

Corso di CHIMICA

Lezione 18

Cinetica chimica

info: claudio.gerbaldi@polito.it

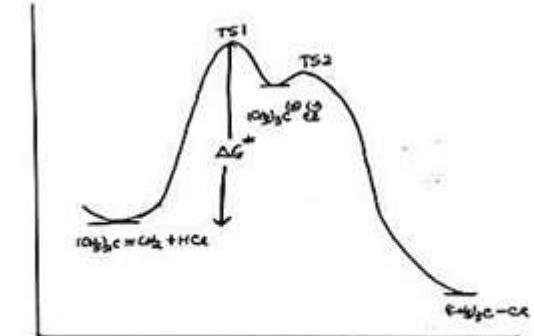
What does this look like to you?



If it looks like a plain hat, you're an adult



If it looks like an elephant being eaten by a
boa constrictor, you're still a child at heart



If it looks like a free-energy
reaction diagram, you're in organic
chemistry and your life is over.

Le Petit Prince





Sommario della lezione

Chiunque ha esperienza di sostanze che, messe in contatto, reagiscono tra loro fino ad esaurimento, così come di sostanze che non reagiscono affatto tra loro. Ci sono poi casi, meno comuni, in cui le sostanze reagiscono e si trasformano solo parzialmente. Ancora, ci sono reazioni chimiche rapidissime (e.g., le esplosioni) o lentissime (e.g., un chiodo di ferro che arrugginisce).

Capire *come procede nel tempo una reazione chimica* ha grande importanza concettuale e pratica. Questa lezione ha lo scopo di mettere un po' d'ordine in questa materia ed è diviso nelle seguenti parti principali:

- 1. VELOCITA' DI REAZIONE**
- 2. LEGGE CINETICA E ORDINE DI REAZIONE**
- 3. EFFETTO DI T SULLA VELOCITA' DI REAZIONE: LEGGE DI ARRHENIUS**
- 4. TEORIA DELLE COLLISIONI, URTI EFFICACI e NON**
- 5. IL COMPLESSO ATTIVATO E L'ENERGIA DI ATTIVAZIONE**
- 6. CATALISI E CATALIZZATORI - ENZIMI**



La cinetica chimica

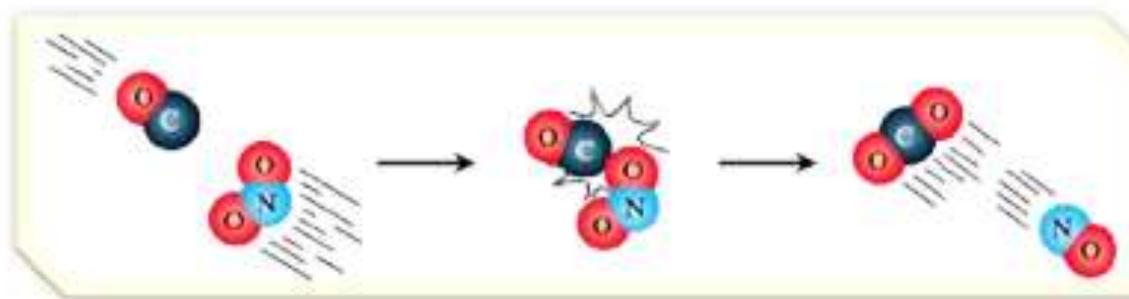
La **termodinamica**

si occupa della stabilità relativa tra reagenti e prodotti

in una reazione chimica, permette di valutare se una reazione è spontanea o meno e di considerare le variazioni entalpiche ed entropiche durante una trasformazione chimica.

Tuttavia, ci possono essere delle reazioni che dal punto di vista termodinamico sono spontanee ($\Delta G < 0$), ma che avvengono molto lentamente. Quindi, **bisogna anche considerare la VELOCITA' di reazione**.

La **cinetica chimica** si occupa proprio dello studio della velocità con cui avviene una reazione chimica e della dipendenza di questa da vari fattori; considera non solo lo stato iniziale e finale (reagenti e prodotti), ma anche gli stadi intermedi (intermedi di reazione).



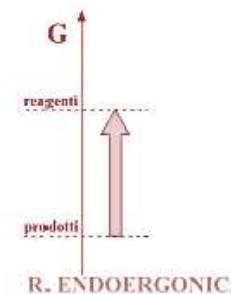
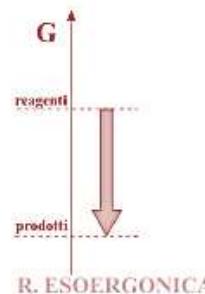
Oltre che della dipendenza della velocità di reazione da fattori sperimentali, **la cinetica si occupa anche di esaminare la sequenza dei processi chimici o fisici attraverso cui ha luogo la conversione tra reagenti e prodotti**. In questa maniera lo studio della velocità di reazione mira ad ottenere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

La cinetica chimica

L'importanza della cinetica chimica è notevole: essa infatti è alla base di ogni progettazione e ottimizzazione di processi industriali.

ogni trasformazione chimica va osservata da due angolature

1) termodinamico



la reazione è possibile o meno ?

2) cinetico



la reazione è lenta o veloce ?

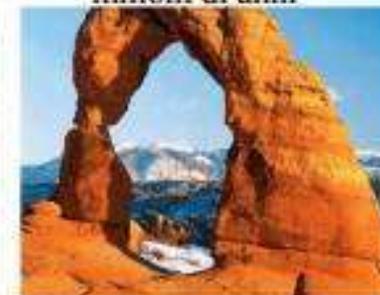
veloci



anni



milioni di anni



Per essere utili, le reazioni chimiche devono avvenire in tempi umanamente fruibili...

Velocità di alcune reazioni chimiche

Il disastro dello Zeppelin LZ 129 Hindenburg

fonte: Wiki



Il **6 maggio 1937** alle ore **19:25** l'Hindenburg prende fuoco e viene **completamente distrutto**, nel giro di **circa mezzo minuto**, mentre cerca di attraccare al pilone di ormeggio della Stazione Aeronavale di Lakehurst nel New Jersey.

Perché si distrusse così rapidamente?

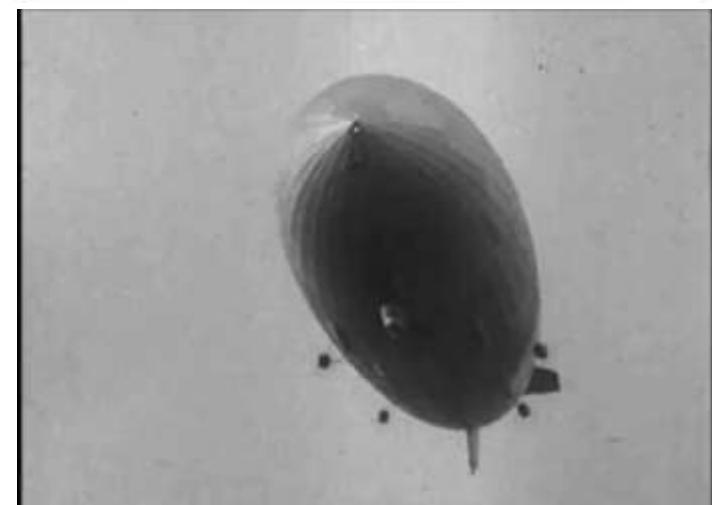
H₂ è altamente



137 kcal

Struttura innovativa, interamente in alluminio: **245 m di lunghezza** (24 m < *Titanic*) e **46,8 m di diametro**, conteneva **211.890 m³ di gas** divisi in 16 scomparti, ed era spinto da quattro motori da 1200 CV (890 kW), che gli consentivano una v_{max} di **135 km/h**. Poteva portare 72 passeggeri ed aveva un equipaggio di 61 uomini.

Costruito dalla *Luftschiffbau Zeppelin GmbH* nel 1935, fece il suo primo volo nel marzo del 1936 e completò una doppia traversata atlantica nel tempo record di 5 giorni, 19 ore e 51 minuti, nel luglio dello stesso anno.

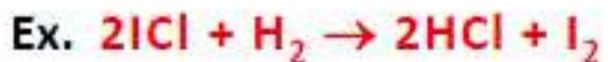


La velocità di reazione

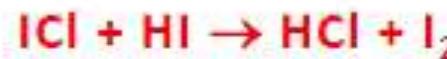
La **cinetica chimica** si occupa dello studio della velocità di una reazione e considera non solo lo stadio iniziale e finale (R e P), ma anche gli stadi intermedi della reazione.

