

CINETICA CHIMICA

La **termodinamica** indica se un processo è spontaneo o no
 ↳ non indica la **velocità** con cui avviene una reazione

Spontaneità e velocità non sono caratteristiche correlate

→ La **CINETICA CHIMICA** si occupa dello STUDIO DELLA VELOCITÀ delle reazioni chimiche e dei **FATTORI** che le influenzano

↳ esamina il **MECCANISMO** di REAZIONE, cioè la sequenza dei processi chimici attraverso cui si fa la conversione dei reagenti in prodotti

velocità di reazione = tempo che i reagenti impiegano a trasformarsi in prodotti nel processo verso lo stato di equilibrio

il concetto fisico è:

$$\text{Velocità} = \frac{\text{variazione di concentrazione}}{\text{intervallo di tempo}}$$

Data una generica reazione:



La sua velocità a un tempo t:

$$V_{\text{reat}} = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{c} \frac{d[C]}{dt} = \frac{1}{d} \frac{d[D]}{dt}$$

negativo perché diminuiscono

ESEMPIO: $N_2O_4 \rightleftharpoons 2NO_2$ all'equilibrio sono presenti sia N_2O_4 che NO_2

se ci riferiamo a una situa iniziale dove ad $t=0$ $[NO_2]$ sarà zero ma andrà ad aumentare fino all'equilibrio

↳ le variazioni di conc., in determinate condizioni, possono essere riportate in funzione del tempo

↳ NB: stechi: 1:2 → mol di NO_2 sono il doppio delle mol N_2O_4

$$V_{NO_2}(t) = \frac{d[NO_2]}{dt} ; \quad V_{\text{reazione}}(t) = -\frac{d[N_2O_4]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d[NO_2]}{dt}$$

↳ velocità media

→ Man mano che la reazione va avanti, la velocità diminuisce fino ad azzerarsi all'equilibrio

→ **EQUILIBRIO DINAMICO:** ogni reagente o prodotto si consuma e si riforma alla stessa velocità

→ La velocità di reazione dipende dalla **TEMPERATURA** e dalle **CONCENTRAZIONI DEI REAGENTI** → $V_{ini} = f(T, c)$

Data una reazione generica ($T = \text{cost}$) $aA + bB \rightleftharpoons cC$, la **LEGGE CINETICA** è:

$$V_{ini} = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{c} \frac{d[C]}{dt} = k[A]^x[B]^y$$

dove $k, x, y = \text{costanti det. sperimentalmente}$

= V_{ini} per $[A] = [B] = 1 M$ ($T = 298 K$) ← costante cinetica → ordine di reazione rispetto A o B ⇒ $x+y = \text{ordine di reazione complessivo}$

dipende solo dalla T

↳ NB: l'ordine di reazione è legato al meccanismo di reazione

Dunque la velocità di una reazione è proporzionale al prodotto delle concentrazioni dei reagenti

↳ V_{ini} dipende solo dalle conc. dei reagenti (tutti o solo alcuni)

→ Sperimentalmente si misura la variazione della concentrazione di una specie per determinare la velocità iniziale → si ripete la misura a diverse concentrazioni dei diversi reagenti

↳ così facendo si ricava la dipendenza della velocità dalla concentrazione

intermedia I (meno stabile ma capace di reagire con B)

↓
Il primo stadio è molto più lento → la velocità dipende da questo processo

Essendo lo stadio 2 il più lento: $v = -\frac{d[H_2]}{dt} = k'[Br][H_2]$ (ordine $\frac{3}{2}$)

↳ Dalla 1) $k_{eq} = \frac{[Br]^2}{[Br_2]} \rightarrow [Br] = (k_{eq}[Br_2])^{\frac{1}{2}}$

↓
 $v = k'(k_{eq})^{\frac{1}{2}}[Br]^{\frac{1}{2}}[H_2] = k[Br]^{\frac{1}{2}}[H_2] \Rightarrow$ si ottiene l'espressione ricavata sperimentalmente

• VELOCITÀ DIRETTA E INVERSA

↳ PRINCIPIO DI REVERSIBILITÀ MICROSCOPICA = i processi che trasformano i reagenti in prodotti (diretti) sono gli stessi (percorsi a ritroso) che trasformano i prodotti in reagenti (inversi)

↓
Quando le velocità diretta e inversa di tutti i processi elementari sono uguali si ha l'equilibrio → equilibrio dinamico ($v_{\rightarrow} = v_{\leftarrow}$)

