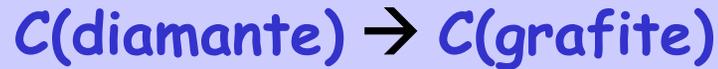


# CINETICA CHIMICA

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  $\text{mol}/(\text{L} \cdot \text{s})$ .

Si parla anche di **velocità di scomparsa del reagente A**

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

che è anch'essa una grandezza positiva, anche se  $[A]$  diminuisce con  $t$ , a causa del segno negativo.

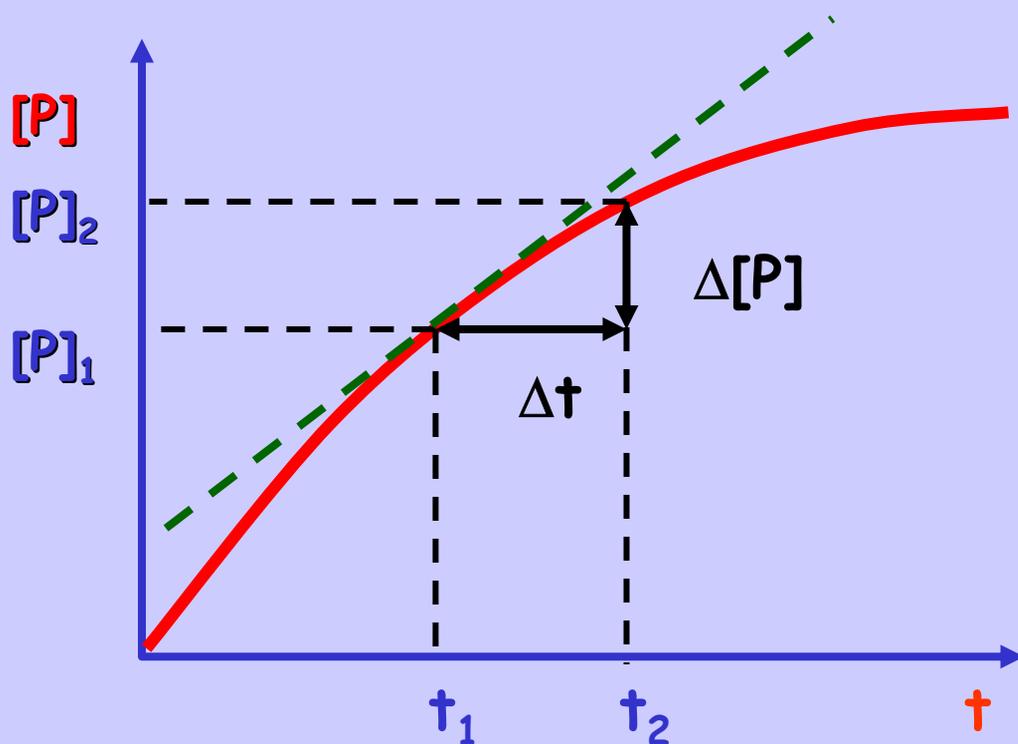
Si definisce **velocità di reazione** l'aumento della concentrazione dei prodotti o la diminuzione della concentrazione dei reagenti nell'unità di tempo, cioè

$$\text{velocità} = \frac{\Delta[P]}{\Delta t} = -\frac{\Delta[A]}{\Delta t}$$

Le velocità definite prima sono velocità medie nell'intervallo di tempo  $\Delta t$ .

È possibile matematicamente definire la velocità istantanea, riferendoci, per esempio, a P, come la derivata al tempo t della concentrazione di P in funzione del tempo

$$v \text{ (ist.)} = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\Delta[P]}{\Delta t} = \frac{d[P]}{dt}$$



Questa è la tangente alla curva  $[P]=f(t)$  nel punto t.

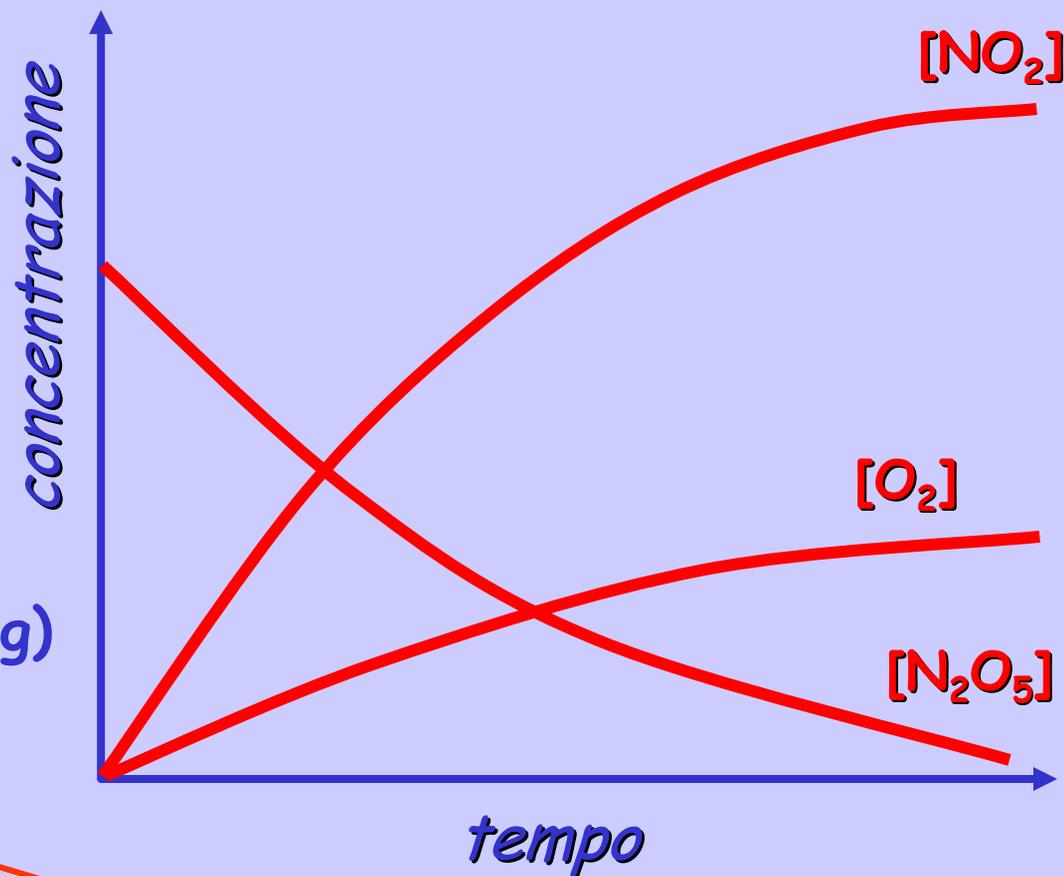
La velocità istantanea diminuisce man mano che la reazione procede (diminuisce la pendenza della tangente).

La velocità di reazione è strettamente legata al grafico delle concentrazioni di reagenti e prodotti in funzione del tempo. In generale, per una qualsiasi reazione, le concentrazioni dei reagenti e dei prodotti in funzione del tempo avranno un andamento che può essere descritto come segue:

- le concentrazioni dei reagenti diminuiscono continuamente a partire dai valori iniziali e tendono ad un valore costante per  $t$  molto grandi
- le concentrazioni dei prodotti aumentano continuamente a partire dal valore nullo iniziale e per  $t$  molto grandi tendono ad un valore costante
- i coefficienti stechiometrici determinano sia la "pendenza" delle curve, sia i valori di concentrazione di reagenti e prodotti che vengono raggiunti per  $t$  molto grandi

In generale quando sono presenti coefficienti stechiometrici bisogna tenerne conto per definire la velocità di reazione in maniera indipendente da essi.