Affinché una reazione avvenga è necessario che i reagenti si urtino. Un urto tra 2 particelle è probabile, mentre uno tra 3 o più particelle molto meno. Quindi le reazioni in cui compaiono più di 3 reagenti devono potersi scomporre in una sequenza di stadi elementari, in cui al massimo sono coinvolte 3 particelle.

Infatti, dobbiamo pensare alla **formazione di prodotti intermedi che hanno vita molto breve e si trasformano immediatamente in altri prodotti**.



Si può scomporre in due stadi che coinvolgono urti bimolecolari



Quindi una **reazione può essere vista come la somma di stadi**. Ogni stadio avrà una certa **velocità: lo stadio lento determina la velocità di reazione globale (rate determining step)**.

Quindi, la **reazione iniziale può essere vista come la somma dei due stadi**.

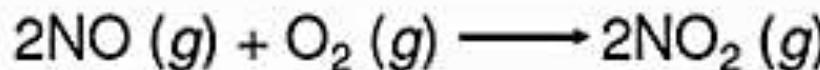
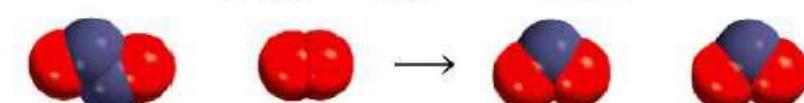
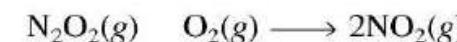
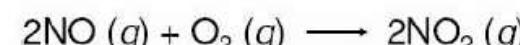


I meccanismi di reazione

Il processo globale di una reazione chimica può essere rappresentata a livello molecolare da una serie di stadi elementari o reazioni elementari.

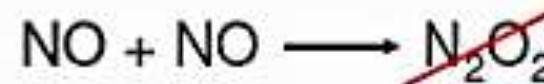
La sequenza degli stadi elementari che porta alla formazione dei prodotti è il **meccanismo di reazione**.

Uno degli obiettivi principali della cinetica chimica è la comprensione dei passaggi attraverso i quali avviene una reazione (**meccanismo di reazione**).

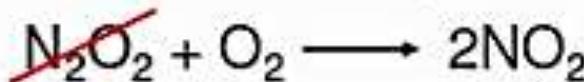


Durante la reazione non si osserva N_2O_2 !

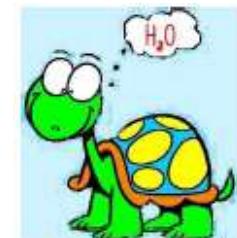
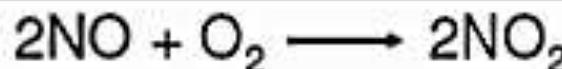
Stadio elementare:



+ Stadio elementare:

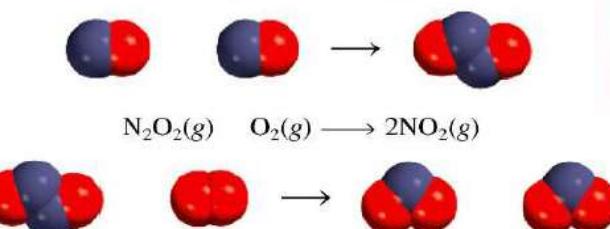
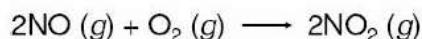


Reazione globale:



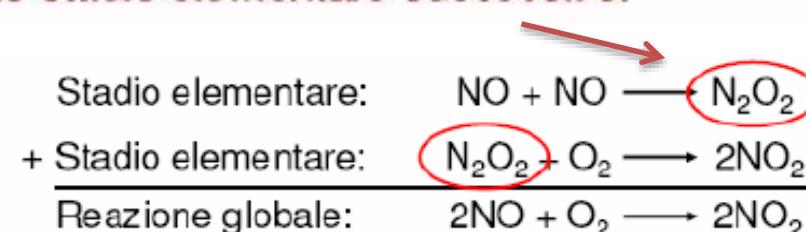
Stadio lento determina la velocità di reazione !!!

I meccanismi di reazione



Gli **intermedi** sono specie che appaiono in un meccanismo di reazione ma non nella reazione globale bilanciata.

Un **intermedio** è sempre formato in uno stadio iniziale e consumato in uno stadio elementare successivo.



La **molecolarità di una reazione** è il numero di molecole reagenti in uno stadio elementare.

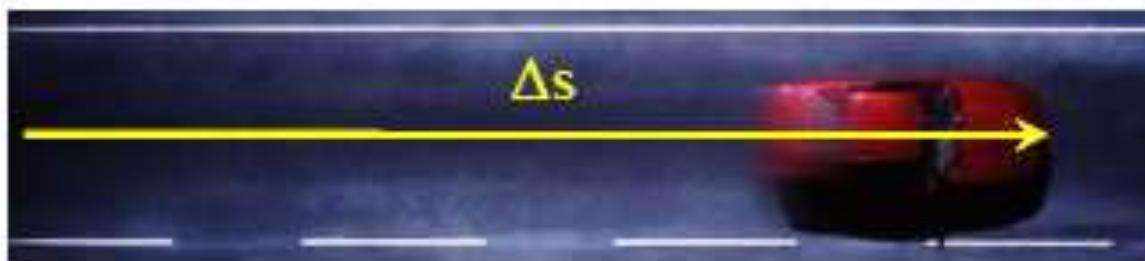
- **Reazione unimolecolare** – stadio elementare con 1 molecola
- **Reazione bimolecolare** – stadio elementare con 2 molecole
- **Reazione termolecolare** – stadio elementare con 3 molecole

Tabella 15.6 Leggi cinematiche per stadi elementari generali

Stadio elementare	Molecolarità	Legge di velocità
$\text{A} \rightarrow \text{prodotto}$	Unimolecolare	velocità = $k[\text{A}]$
$2\text{A} \rightarrow \text{prodotto}$	Bimolecolare	velocità = $k[\text{A}]^2$
$\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{prodotto}$	Bimolecolare	velocità = $k[\text{A}][\text{B}]$
$2\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{prodotto}$	Trimolecolare	velocità = $k[\text{A}]^2[\text{B}]$

La velocità di reazione

Il concetto di velocità si incontra in molti contesti anche non chimici



Δt

$$\text{velocità} = \frac{\text{spazio percorso}}{\text{tempo impiegato}} = \frac{\Delta s}{\Delta t}$$

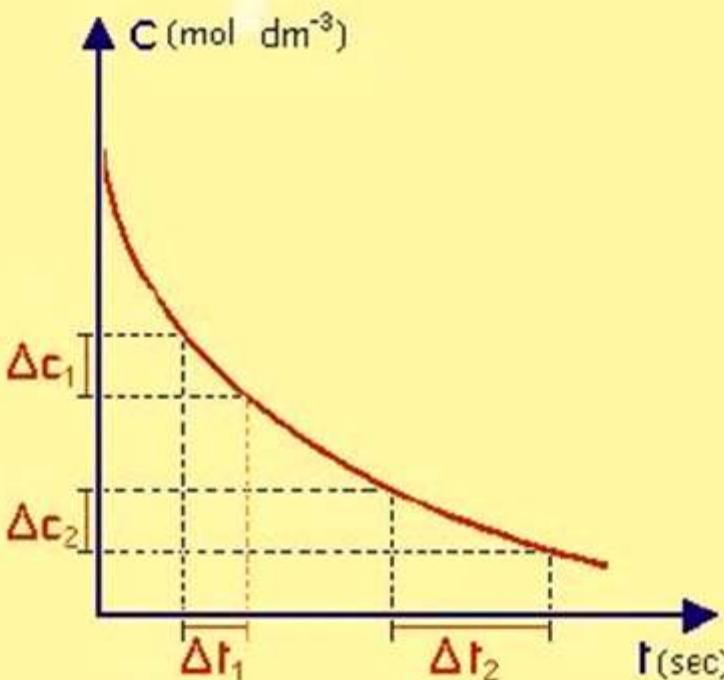
La velocità di una reazione si definisce in modo analogo: essa corrisponde alla variazione di concentrazione di una specie chimica nell'unità di tempo

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

La velocità di un processo è definita come la variazione di una determinata quantità in uno specifico periodo di tempo; nelle reazioni chimiche la quantità che cambia nel tempo è, ovviamente, la concentrazione delle specie coinvolte.