ESEMPIO: $N_2O_4 \rightarrow 2NO_2$ $v = -\frac{d[N_2O_4]}{dt} = k_1[N_2O_4]$

$2NO_2 \rightarrow N_2O_4$ $v = -\frac{d[NO_2]}{dt} = k_{-1}[NO_2]^2$

$k_1[N_2O_4] = k_{-1}[NO_2]^2 \rightarrow \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]} = K_{eq}$

La K_{eq} è infatti data dal prodotto di k (diretto) e k (inverso) di TUTTI i processi elementari: $K_{eq} = \frac{k_1 \cdot k_2 \cdot k_3}{k_{-1} \cdot k_{-2} \cdot k_{-3}} \dots$

• TEORIA DELLE COLLISIONI

→ Vi sono due teorie che permettono di interpretare cosa avviene a livello molecolare durante una reazione chimica:

1) TEORIA DELLE COLLISIONI

2) TEORIA DELLO STATO DI TRANSIZIONE

Valida per reazioni in fase gassosa (le molecole sono completamente libere di muoversi).
Modello per reazioni bimolecolari o del secondo ordine

• Due specie per reagire devono collidere

↳ la collisione è una condizione necessaria, ma non sufficiente

↳ solo una parte degli urti sono efficaci

↓
Affinché l'urto sia efficace devono esserci dei presupposti specifici:

1) L'energia cinetica delle particelle deve essere maggiore del valore minimo di soglia (detto **ENERGIA DI ATTIVAZIONE**)

↳ ciò spiega come l'andamento di una reazione dipenda dalla temperatura (dato che questa influenza l'en. cinetica delle particelle)

2) L'**ORIENTAZIONE FAVOREVOLE** delle molecole al momento della collisione

↳ le molecole devono essere orientate in un modo specifico, altrimenti la reazione non avviene (anche se avessero un'en. cinetica favorevole)

Se non sono presenti contemporaneamente questi 2 requisiti, l'urto non è efficace

Secondo la teoria delle collisioni, la costante cinetica k può essere descritta come:

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

energia d'attivazione
temperatura
costante dei gas

★ **fattore di frequenza**

NB: La temperatura all'esponente indica che la dipendenza della velocità dalla temperatura è molto elevata

↳ inoltre la k cinetica aumenta sempre con la temperatura → la velocità aumenta sempre, sia la reazione esotermica o endotermica

★ A (fattore di frequenza) dipende dalla frazione di urti che avvengono con orientazione favorevole rispetto agli urti totali

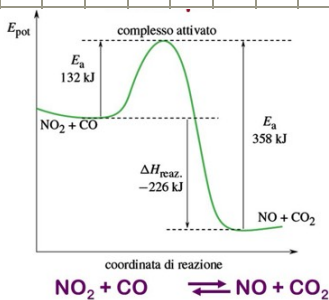
• TEORIA DELLO STATO DI TRANSIZIONE

→ Dopo la collisione tra le molecole si forma una specie instabile detta **COMPLESSO ATTIVATO** (o stato di transizione)

↳ non è né un prodotto né un reagente e può rompersi e formare nuovi legami generando i prodotti o tornare alla formula di reagente

↳ in tale specie si rompono e formano nuovi legami contemporaneamente

Da un pov grafico, a T costante ($= E_{cin}$ costante) la reazione procede così:



1) Piccola diminuzione di E per formazione dei legami di Van der Waals

2) E_p aumenta fino ad un max: formazione complesso attivato (inst.)

3) Diminuzione di E (evolve verso i prodotti o torna ai reagenti)

↳ dipende da qual è entalpicamente più stabile

• CONTROLLO CINETICO DELLE REAZIONI

→ Quando gli stessi reagenti possono dare più reazioni

ESEMPIO: $A+B \rightarrow C$ e $A+B \rightarrow D$ i prodotti C e D avranno **stabilità diversa**

↳ se C è il prodotto meno stabile, richiede meno E_a rispetto a D anche se è più stabile

↳ Dunque la reazione procede verso la formazione di C perché è il processo più veloce

A e B reagiscono → si ottengono C e D in un rapporto proporzionale agli urti efficaci che danno C e D → supponendo che C sia capace di trasformarsi in D solo attraverso i reagenti A e B → C è l'unico prodotto

→ Questo implica che quando gli stessi reagenti partecipano a reazioni termodinamicamente permesse, l'effettivo ottenimento dei prodotti può essere controllato dalla velocità di reazione