Consideriamo ad esempio la reazione:



$$v = \frac{\Delta[\text{O}_2]}{\Delta t} = \frac{1}{4} \frac{\Delta[\text{NO}_2]}{\Delta t} = -\frac{1}{2} \frac{\Delta[\text{N}_2\text{O}_5]}{\Delta t}$$

*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:

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

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

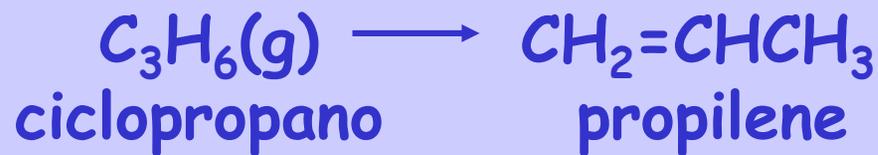
Si definisce invece **ordine di reazione complessivo** la somma degli esponenti di tutti i reagenti presenti nell'equazione cinetica.

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.

## Esempi



$$v = k [\text{C}_3\text{H}_6]$$

Primo ordine rispetto al ciclopropano

Primo ordine complessivo



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

Primo ordine rispetto a  $\text{NO}_2$

Primo ordine rispetto a  $\text{F}_2$

Secondo ordine complessivo



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

secondo ordine rispetto a NO  
primo ordine rispetto a H<sub>2</sub>  
Terzo ordine complessivo

Se un reagente non compare nell'equazione cinetica per una data reazione questa è di ordine zero rispetto a tale reagente.

La legge cinetica può essere determinata effettuando una serie di esperimenti.

Generalmente, in questi esperimenti viene misurata la velocità iniziale della reazione che è riferita alle concentrazioni iniziali (note) dei reagenti:

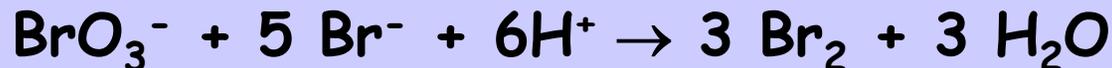
$$v_0 = k[\text{reag1}]_0^{n1}[\text{reag2}]_0^{n2}$$

**TABLE 15.3 Kinetic Data for the Reaction:**



Experiment	$[\text{HgCl}_2], \text{M}$	$[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}], \text{M}$	Initial rate, $\text{M min}^{-1}$
1	$[\text{HgCl}_2]_1 = 0.105$	$[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]_1 = 0.15$	$1.8 \times 10^{-5}$
2	$[\text{HgCl}_2]_2 = 0.105$	$[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]_2 = 0.30$	$7.1 \times 10^{-5}$
3	$[\text{HgCl}_2]_3 = 0.052$	$[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]_3 = 0.30$	$3.5 \times 10^{-5}$

Esercizio: Si vuole determinare l'equazione cinetica per la seguente reazione:



In una serie di esperimenti si nota che se si raddoppia la concentrazione iniziale di  $\text{BrO}_3^-$  la velocità di reazione raddoppia, se si triplica la concentrazione iniziale di  $\text{Br}^-$  la velocità iniziale triplica, mentre se si raddoppia la concentrazione di  $\text{H}^+$  la velocità iniziale aumenta di un fattore quattro. Quale è l'equazione cinetica della reazione?

L'equazione cinetica per la reazione in generale può essere scritta come:

$$v = k [\text{BrO}_3^-]^n [\text{Br}^-]^m [\text{H}^+]^p$$

Chiamiamo  $[\text{BrO}_3^-]_0$ ,  $[\text{Br}^-]_0$  e  $[\text{H}^+]_0$  le concentrazioni iniziali dei reagenti. La velocità di reazione a partire da tali concentrazioni è:

$$v_0 = k ([\text{BrO}_3^-]_0)^n ([\text{Br}^-]_0)^m ([\text{H}^+]_0)^p$$

Nel primo esperimento raddoppiare la concentrazione iniziale di  $\text{BrO}_3^-$  significa avere una concentrazione iniziale pari a  $2[\text{BrO}_3^-]_0$ . La nuova velocità di reazione è uguale a  $2v_0$ , quindi la velocità è data da:

$$2v_0 = k (2[\text{BrO}_3^-]_0)^n ([\text{Br}^-]_0)^m ([\text{H}^+]_0)^p$$

Possiamo determinare l'ordine di reazione  $n$  rispetto a  $\text{BrO}_3^-$  dividendo questa relazione per la precedente:

$$\frac{2v_0}{v_0} = \frac{k (2[\text{BrO}_3^-]_0)^n ([\text{Br}^-]_0)^m ([\text{H}^+]_0)^p}{k ([\text{BrO}_3^-]_0)^n ([\text{Br}^-]_0)^m ([\text{H}^+]_0)^p}$$

Semplificando otteniamo:

$$2 = \frac{2^n ([\text{BrO}_3^-]_0)^n}{([\text{BrO}_3^-]_0)^n} = 2^n$$

da cui  $n=1$

Analogamente, nel secondo esperimento la velocità sarà data da:

$$3v_0 = k ([\text{BrO}_3^-]_0)^n (3[\text{Br}^-]_0)^m ([\text{H}^+]_0)^p$$

Possiamo determinare l'ordine di reazione **m** rispetto a  $\text{Br}^-$  dividendo questa relazione per la prima:

$$\frac{3v_0}{v_0} = \frac{k ([\text{BrO}_3^-]_0)^n (3[\text{Br}^-]_0)^m ([\text{H}^+]_0)^p}{k ([\text{BrO}_3^-]_0)^n ([\text{Br}^-]_0)^m ([\text{H}^+]_0)^p}$$

Semplificando otteniamo:

$$3 = \frac{3^m ([\text{Br}^-]_0)^m}{([\text{Br}^-]_0)^m} = 3^m$$

da cui **m=1**

Infine, nel terzo esperimento si ha:

$$4v_0 = k ([\text{BrO}_3^-]_0)^n ([\text{Br}^-]_0)^m (2[\text{H}^+]_0)^p$$

Possiamo determinare l'ordine di reazione **p** rispetto a  $\text{H}^+$  dividendo questa relazione per la prima:

$$\frac{4v_0}{v_0} = \frac{k ([\text{BrO}_3^-]_0)^n ([\text{Br}^-]_0)^m (2[\text{H}^+]_0)^p}{k ([\text{BrO}_3^-]_0)^n ([\text{Br}^-]_0)^m ([\text{H}^+]_0)^p}$$

Semplificando otteniamo:

$$4 = \frac{2^p ([\text{H}^+]_0)^p}{([\text{H}^+]_0)^p} = 2^p$$

da cui  $p=2$

$$v = k [\text{BrO}_3^-] [\text{Br}^-] [\text{H}^+]^2$$

Nota la legge cinetica, possiamo utilizzare i dati cinetici per calcolare la costante di velocità.

# Teorie delle reazioni chimiche

Ci siamo occupati finora della cinetica chimica da un punto di vista macroscopico, ci soffermiamo adesso sull'analisi teorica a livello molecolare dei fattori che determinano la velocità di una reazione chimica.

Vi sono essenzialmente due teorie delle reazioni chimiche: la **teoria delle collisioni** e la **teoria dello stato di transizione**. Esse permettono di interpretare diversi aspetti della cinetica chimica e soprattutto di spiegare la variazione della velocità di reazione dalla temperatura.

# Teoria delle collisioni

Secondo tale teoria una reazione chimica avviene in seguito all'urto di due o più molecole con un'energia superiore ad un dato valore minimo e con un'opportuna orientazione.

È possibile, tramite la teoria cinetica dei gas, calcolare il numero di urti tra molecole per unità di tempo (la **frequenza di collisione**). Questa è dell'ordine di  $10^{30}$  urti al secondo. Se ogni urto formasse molecole di prodotto dovremmo avere velocità di reazione dell'ordine di  $10^6$  M/sec, mentre tipicamente le reazioni in fase gassosa procedono con una velocità di circa  $10^{-4}$  M/sec. Quindi solo una frazione degli urti tra molecole gassose è efficace per la reazione chimica.