La velocità di reazione

Consideriamo un qualsiasi processo chimico di trasformazione di reagenti in prodotti:



- La concentrazione C di un reagente diminuisce nel tempo con andamento asintotico verso un valore limite.
- Al procedere della reazione, il ΔC diminuisce progressivamente, tendendo a zero, a parità di intervallo di tempo Δt considerato.
- Al procedere della reazione, per avere la stessa variazione di concentrazione ΔC , occorrono tempi sempre più lunghi.



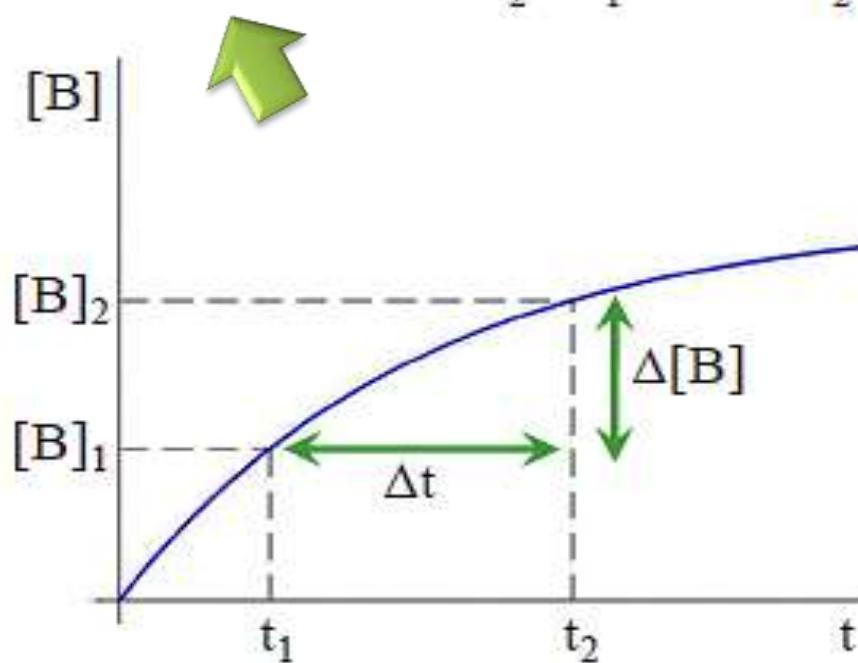
La velocità di reazione

Data la reazione: $A \xrightarrow{k} B$

la **velocità** di una reazione indica come cambia la **concentrazione** dei reagenti o dei prodotti nel **tempo**.

velocità
media

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

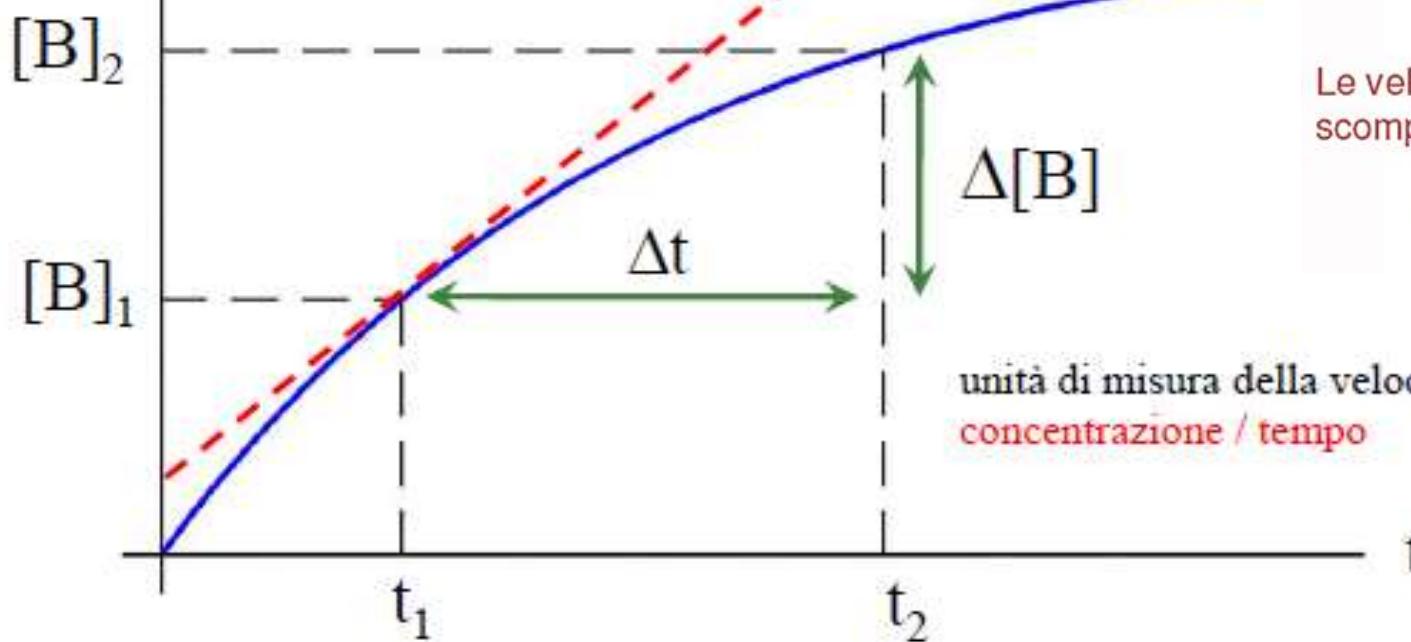
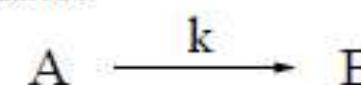


La velocità di reazione

[B]

È possibile definire la **velocità istantanea** come la derivata rispetto al tempo della concentrazione di B (o A). Questa è la **tangente** alla curva nel punto considerato.

$$v = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\Delta [B]}{\Delta t} = \frac{d[B]}{dt}$$



Le velocità di formazione o di scomparsa sono espresse in

$\text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1}$

unità di misura della velocità:
concentrazione / tempo

La velocità di reazione: come variano le concentrazioni



Vediamo come variano le concentrazioni di reagenti e prodotti durante la reazione.

La velocità di reazione è un parametro intrinsecamente positivo, poiché misura la rapidità con cui un sistema reagente evolve dalle condizioni iniziali a quelle di equilibrio. Per determinarla, basta conoscere come varia la concentrazione di uno dei reagenti o uno dei prodotti.

$$v = -\Delta[A]/a\Delta t = -\Delta[B]/b\Delta t = \Delta[C]/c\Delta t = \Delta[D]/d\Delta t$$

$$v = -\Delta[A]/a\Delta t = -\Delta[B]/b\Delta t = \Delta[C]/c\Delta t = \Delta[D]/d\Delta t$$

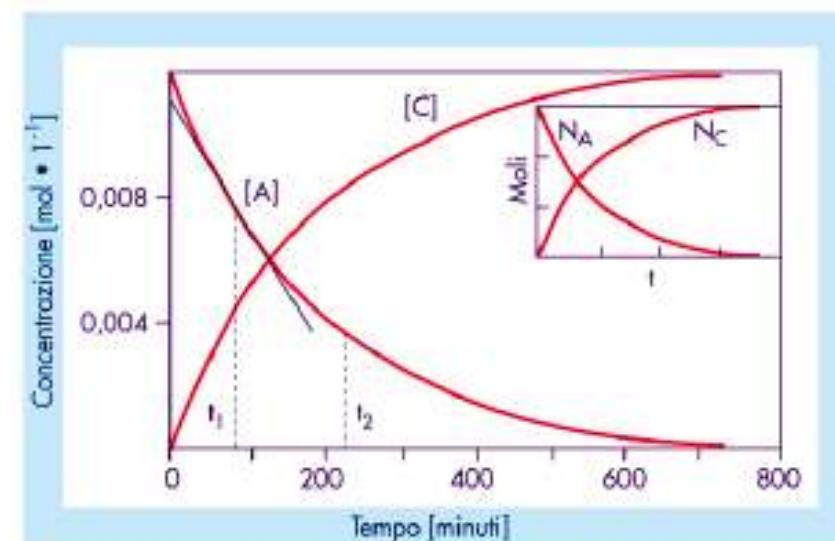
Questa è la velocità media nell'intervallo di tempo Δt , mentre la velocità istantanea è data dalla derivata rispetto al tempo dt (restringo l'intervallo di tempo fino a renderlo infinitesimale; pendenza della retta tangente alla curva):

