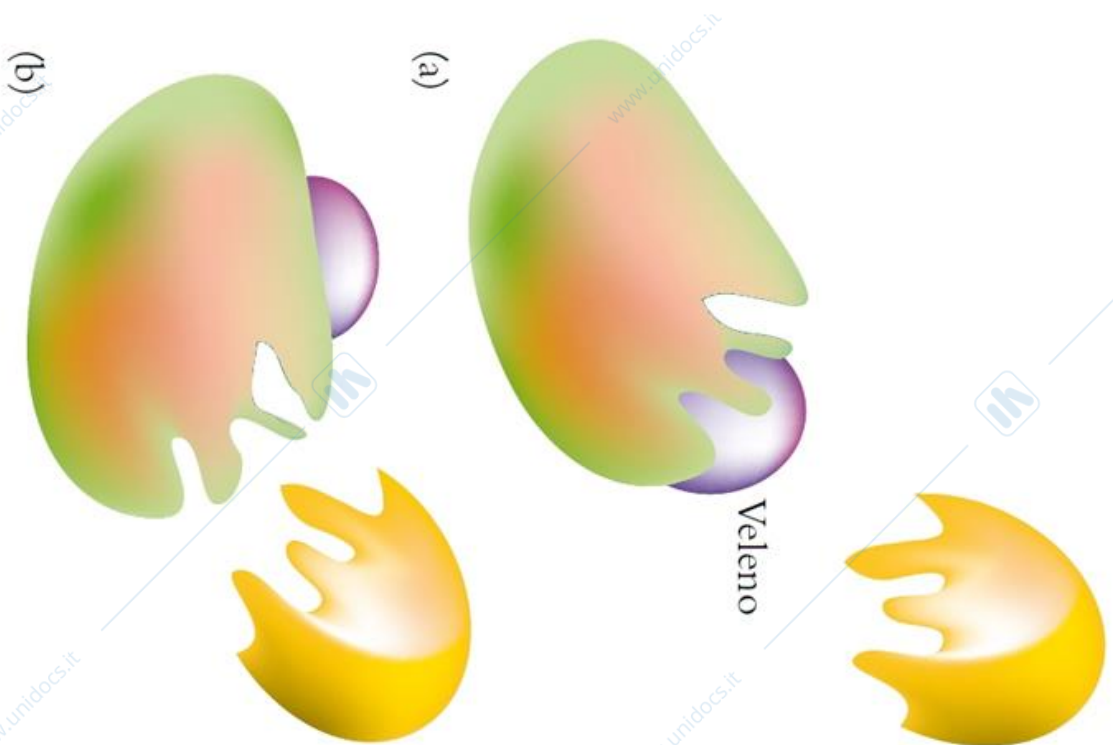
Il substrato giusto è riconosciuto grazie alla sua capacità adattarsi al sito attivo come una chiave nella serratura.

L'enzima cambia leggermente forma mentre accoglie la chiave.

Una volta nel sito attivo, il substrato subisce la reazione.

Il prodotto è poi liberato e passa a uno stadio successivo della reazione controllato da un altro enzima.

La molecola di enzima è disponibile a una nuova molecola di substrato.



Un **veleno enzimatico** (sfera viola) si lega così fortemente al sito attivo da bloccarlo.

La molecole di veleno possono anche agire collocandosi in posizione diversa dal sito attivo; in questo caso, si ha una distorsione della molecola di enzima e del suo sito attivo in modo tale che il substrato non è più in grado di legarsi.