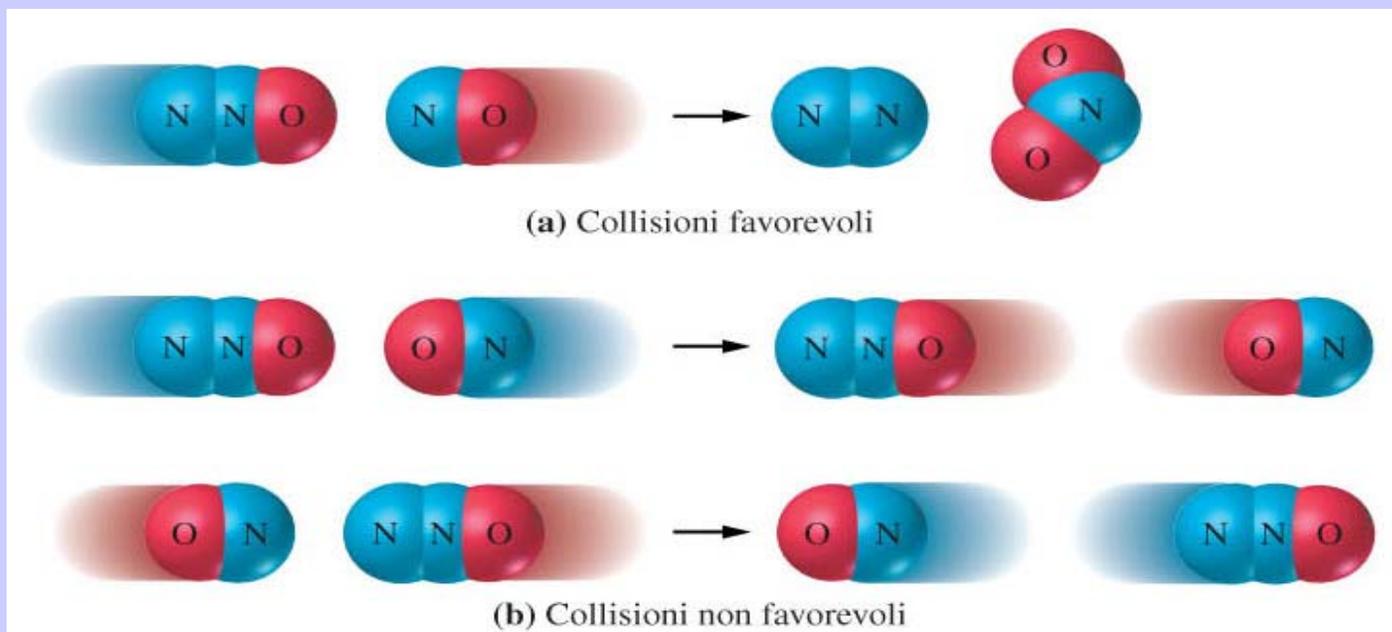
L'energia minima richiesta affinché l'urto dia luogo alla reazione chimica è detta **energia di attivazione,  $E_a$** , e dipende dalla particolare reazione considerata.

Un altro fattore che influenza la velocità della reazione chimica è l'**orientazione** delle molecole nel momento della loro collisione.

Ad esempio se consideriamo la reazione:



possiamo immaginare sia il risultato di un urto tra una molecola di  $\text{N}_2\text{O}$  e una di  $\text{NO}$  con energia maggiore di  $E_a$  e la giusta orientazione.



Nella teoria delle collisioni la costante cinetica  $k$  per una certa reazione può quindi essere scritta come prodotto di fattori di probabilità:

$$k = p \cdot z \cdot f$$

$p$  = frazione di urti che hanno un'opportuna orientazione delle molecole reagenti.

$z$  = frequenza delle collisioni

$f$  = frazione delle collisioni aventi un'energia superiore all'energia di attivazione

Esaminiamo la dipendenza dalla temperatura dei tre fattori **p**, **z** e **f**

**p** è indipendente dalla temperatura

**z** è il numero di collisioni per unità di tempo: all'aumentare della temperatura aumenta la velocità media delle molecole di gas e quindi la frequenza con cui esse collidono. Poiché la frequenza delle collisioni è proporzionale alla velocità quadratica media e questa è proporzionale a  $T^{-1/2}$  si ha:

$$z \propto \sqrt{T}$$

È possibile dimostrare che  $f$  dipende fortemente dalla temperatura secondo la relazione:

$$f = e^{-E_a/RT}$$

in cui  $e=2,718..$  è la base dei logaritmi naturali e  $R$  è la costante dei gas ideali.

Si noti che  $f$  aumenta al diminuire di  $E_a$  cioè reazioni con energia di attivazione più bassa sono più veloci. Per qualsiasi valore di  $E_a$ ,  $f$  aumenta bruscamente all'aumentare della temperatura.

Ad esempio per la reazione tra NO e Cl<sub>2</sub>, per la quale E<sub>a</sub>=81 kJ·mol<sup>-1</sup>, un aumento di temperatura da 25°C a 35°C comporta un aumento di **f** da 1,2·10<sup>-15</sup> a 3,8·10<sup>-15</sup> cioè di circa un fattore 3.

Simultaneamente **z** aumenta di un fattore

$$\sqrt{\frac{T_2}{T_1}} = \sqrt{\frac{308}{298}} = 1,02 \text{ cioè del 2\%}$$

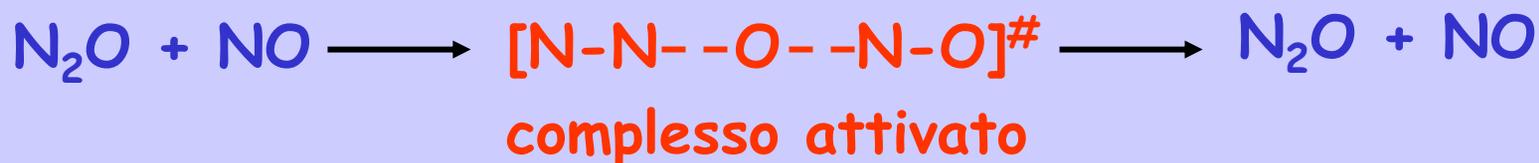
Ciò mostra che la variazione di **k**, e quindi della velocità di reazione, in funzione della temperatura è determinato essenzialmente dalla variazione di **f**.

Si noti anche che **f** ha un valore molto piccolo che è però controbilanciato da un valore di **z** grande.

# Teoria dello stato di transizione

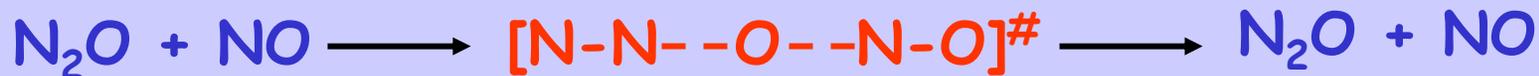
La teoria dello stato di transizione assume che in seguito alla collisione tra le molecole reagenti si formi una specie instabile detta **complesso attivato** o **stato di transizione** che in seguito si rompe per formare i prodotti.