$$v = -d[A]/adt = -d[B]/bdt = d[C]/cdt = d[D]/ddt$$

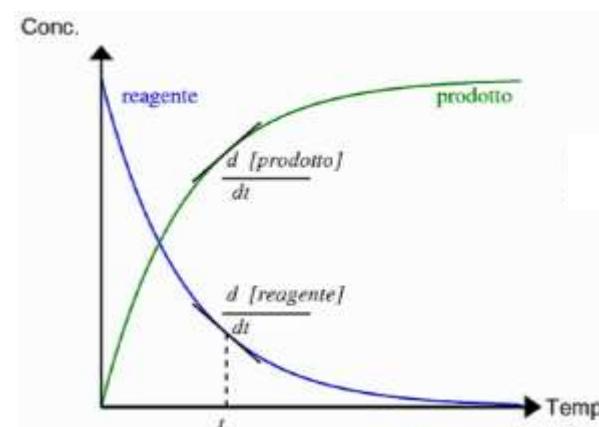
$t = 0$ velocità iniziale

Figura. 14.1

Illustrazione della variazione delle concentrazioni o del numero di moli (vedi inserto) di A e di C nel tempo per la reazione generica: $A + B \longrightarrow C + D$.



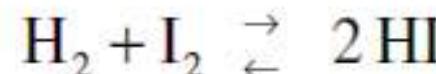
POLITECNICO DI TORINO
Fondazione Scuola di
Formazione di Chimica, II Ed.
2008/09





La velocità di reazione

In generale le velocità di comparsa dei reagenti o dei prodotti sono diverse tra loro; ad esempio nella reazione:



per ogni mole di idrogeno che scompare si formano 2 moli di HI.

$$\frac{d[\text{HI}]}{dt} = -2 \frac{d[\text{H}_2]}{dt} = -2 \frac{d[\text{I}_2]}{dt}$$

Il valore della velocità dipende quindi da quale componente della reazione si considera.

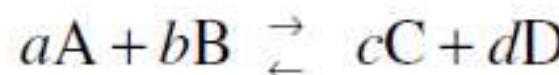
Serve una definizione non ambigua della **velocità di reazione** che sia indipendente dal componente di riferimento.





Definizione di velocità di reazione

Per una reazione generica, di stechiometria



si definisce la **velocità di reazione** v :

$$v = -\underbrace{\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt}}_{\text{Reagenti}} = -\underbrace{\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt}}_{\text{Reagenti}} = \underbrace{\frac{1}{c} \frac{d[C]}{dt}}_{\text{Prodotti}} = \underbrace{\frac{1}{d} \frac{d[D]}{dt}}_{\text{Prodotti}}$$

Reagenti → segno **negativo**
derivata negativa

Prodotti → segno **positivo**
derivata positiva

Per la reazione: $H_2 + I_2 \xrightleftharpoons[]{} 2 HI$

$$v = -\frac{d[H_2]}{dt} = -\frac{d[I_2]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d[HI]}{dt}$$



La velocità di reazione: esempio pratico

Per introdurre il concetto di velocità di reazione, consideriamo la **decomposizione del biossido d'azoto (inquinante atmosferico)**:



Supponiamo di iniziare l'esperimento con un recipiente contenente biossido d'azoto a 300 °C e di misurare le concentrazioni dei 3 componenti mentre NO₂ si decomponete: i risultati sono riassunti nelle Tabelle sottostanti e riportati nel grafico a destra.

TABLE 12.1 Concentrations of Reactant and Products as a Function of Time for the Reaction $2\text{NO}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{NO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$ (at 300°C)

Time (±1 s)	Concentration (mol/L)		
	NO ₂	NO	O ₂
0	0.0100	0	0
50	0.0079	0.0021	0.0011
100	0.0065	0.0035	0.0018
150	0.0055	0.0045	0.0023
200	0.0048	0.0052	0.0026
250	0.0043	0.0057	0.0029
300	0.0038	0.0062	0.0031
350	0.0034	0.0066	0.0033
400	0.0031	0.0069	0.0035

v non è costante, diminuisce col tempo !

TABLE 12.2 Average Rate (in mol/L · s) of Decomposition of Nitrogen Dioxide as a Function of Time*

$\frac{\Delta[\text{NO}_2]}{\Delta t}$	Time Period (s)
4.2×10^{-5}	0 → 50
2.8×10^{-5}	50 → 100
2.0×10^{-5}	100 → 150
1.4×10^{-5}	150 → 200
1.0×10^{-5}	200 → 250

*Note that the rate decreases with time.

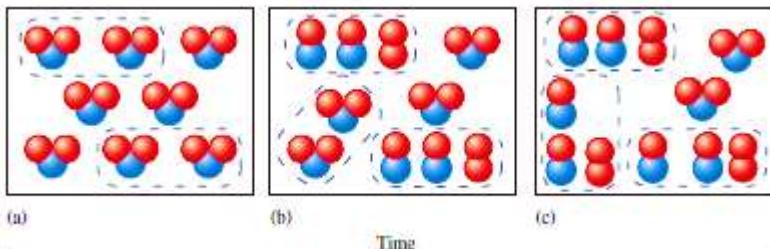
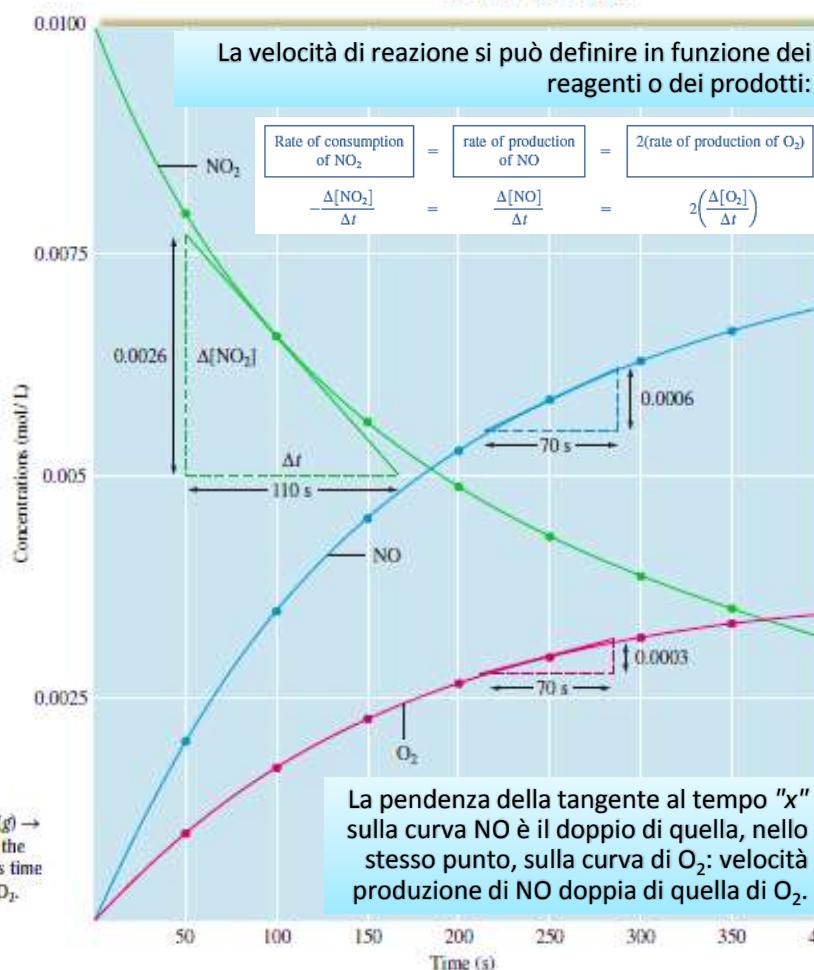


FIGURE 12.1

Starting with a flask of nitrogen dioxide at 300°C, the concentrations of nitrogen dioxide, nitric oxide, and oxygen are plotted versus time.