• CATALIZZATORE

→ La velocità di una reazione dipende dalla sua energia d'attivazione

è una sostanza che, aggiunta al sistema, fa aumentare la velocità di raggiungimento dell'equilibrio senza che comporti variazioni termodinamiche dello stato di equilibrio

↳ ovvero abbassa l'en. di attivazione e quindi aumenta la velocità di reazione

NB: il catalizzatore altera solo il processo, poi lo stato iniziale, quello finale e l'equilibrio rimangono inalterati

→ Una sostanza che interviene nel meccanismo di reazione diminuendone la velocità, e quindi alzando l'energia di attivazione, è detta **INIBITORE**

→ Esistono diversi tipi di catalisi:

- 1) **ETEROGENEA** = catalizzatore è in fase diversa da reagenti e prodotti
- 2) **OMOGENEA** = catalizzatore è nella stessa fase dei reagenti e prodotti
- 3) **ENZIMATICA** = il catalizzatore è una proteina (**Enzima**)

i) CATALISI ETEROGENEA

Il catalizzatore si trova in fase solida, mentre reagenti e prodotti si trovano in fase gassosa

Durante la reazione si forma un **complesso intermedio** fra reagenti e alcune parti specifiche sulla superficie del catalizzatore dette **CENTRI ATTIVI**

↳ gli atomi sulla superficie di un cristallo sono molto reattivi (perché legati a un numero minore di atomi rispetto al caso n.o. e sono esposti all'ambiente)

Se le molecole dei reagenti vanno con i centri reattivi del catalizzatore si forma un legame chimico vero e proprio fra il centro attivo e i reagenti = **ADSORBIMENTO CHIMICO**

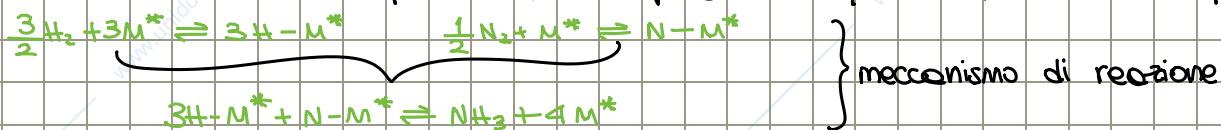
↳ questo li tiene adesi alla superficie del catalizzatore e quindi più propensi a reagire fra loro

↳ maggiore è la superficie, più efficace è la catalisi e maggiore è l'aumento della velocità di reazione

→ catalizzatori solidi più comuni sono i metalli di transizione e gli ossidi di metalli

ESEMPIO: catalizzatore a base di ferro su cui vengono adsorbiti H_2 e N_2

↳ li rende più reattivi reciprocamente quando si trovano in posizioni contigue



→ alla fine del processo si sono ripristinati inalterati i centri attivi del catalizzatore

↳ il processo più lento (determina velocità) è l'adsorbimento dell'azoto

ii) CATALISI OMOGENEA

↳ un esempio può essere la reazione di idrolisi di un estere (composto organico $\{R'OH\}$ che deriva dalla reazione di un alcol $\{R'OH\}$ con un acido organico $\{RCO_2H\}$ con l'eliminazione di una molecola di H_2O)

↳ la reazione opposta è una reazione di idrolisi:



↓
catalizzatore sia da H_3O^+ che da OH^-

• DIFFERENZE TRA FASE OMOGENEA E ETEROGENEA

- 1) E_a (fase omogenea) < E_a (fase eterogenea) perché in soluzione le particelle dei reagenti si diffondono più velocemente → reazioni sono più veloci
- 2) in fase eterogenea, la velocità di reazione è tanto maggiore quanto più è

area o superficie del catalizzatore

3) In fase eterogenea, con reagente solido, la velocità è direttamente proporzionale alla superficie dello stesso che può venire a contatto con altre particelle di reagenti e quindi reagire.

• CATALISI ENZIMATICA

↳ esiste in tutti gli organismi viventi un tipo di catalisi preposto allo svolgimento di reazioni chimiche → per ottenere sempre gli stessi prodotti di reazione a vel. elevata

↓
Le funzioni catalitiche sono svolte da proteine (**ENZIMI**) o da acidi nucleici (**RIBOZIMI**)

sono formati da una catena di amminoacidi avvolta su se stesso in modo da lasciare accessibili dall'esterno parti reattive della molecola, costituendo il **SITO ATTIVO**

↓
i reagenti interagiscono con esso formando uno o più intermedi di reazione con energia più bassa dello stato di transizione della reazione non catalizzata