Nel caso della reazione tra  $N_2O$  e  $NO$  ciò può essere rappresentato come:

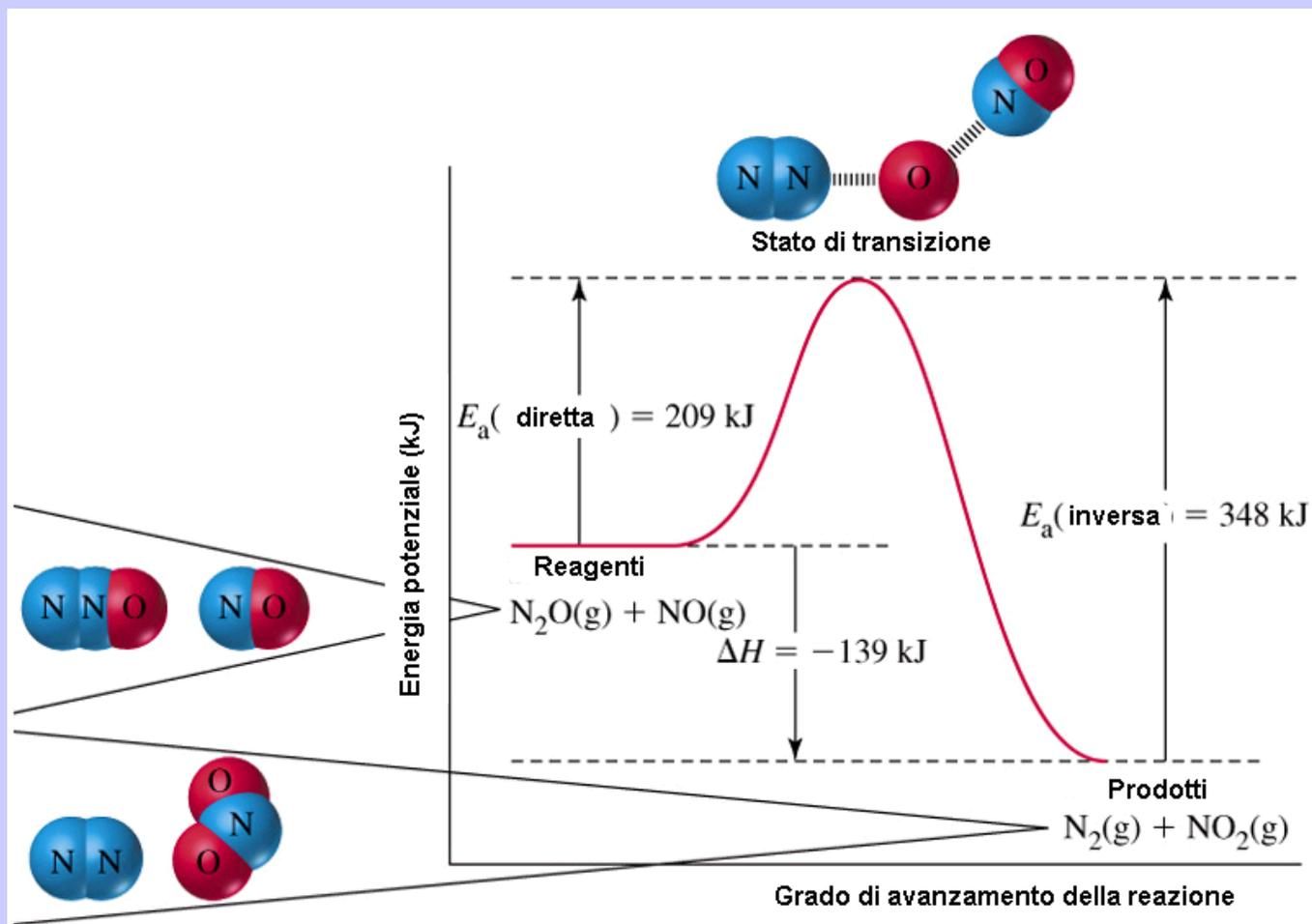


Quando le molecole di reagente si avvicinano comincia a formarsi il legame  $O-N$ , prima che il legame  $N-O$  si rompa del tutto. Lo stato di transizione corrisponde ad una specie instabile in cui il legame  $N-O$  in  $N_2O$  si è indebolito ma non ancora rotto e il legame  $O-N$  del prodotto  $NO_2$  si inizia a formare ma non è ancora completo.

Dal punto di vista energetico questo corrisponde ad una situazione in cui l'energia cinetica della collisione viene assorbita dal complesso attivato e si concentra nei legami che si devono rompere o formare. Se un'energia sufficiente si accumula in uno dei due legami, questo si rompe. A seconda del legame interessato si formeranno i prodotti o torneremo ai reagenti.



È interessante riportare in grafico la variazione di energia potenziale per tale reazione man mano che essa procede dai reagenti ai prodotti.



## Questo grafico illustra diversi punti importanti:

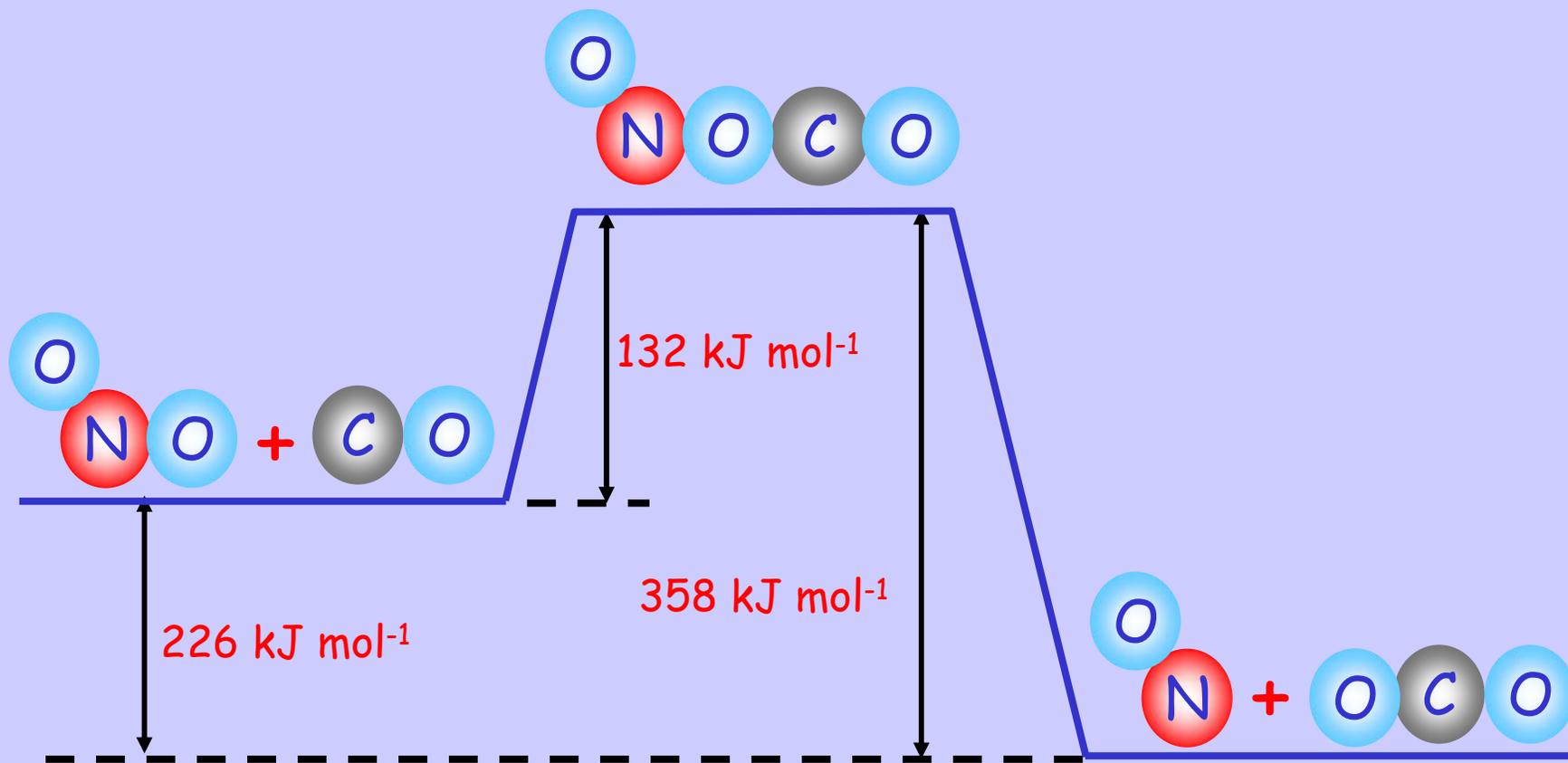
- Inizialmente si ha l'energia potenziale dei reagenti. Con il progredire della reazione l'energia potenziale aumenta fino ad arrivare ad un massimo che corrisponde allo stato di transizione e poi diminuisce fino ad arrivare all'energia potenziale dei prodotti.
- La differenza di energia fra il massimo e l'energia dei reagenti corrisponde all'energia di attivazione per la reazione diretta  $E_a$ .
- La reazione (diretta) avviene solo se l'energia cinetica delle due molecole collidenti è maggiore di  $E_a$ .
- Infatti l'energia totale è data dalla somma di energia potenziale ed energia cinetica ed è costante durante la reazione. Con il progredire della reazione aumentando l'energia potenziale diminuisce l'energia cinetica e solo se questa non è nulla al massimo la barriera sarà superata

La reazione avviene solo se l'energia cinetica delle due molecole collidenti è maggiore di  $E_a$ .