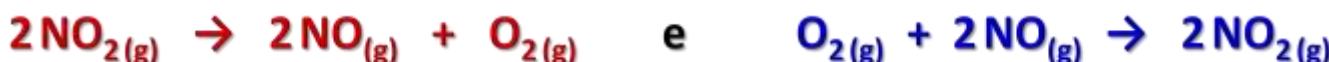


La legge cinetica: introduzione

Abbiamo imparato che **le reazioni chimiche sono reversibili**.

Nella discussione sulla decomposizione del biossido d'azoto, dobbiamo considerare che può avvenire anche la reazione inversa:

reazione diretta



reazione inversa



Cioè, col procedere della reazione, i prodotti O₂ e NO accumulati possono reagire per formare di nuovo NO₂.

In pratica, se pongo NO₂ gassoso in un recipiente vuoto, all'inizio la reazione dominante è quella diretta e Δ[NO₂] dipende solo dalla reazione diretta. Tuttavia, quando si accumula sufficiente prodotto da rendere importante anche la reazione inversa, Δ[NO₂] dipenderà dalla *differenza tra le velocità della reazione diretta e inversa*.

Per evitare questa complicazione, si scelgono condizioni di reazione tali da rendere trascurabile il contributo della reazione inversa, ovvero si studia la reazione immediatamente dopo che i reagenti vengono mescolati, prima cioè che i prodotti abbiano avuto tempo sufficiente per formarsi in quantità apprezzabile.

D'ora in poi verranno esaminate solo velocità di reazione in queste condizioni; quindi, condizioni in cui la reazione inversa sia trascurabile: **la velocità di reazione dipenderà solo dalle concentrazioni dei reagenti**.

Per la decomposizione del biossido d'azoto si può scrivere:

$$\text{velocità} = -\Delta[\text{NO}_2]/\Delta t = k[\text{NO}_2]^n$$

Che ci dice esattamente in che modo la velocità dipende dalla concentrazione del reagente NO₂. Il valore di k dipende da come la velocità è definita, ovvero da quale reagente o prodotto sceglieremo per definire la velocità.



La legge cinetica

La costante di velocità "k" e l'ordine di reazione "n" devono essere determinati sperimentalmente. "n" può essere positivo, negativo, intero o frazionario.

Sperimentalmente si trova che **la velocità di una reazione chimica dipende dalla concentrazione dei reagenti**. La **legge cinetica** è l'espressione che lega la velocità di reazione alla concentrazione molare di uno o più reagenti, elevata ad un esponente che spesso non coincide con il coefficiente stechiometrico della reazione globale, poiché dipende da uno degli stadi intermedi.



Si può scrivere la **legge cinetica**:

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

prodotto delle concentrazioni dei reagenti elevate ad opportuni **coefficienti** (i.e. m, n ..., in genere diversi dai coefficienti stechiometrici) moltiplicati per una costante (k). Questi coefficienti sono in genere (ma non sempre) numeri interi e vanno determinati sperimentalmente.

>0 sempre !

k = costante di velocità specifica (velocità iniziale al $t = 0$ quando i reagenti hanno concentrazione unitaria $[A]=[B] = 1$). Le unità di misura in cui viene espressa dipendono dall'ordine globale di reazione.

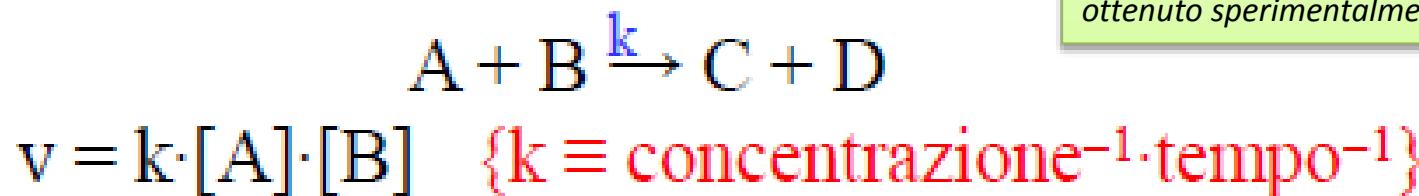
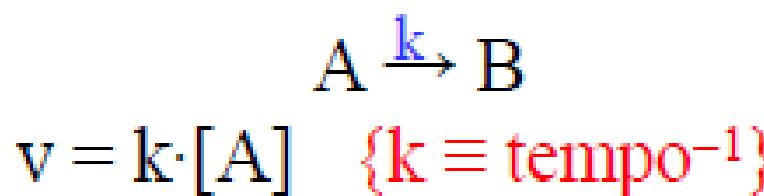
m e n = coefficienti non necessariamente uguali ad a e b, sono in genere numeri interi.



La costante di velocità specifica k

La **costante di velocità specifica k** è la costante di proporzionalità che mette in relazione velocità e concentrazione ad una data temperatura. È un parametro importante perché, una volta noto, permette di calcolare la velocità di reazione a qualunque valore di concentrazione.

La unità di misura della **costante di velocità specifica** deve essere consistente con quelle degli altri termini contenuti nell'equazione cinetica.



Nota bene: 1) le concentrazioni dei prodotti non compaiono nella legge cinetica perché la velocità di reazione viene studiata in condizioni in cui la reazione inversa non contribuisce a determinare la velocità complessiva della reazione; 2) il valore dell'esponente "n", ordine di reazione, non può essere ottenuto dalla reazione chimica bilanciata ("n" può non coincidere con i coefficienti stechiometrici !), ma può essere solo ottenuto sperimentalmente.





Ordine di reazione

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

Se, per esempio, la legge cinetica è data da:

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

L'ordine di reazione complessivo è: 3
l'ordine di reazione rispetto ad A è: 2
l'ordine di reazione rispetto a B è: 1

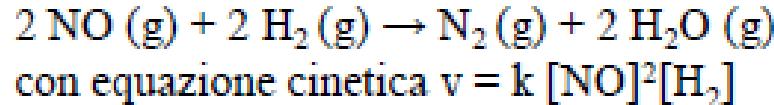
Si dice anche:
legge del terzo ordine complessivo,
del secondo ordine in A,
del primo ordine in B

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

Ad esempio la generica reazione: $a A + b B \rightarrow c C + d D$
che ha equazione cinetica:

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

è di ordine **m** rispetto al **reagente A** e di ordine **n** rispetto al **reagente B** e di ordine **m+n** complessivo. Esempio, la reazione:



è del **secondo ordine rispetto a NO**, **primo ordine rispetto a H₂** e del **terzo ordine complessivo**. Se un reagente non compare nell'equazione cinetica per una data reazione questa è di ordine zero rispetto a tale reagente.



Determinazione sperimentale della legge cinetica

Si determinano le velocità istantanee iniziali mantenendo costanti le concentrazioni di tutti i reagenti tranne uno.

METODO DELLE VELOCITA' INIZIALI

Nell'esempio riportato di fianco, prima si mantiene costante [NO] e si vari [H₂] e si misura la velocità con cui varia la pressione nel reattore.

Poi si mantiene costante [H₂] e si varia [NO] e si misura di nuovo la velocità con cui varia la pressione.

E così via nel caso di più reagenti.

I risultati sono poi confrontati per vedere in che modo la v_{iniz} dipenda dalle concentrazioni.

Oppure, si valuta il cambiamento di colore di una soluzione al diminuire/aumentare di uno dei reagenti/prodotti.

Risultati di alcune prove sperimentali che si riferiscono alla reazione:

	[NO] (mol · l ⁻¹)	[H ₂] (mol · l ⁻¹)	v ₀ (mol · min ⁻¹)
1	6,00 · 10 ⁻³	1,00 · 10 ⁻³	20
2	6,00 · 10 ⁻³	2,00 · 10 ⁻³	40
3	6,00 · 10 ⁻³	3,00 · 10 ⁻³	60
4	1,00 · 10 ⁻³	6,00 · 10 ⁻³	3
5	2,00 · 10 ⁻³	6,00 · 10 ⁻³	12
6	3,00 · 10 ⁻³	6,00 · 10 ⁻³	27

sazione omogenea in cui tutti i prodotti ed i reagenti sono in fase gassosa:



Poiché da 4 mol di gas se ne formano 3, nel corso della reazione la pressione gasseca diminuisce: dalla rapidità con cui essa diminuisce possiamo studiare la velocità della reazione. In Tabella 14.1 sono riportati i risultati di alcune prove sperimentali condotte a 800°C cambiando le concentrazioni iniziali dei reagenti: nelle prime due colonne abbiamo la concentrazione molare dei reagenti all'inizio della reazione, nella terza la velocità iniziale di variazione della pressione (in torr · min⁻¹).

Nelle prime tre esperienze la concentrazione iniziale di NO viene mantenuta costante, mentre viene variata quella di H₂. Osservando i dati in tabella si nota che, aumentando di 2 o 3 volte la concentrazione iniziale di H₂, la velocità iniziale di reazione risulta anch'essa aumentata di 2 o 3 volte, rispettivamente. Ciò significa che la velocità di reazione è direttamente proporzionale alla concentrazione di H₂. Analogamente, i risultati ottenuti nelle altre tre esperienze indicano che, tenendo fissa la concentrazione iniziale di H₂, aumentando di 2 o 3 volte la concentrazione di NO, la velocità di reazione aumenta di 4 o 9 volte, rispettivamente. La velocità di reazione in questo caso risulta direttamente proporzionale al quadrato della concentrazione di NO. Si può quindi concludere che la velocità iniziale di reazione è proporzionale alla concentrazione di H₂ e al quadrato della concentrazione iniziale di NO e si può scrivere la legge cinetica della reazione studiata come:

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

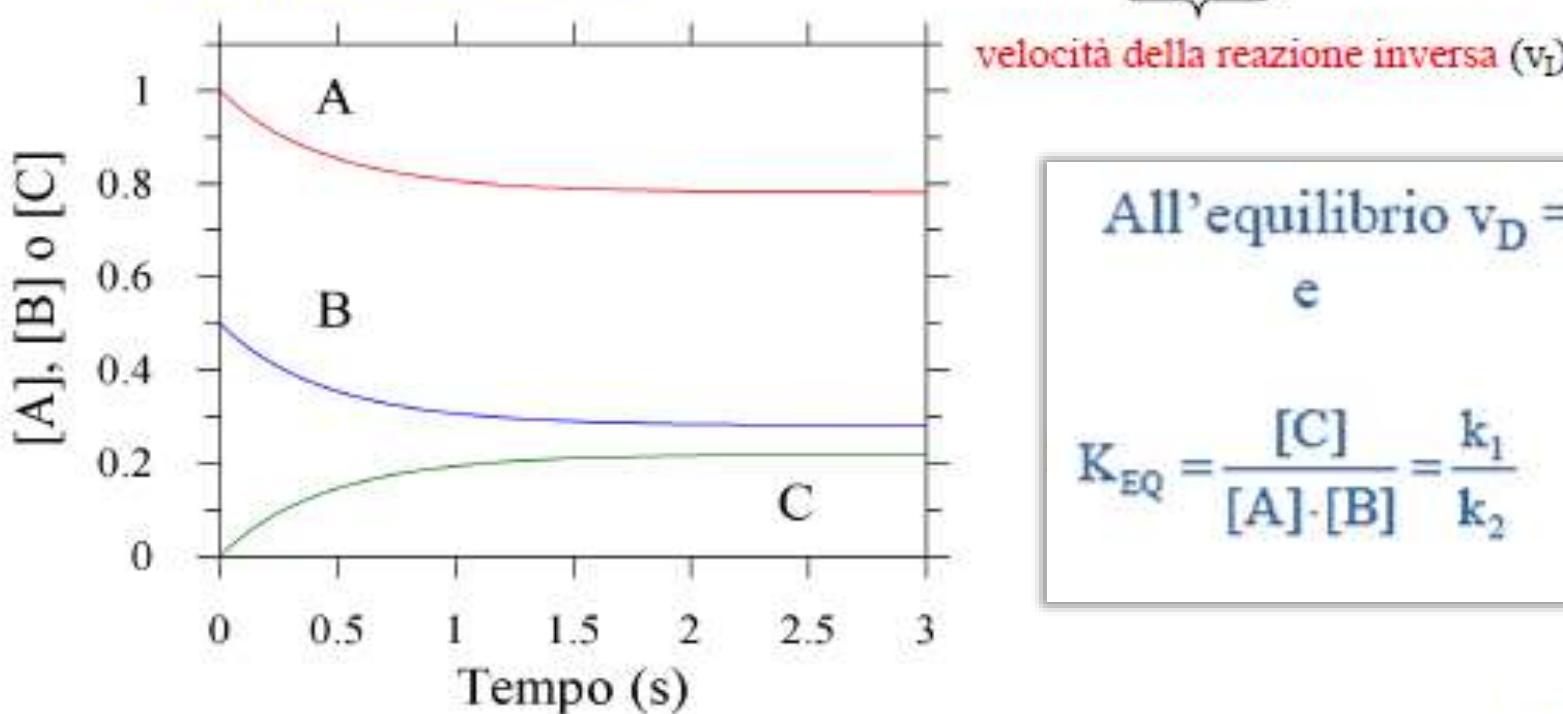
Si può notare che la reazione è del terzo ordine; essa è di primo ordine rispetto all'idrogeno e di secondo ordine rispetto al monossido di azoto.

Termodinamica e cinetica

Termodinamica e cinetica: le reazioni sono in genere reversibili



L'equazione cinetica è: $v = k_1 \cdot [A] \cdot [B] - \underbrace{k_2 \cdot [C]}_{\text{velocità della reazione inversa } (v_I)}$



All'equilibrio $v_D = v_I$
e

$$K_{EQ} = \frac{[C]}{[A] \cdot [B]} = \frac{k_1}{k_2}$$





Casi semplici di leggi cinetiche

$$\nu = k[A]$$

Legge del primo ordine

$[k] \rightarrow \text{s}^{-1}$; si ricordi che ν è espressa come concentrazione/tempo

$$\nu = k[A]^2$$

Legge del secondo ordine complessivo

$[k] = \text{L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$

$$\nu = k[A][B]$$

Legge del secondo ordine complessivo
(primo ordine in A e B)

$[k] = \text{L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$

Le dimensioni di ν sono $\text{mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$

Le concentrazioni sono espresse in mol L^{-1}

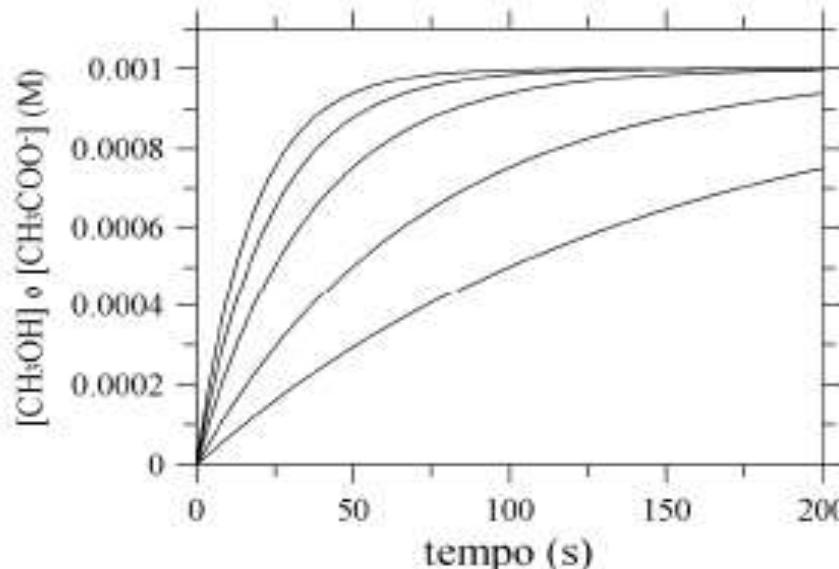
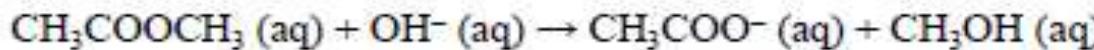


Relazione tra concentrazione e tempo:

Leggi cinematiche integrate

Talvolta è utile e importante sapere per quanto tempo una reazione deve aver luogo affinché la concentrazione di un dato reagente raggiunga un dato valore oppure prevedere il valore della concentrazione di un reagente o di un prodotto dopo un certo tempo di reazione.

A tal scopo si deriva una equazione che mette in relazione le concentrazioni ed il tempo: l'**equazione cinetica integrata**.