- Se la reazione è esotermica l'energia dei prodotti è minore di quella dei reagenti mentre se la reazione è endotermica essa è maggiore e la differenza di energia corrisponde al  $\Delta H$  di reazione.
- La differenza di energia fra il massimo e l'energia dei prodotti corrisponde all'energia di attivazione per la reazione inversa  $E_a(\text{inversa})$ .
- La reazione inversa avviene solo se l'energia cinetica delle due molecole collidenti è maggiore di  $E_a$  per la reazione inversa.
- Le energie di attivazione per la reazione diretta e inversa sono legate dalla relazione:

$$E_a(\text{reazione diretta}) = E_a(\text{reazione inversa}) + \Delta H$$



$$E_a(\text{reazione diretta}) = E_a(\text{reazione inversa}) + \Delta H$$

# Equazione di Arrhenius

Abbiamo visto che la velocità di una reazione dipende fortemente dalla temperatura ed in genere aumenta con essa. Tale variazione è descritta dalla variazione della **costante cinetica**.

Ad esempio per la reazione



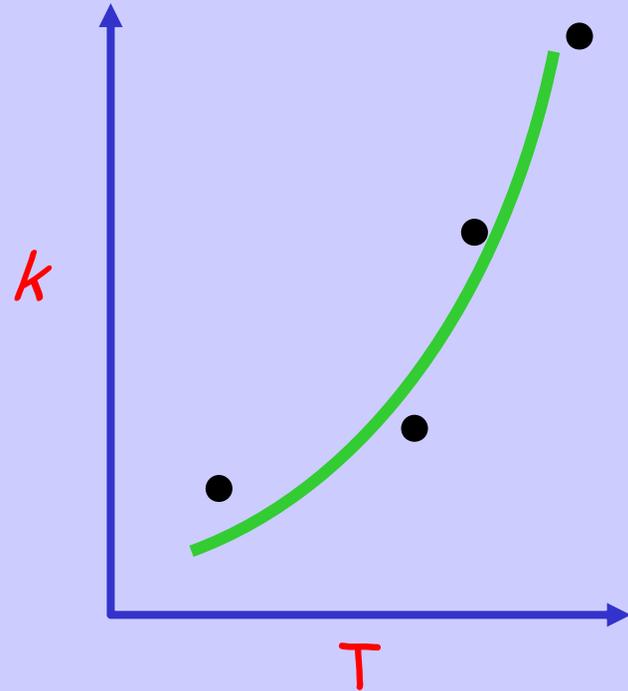
con equazione cinetica:

$$v = k [A]^n [B]^m$$

sarà **k** a variare con la temperatura

L'equazione che descrive la variazione della costante cinetica con la temperatura è nota come **equazione di Arrhenius**

$$k = \underbrace{A}_{p \cdot z} \cdot \underbrace{e^{-E_a/RT}}_f$$



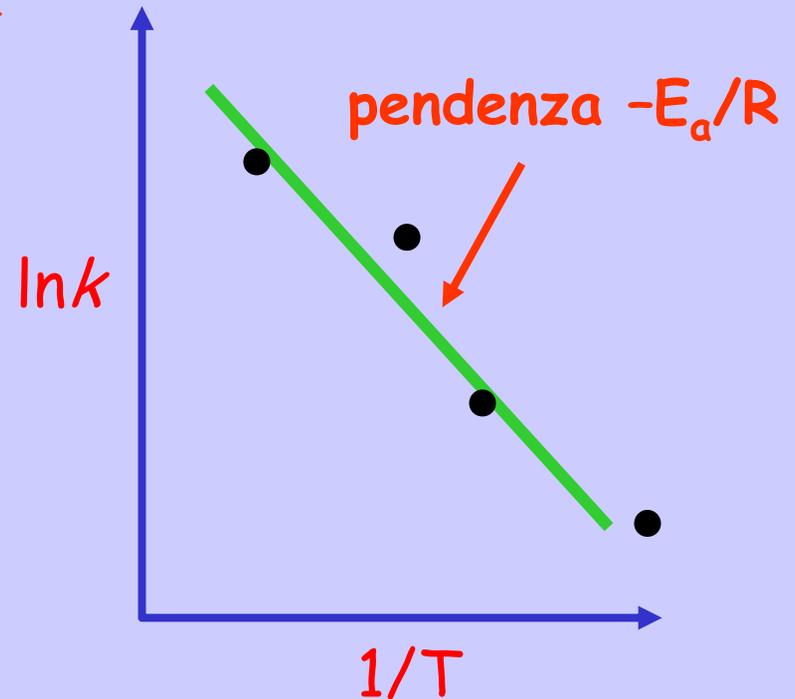
dove **A** è una costante nota come **fattore di frequenza**, in realtà dipende poco dalla temperatura.

In base alla teoria delle collisioni **A** corrisponde a **p·z** (z dipende dalla radice quadrata della temperatura) e il fattore esponenziale a **f**.

L'equazione di Arrhenius è spesso scritta in forma logaritmica, cioè:

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

$$\log k = \log A - \frac{E_a}{2,303 RT}$$



L'equazione precedente è applicata in forma relativa a due diverse temperature  $T_1$  e  $T_2$  alle quali la costante cinetica assume i valori  $k_1$  e  $k_2$ , rispettivamente:

$$\log k_2 = \log A - \frac{E_a}{2,303 RT_2}$$

$$\log k_1 = \log A - \frac{E_a}{2,303 RT_1}$$

Sottraendo membro a membro si ha:

$$\log k_2 - \log k_1 = \log A - \log A - \frac{E_a}{2,303 RT_2} + \frac{E_a}{2,303 RT_1}$$

$$\log \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{2,303 R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

Tale equazione contiene cinque variabili: note quattro di esse si può calcolare la quinta.

Problema: La costante cinetica della reazione



è  $2,7 \times 10^{-4} \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{s})$  a 600 K e  $3,5 \times 10^{-3} \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{s})$  a 650 K.  
Trovare (a) l'energia di attivazione, (b) la costante cinetica a 700 K

$$k_1 = 2,7 \times 10^{-4} \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{s})$$

$$T_1 = 600 \text{ K}$$

$$k_2 = 3,5 \times 10^{-3} \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{s})$$

$$T_2 = 650 \text{ K}$$

$$E_a?$$

$$\log \frac{3,5 \times 10^{-3}}{2,7 \times 10^{-4}} = \frac{E_a}{2,303 \times 8,31 \text{ J}/(\text{K mol})} \left( \frac{1}{600 \text{ K}} - \frac{1}{650 \text{ K}} \right)$$

$$\log 13,0 = \frac{E_a}{19,1 \text{ J/mol}} \times 1,28 \cdot 10^{-4}$$

$$E_a = \frac{\log 13,0 \times 19,1 \text{ J/mol}}{1,28 \cdot 10^{-4}} = 1,66 \cdot 10^5 \text{ J/mol}$$

# 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.

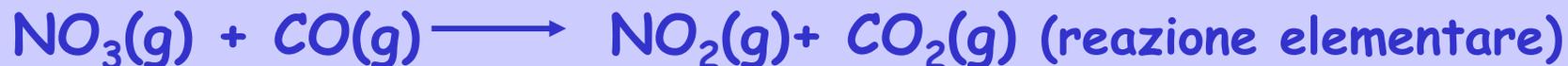
L'insieme delle reazioni elementari che porta alla reazione chimica è detta meccanismo di reazione.