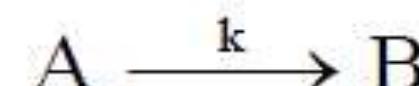
L'equazione cinetica integrata descrive la tempo dipendenza di formazione dei prodotti o di scomparsa dei reagenti





Reazione del primo ordine

Reazione del 1° ordine



$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k[A] \quad \text{l'equazione cinetica}$$

$$\frac{d[A]}{[A]} = -k dt \quad \rightarrow \quad \int \frac{d[A]}{[A]} = -k \int dt \quad \text{separazione delle variabili}$$

$$\ln[A] = -kt + Q \quad \text{l'equazione tempo integrata, dove } Q = \text{costante}$$

La costante d'integrazione Q può essere calcolata imponendo la condizione che per $t = 0$, $[A] = [A]_0 \rightarrow Q = \ln[A]_0$:

$$\ln[A] = -kt + \ln[A]_0 \quad \rightarrow \quad \ln[A] - \ln[A]_0 = -kt$$

$$\rightarrow \ln \frac{[A]}{[A]_0} = -kt$$

$$[A] = [A]_0 e^{-kt}$$



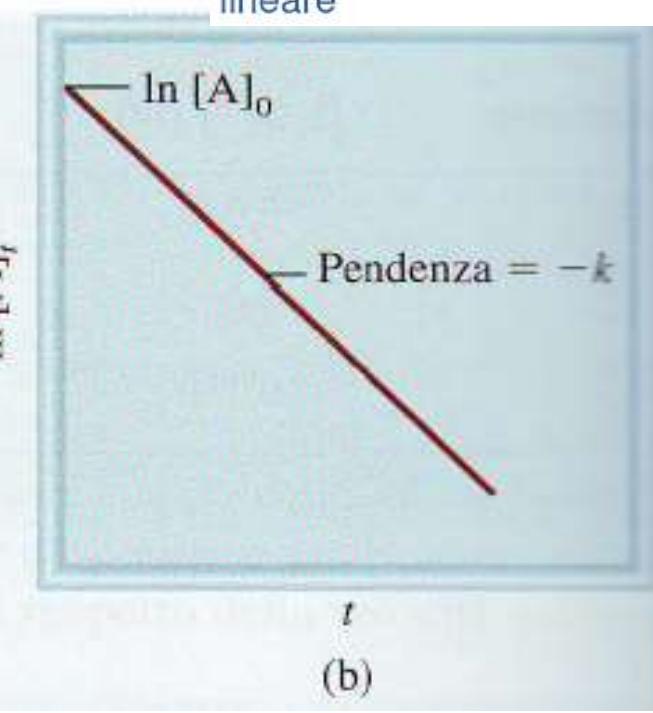
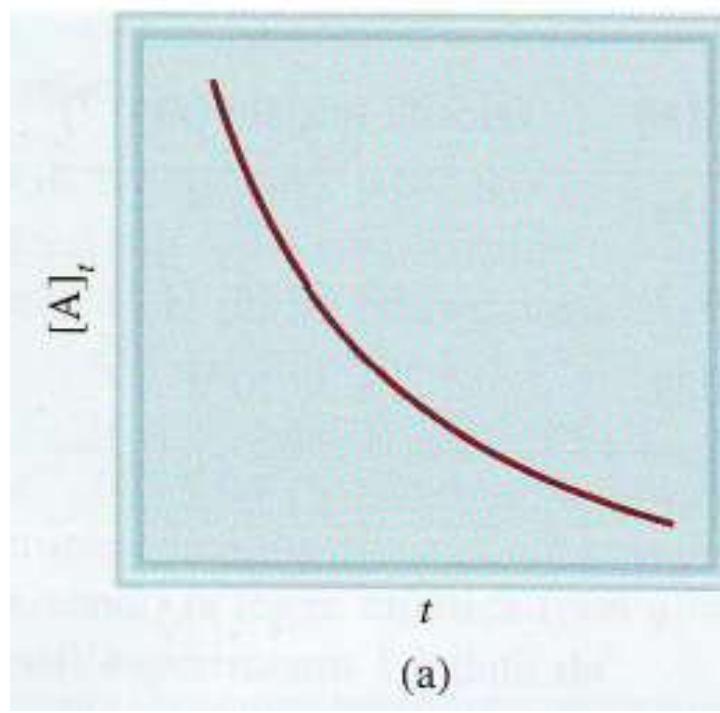
Reazione del primo ordine

Una reazione di **primo ordine** è una reazione la cui velocità dipende dalla concentrazione del reagente elevata alla prima potenza:

$A \rightarrow$ prodotti

$$[A]_t = [A]_0 e^{-kt}$$

Con una scala logaritmica delle concentrazioni si ottiene un diagramma lineare



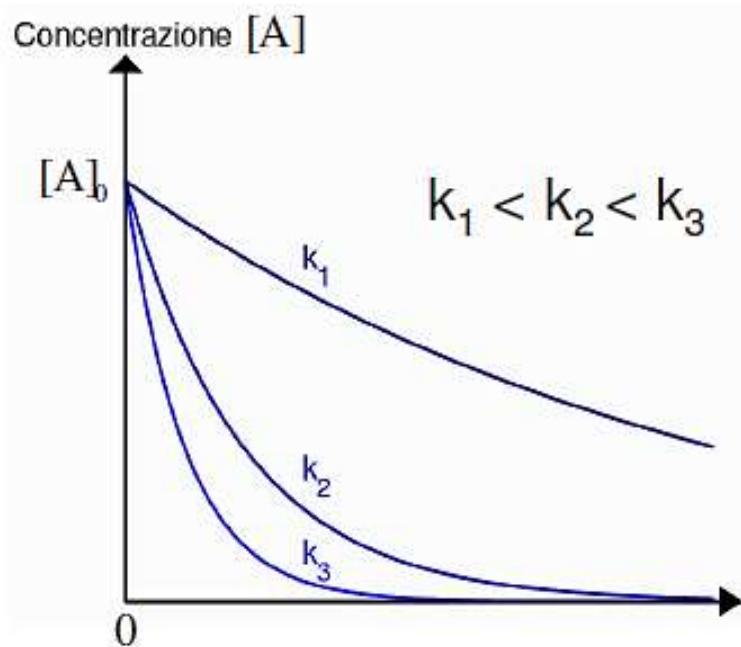
Reazione del primo ordine: legge integrata

Andamento variando k

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

$$\ln[A] - \ln[A]_0 = \ln \frac{[A]}{[A]_0} = -kt \Rightarrow \frac{[A]}{[A]_0} = \exp(-kt)$$

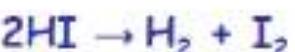
$$[A] = [A]_0 \exp(-kt)$$



Fonte:
[www.chimica.unipd.it/giorgio.moro/
pubblica/CFB/cinetica.ppt](http://www.chimica.unipd.it/giorgio.moro/pubblica/CFB/cinetica.ppt)



Reazioni di secondo ordine



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

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

Integrando per $t = 0$ con $[\text{HI}]_0$ e $[\text{HI}]$ al tempo t :

$$\frac{1}{[\text{HI}]} - \frac{1}{[\text{HI}]_0} = k(t-0) = kt$$

In una reazione di secondo ordine la velocità dipende dalla concentrazione di un reagente elevata alla seconda potenza o dalla concentrazione di due reagenti ciascuno elevato alla prima potenza.

$$\frac{1}{[\text{A}]_t} = \frac{1}{[\text{A}]_0} + kt$$

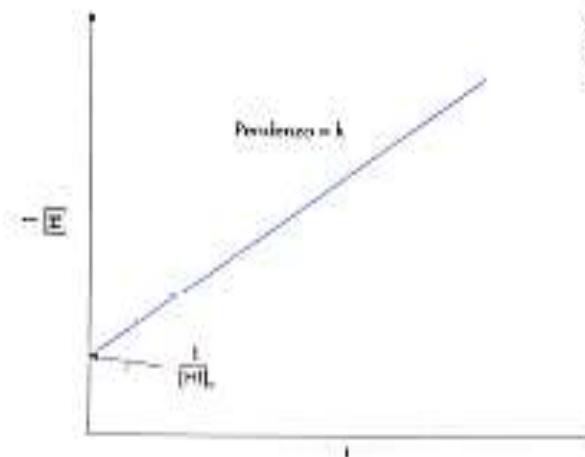


Fig. 18.2 – Grafico che rappresenta l'inverso della concentrazione di HI in funzione del tempo in una reazione di secondo ordine.