Ad esempio la reazione:



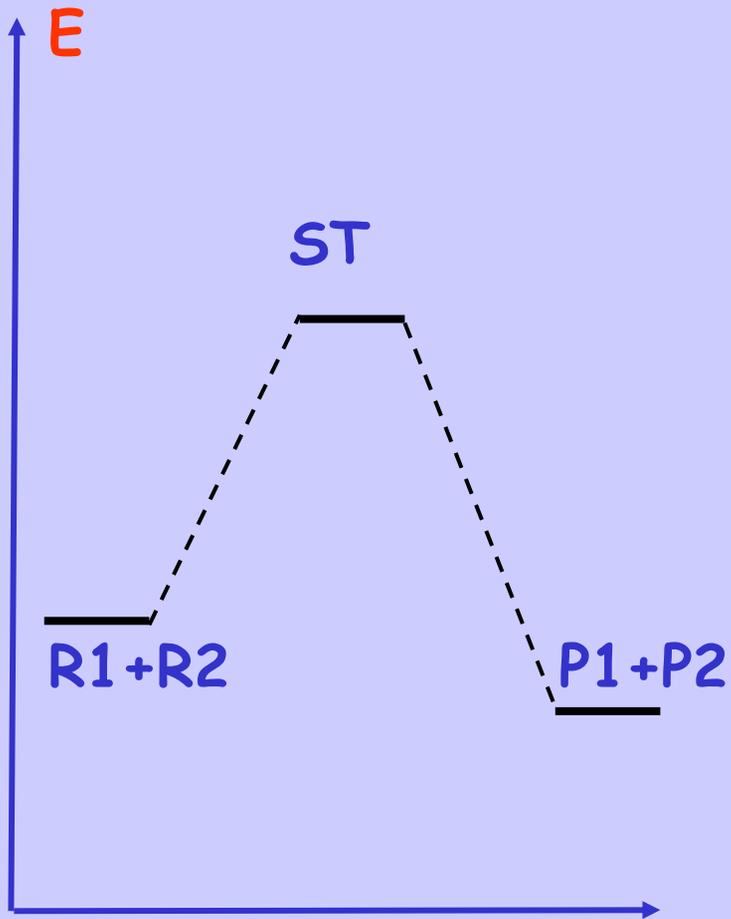
è in realtà il risultato dei due stadi seguenti:



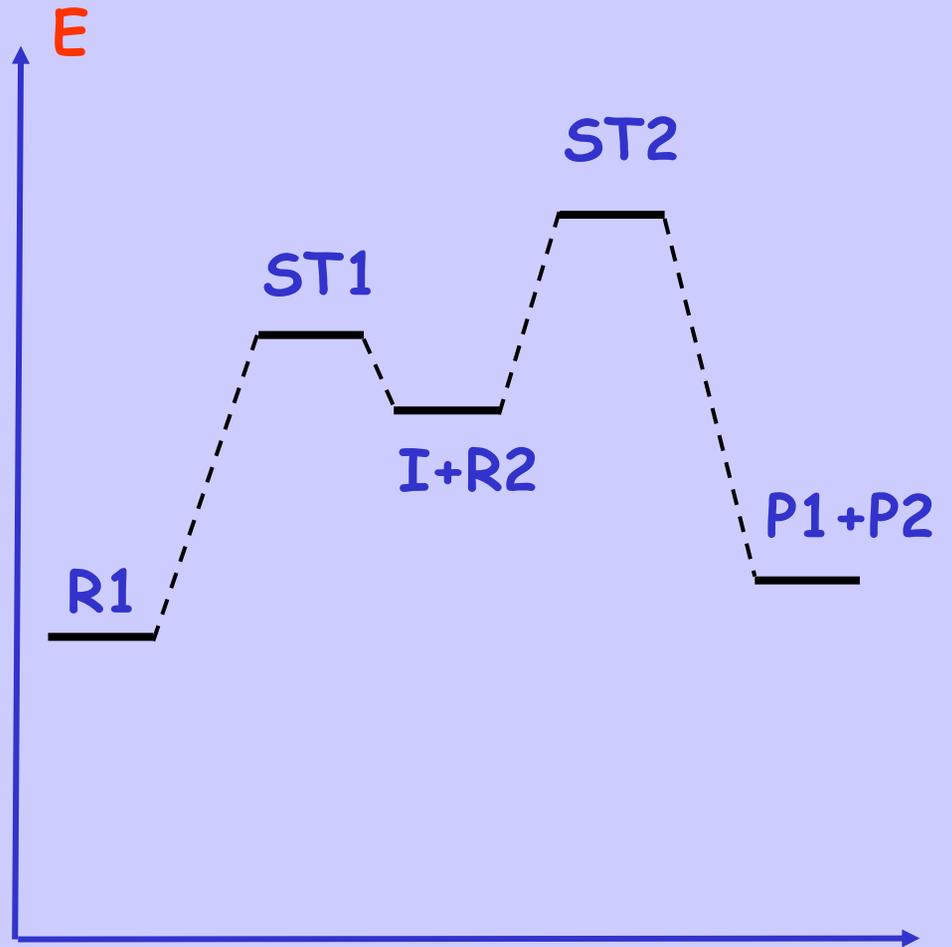


$\text{NO}_3$  è una specie che viene prodotta in uno stadio elementare ma non si ritrova nella reazione complessiva, in quanto viene consumata nello stadio successivo. Specie di questo tipo (prodotte in uno stadio elementare e consumate in uno stadio successivo del meccanismo) vengono dette **intermedi di reazione**. Gli intermedi di reazione possono essere più o meno stabili e non sempre possono essere isolati dalla miscela di reazione. Sono comunque ben diversi dallo stato di transizione: lo stato di transizione la più alta struttura energetica della reazione e esistono solo per un istante, hanno legami parzialmente formati e non si possono isolare, gli intermedi di reazione sono il risultato di una reazione elementare, sono talvolta isolabili e hanno legami completamente formati.

## Una reazione elementare



## Due reazioni elementari



# Molecolarità ed equazione cinetica

Per una reazione elementare chiamiamo **molecolarità** il numero di molecole di reagenti coinvolte.

Così una reazione monomolecolare è una reazione elementare in cui è coinvolta una sola molecola senza alcun urto. Esempio:



$O_3^*$  è una specie ad alta energia. In genere l'ozono ha energie basse e non si dissocia spontaneamente, ma, per esempio, per assorbimento di un fotone acquista energia e si dissocia.

Una reazione bimolecolare è una reazione elementare in cui sono coinvolte due molecole che collidono fra loro. Esempio:



Le reazioni bimolecolari sono di gran lunga le più comuni.

Raramente si possono avere reazioni termolecolari in cui tre molecole collidono contemporaneamente. Esempio:



Reazioni di molecolarità superiore non sono note data la bassissima probabilità di un urto contemporaneo tra quattro e più molecole.

Nel caso di reazioni elementari l'ordine complessivo di reazione deve coincidere con la molecolarità.



$$v = k [A]$$



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



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

per cui l'equazione cinetica è immediatamente prevedibile

Per una reazione non elementare l'equazione cinetica è determinabile solo sperimentalmente ed è il risultato complessivo dei vari stadi.

# 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:

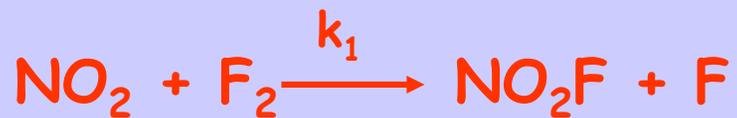


La somma dei due stadi deve essere uguale alla reazione complessiva.

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.

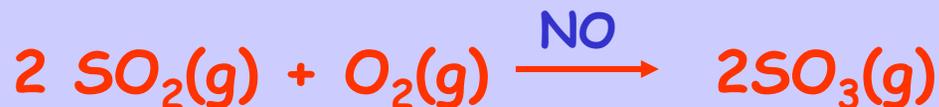
Lo stadio determinante la velocità complessiva di una reazione è quindi lo stadio più lento del meccanismo di reazione.

# 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  $\text{SO}_2$  ed  $\text{O}_2$  per dare  $\text{SO}_3$  che è catalizzata da NO:



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

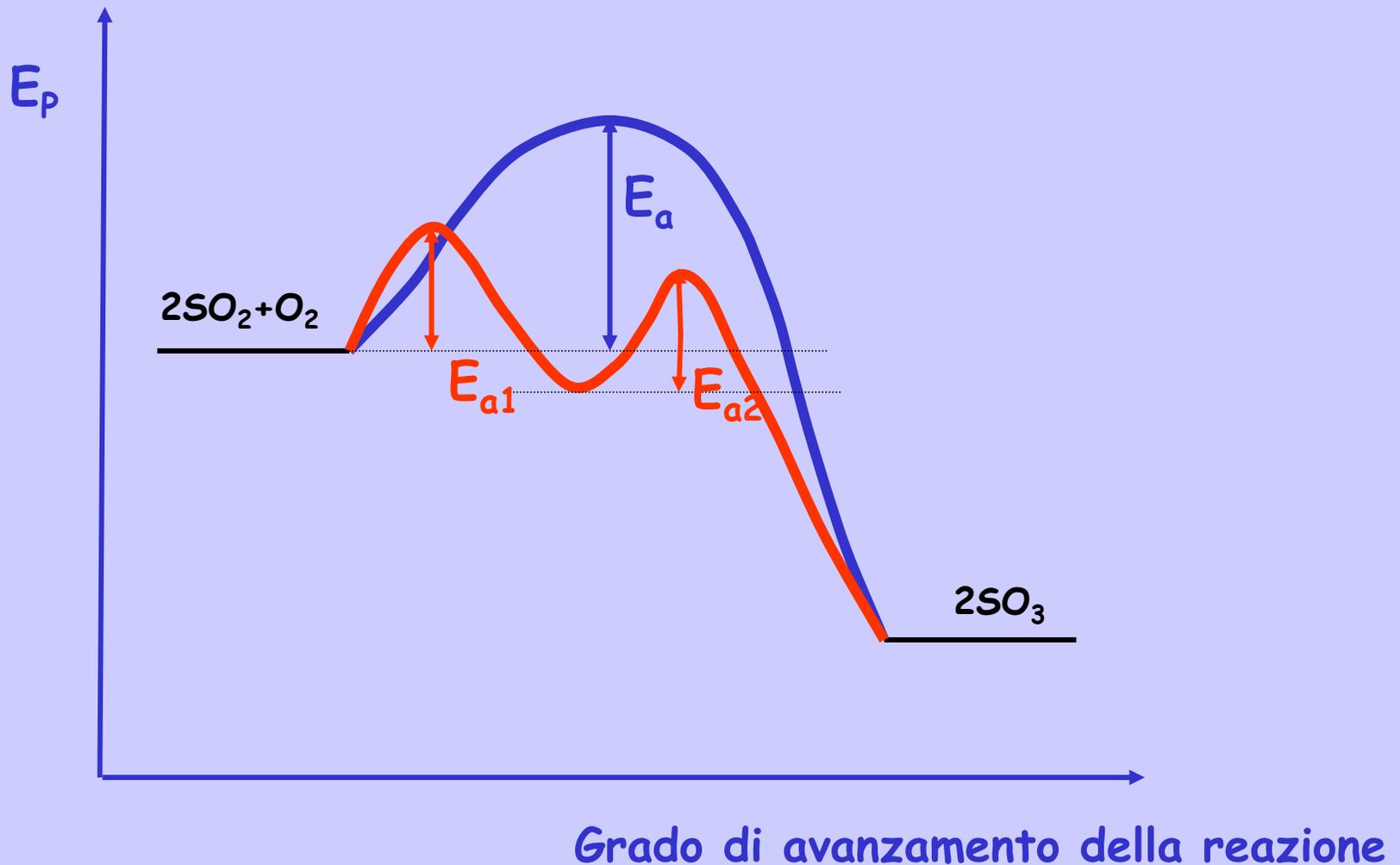


Questo accade perché in presenza di NO la reazione avviene con il seguente meccanismo:



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.



# In generale:

*un catalizzatore non prende parte alla reazione, ma cambia l'energia dello stato di transizione.*



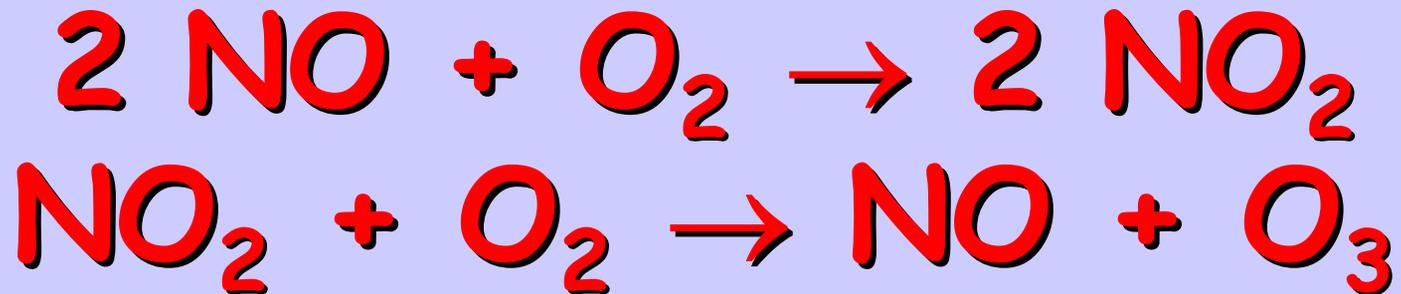
# INQUINAMENTO DA GAS DI SCARICO NEI PROCESSI DI COMBUSTIONE (centrali termiche, motori a combustione, etc.)

*La combustione di idrocarburi  
produce:  $H_2O$  e  $CO_2$*

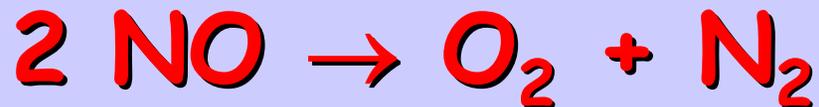
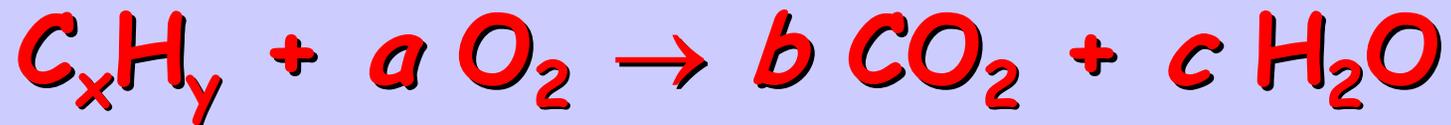
*Ma in condizioni estreme di  
temperatura e pressione (come  
nei motori) produce anche:*

- composti organici volatili
- ossido di carbonio,  $CO$
- ossidi d'azoto,  $NO_x$

Gli ossidi d'azoto (principalmente NO e NO<sub>2</sub>) sono composti instabili che si decompongono lentamente e possono reagire con l'ossigeno dell'aria:

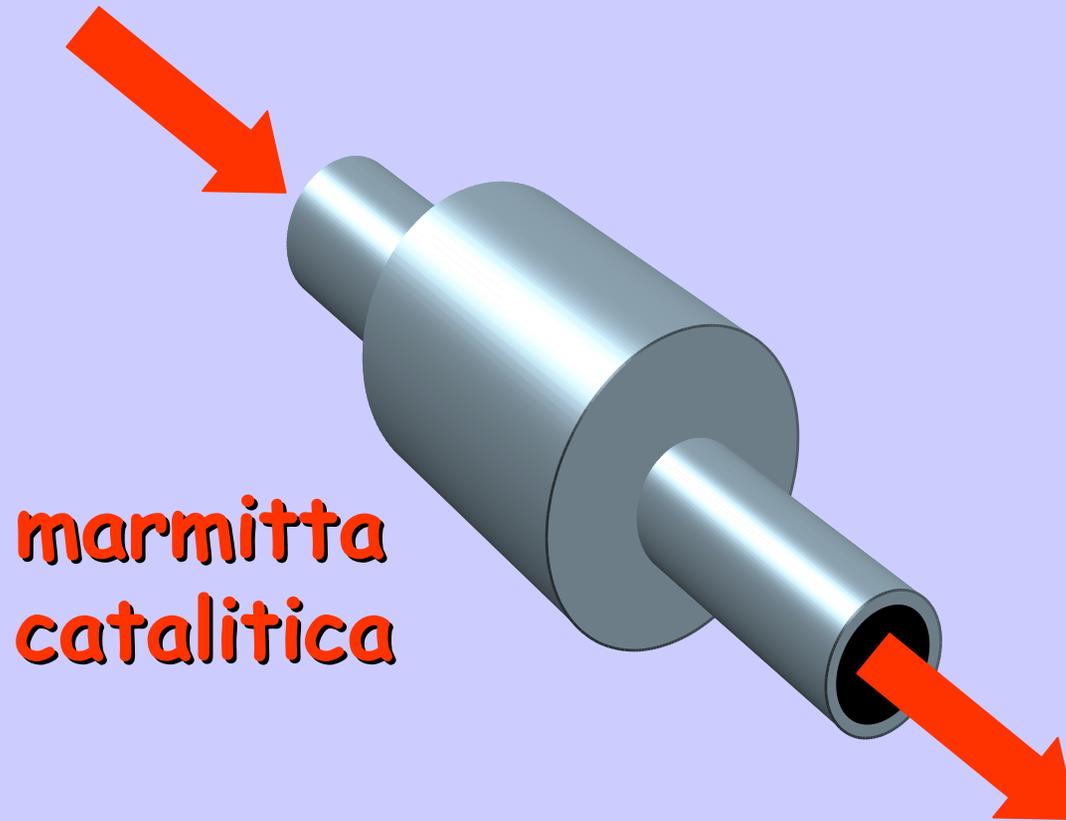


Reazioni per distruggere questi gas di scarico inquinanti:



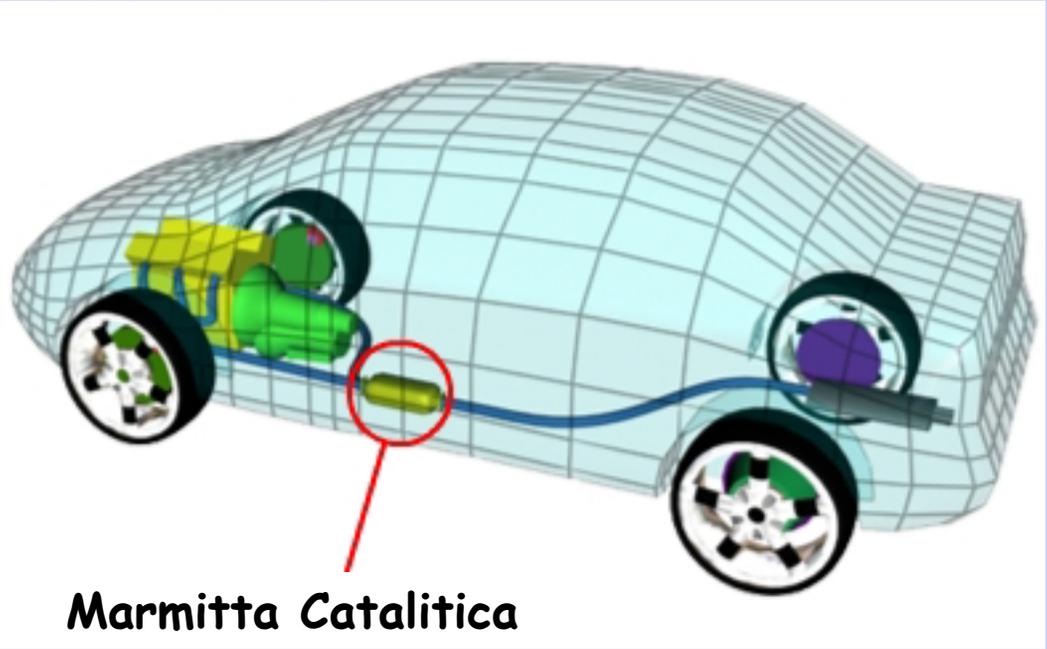
Sono reazioni spontanee, ma molto lente.  
Per renderle veloci occorre un catalizzatore.

*composti organici volatili,  
ossidi d'azoto,  
CO*



**marmitta  
catalitica**

*H<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>*

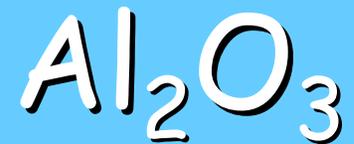
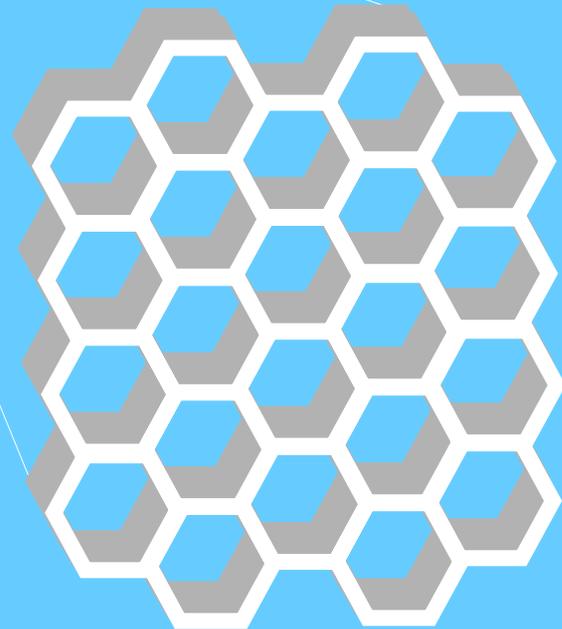




Platino (ottimo catalizzatore per le ossidazioni)

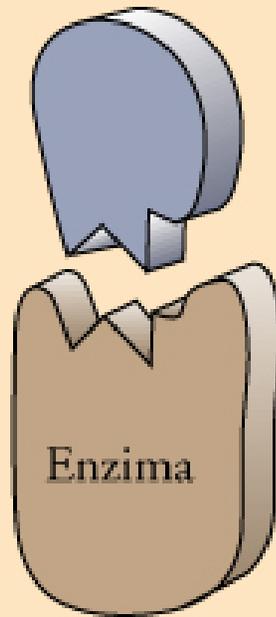
Rodio (ottimo catalizzatore per le riduzioni)

Attenzione! Alcuni metalli (come il Piombo) possono "avvelenare" il catalizzatore.



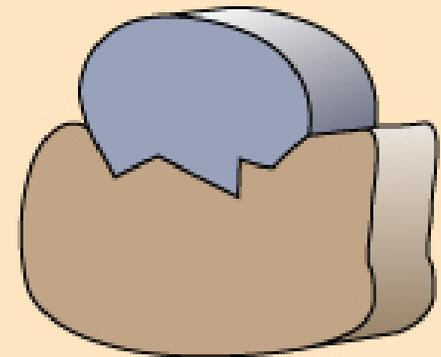
# Gli enzimi: catalizzatori biologici

Molecola  
di substrato  
nella  
conformazione  
normale



Enzima nella  
conformazione  
normale

Trasformazione  
conformazionale



Adattamento  
indotto dell'enzima  
al substrato deformato