Ora consideriamo la reazione inversa della precedente come esempio di reazione del secondo ordine in cui i reagenti sono due:



La legge cinetica di questa reazione, determinata per via sperimentale, è:

$$\nu = -\frac{d[\text{I}_2]}{dt} = k[\text{H}_2][\text{I}_2]$$

Sia $[\text{H}_2] = [\text{I}_2] = y$, in cui y indica il valore costante di queste concentrazioni, la legge cinetica si può scrivere:

$$-\frac{dy}{dt} = ky^2$$

Analogamente all'esempio precedente, diagrammando $1/y$ in funzione di t si ottiene una retta.



Reazioni di ordine zero

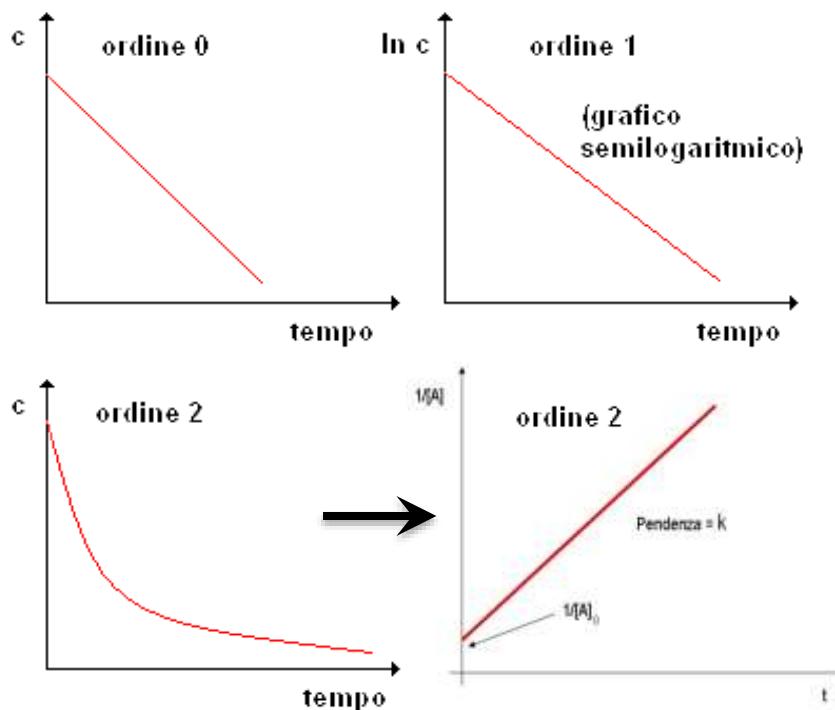
La velocità di reazione non dipende dalla concentrazione dei reagenti!

Un esempio è la decomposizione di $\text{NH}_3(\text{g})$ sulla superficie di Mo: quando la pressione di ammoniaca è sufficientemente elevata, la superficie del metallo è completamente ricoperta di molecole di ammoniaca, quindi una variazione di pressione (concentrazione) di ammoniaca in fase gassosa non influenza il numero di molecole assorbite sul metallo e quindi la velocità di reazione.



Ordine di reazione: uno sguardo d'insieme

Riportando in grafico le concentrazioni dei reagenti in funzione del tempo, a seconda che seguano cinetiche di ordine 0, 1 e 2, rispettivamente rappresentate dalle equazioni discusse in precedenza, si ottengono gli andamenti riportati nei grafici seguenti.



$$v = -d[A]/dt = k$$

La concentrazione di reagenti e prodotti varia linearmente nel tempo e la velocità di reazione è uguale alla costante di velocità specifica. Diagrammando $[A]$ in funzione di t si ottiene una retta: ordine 0

Diagrammando $\ln[A]$ in funzione di t si ottiene una retta: ordine 1.

Diagrammando $1/[A]$ in funzione di t si ottiene una retta: ordine 2.

E' immediato verificare che le **cinetiche di ordine 0 e 1, danno luogo ad un grafico lineare**, però per la **cinetica di ordine 1 si è usato un diagramma semilogaritmico** (logaritmo delle concentrazioni in funzione del tempo); la **cinetica di ordine 2 fornisce un grafico asintotico che diventa lineare se diagrammato in funzione di $1/[A]$** .





Leggi cinetiche: sommario

1) Per semplificare lo studio delle leggi cinetiche si studia la velocità in condizioni tali per cui sia importante solo la reazione diretta, così le leggi cinetiche che dipendono solo dalle concentrazioni dei reagenti.

2) Esistono 2 tipi di leggi cinetiche: a) **legge cinetica (differenziale)** mostra in che modo la velocità dipende dalle concentrazioni (ordine zero, primo e secondo); b) **legge cinetica (integrata)** rappresenta la dipendenza della concentrazione dal tempo.

3) La scelta tra una o l'altra legge dipende dal tipo di dati che possono essere raccolti in maniera accurata. Una volta determinato uno dei 2 tipi di legge, si può ricavare l'altra.

4) Uno dei metodi più usati per determinare sperimentalmente la legge cinetica differenziale è quello delle velocità iniziali.

Confrontando velocità iniziali e concentrazioni iniziali, si può poi ricavare la dipendenza della velocità dalle concentrazioni dei vari reagenti.

5) Per determinare sperimentalmente la legge cinetica integrata, si misurano le concentrazioni a diversi valori del tempo t mentre la reazione procede, poi si valuta quale legge rappresenta correttamente l'andamento dei dati sperimentali.

6) La legge cinetica integrata per una reazione che coinvolga più di un reagente, si può determinare scegliendo le condizioni che fanno variare la concentrazione di un solo reagente per volta in ciascun esperimento.

TABLE 12.6 Summary of the Kinetics for Reactions of the Type $aA \rightarrow$ Products That Are Zero, First, or Second Order In $[A]$

	Zero	First	Second
Rate Law:	$\text{Rate} = k$	$\text{Rate} = k[A]$	$\text{Rate} = k[A]^2$
Integrated Rate Law:	$[A] = -kt + [A]_0$	$\ln[A] = -kt + \ln[A]_0$	$\frac{1}{[A]} = kt + \frac{1}{[A]_0}$
Plot Needed to Give a Straight Line: Relationship of Rate Constant to the Slope of Straight Line:	$[A]$ versus t $\text{Slope} = -k$	$\ln[A]$ versus t $\text{Slope} = -k$	$\frac{1}{[A]}$ versus t $\text{Slope} = k$
Half-Life:	$t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2k}$	$t_{1/2} = \frac{0.693}{k}$	$t_{1/2} = \frac{1}{k[A]_0}$

Reazione del primo ordine e $t^{1/2}$

Esempio di tempo di dimezzamento per il decadimento radioattivo di nuclei



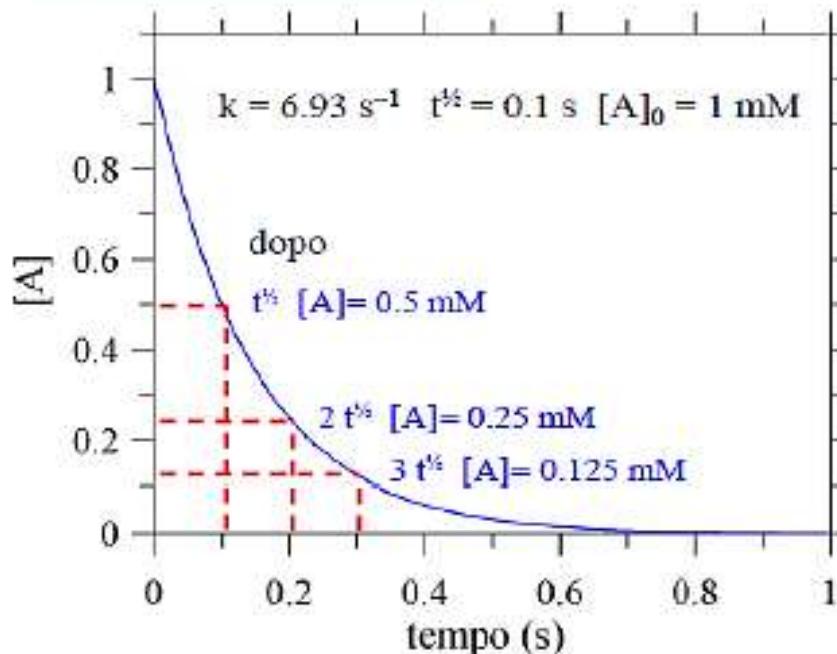
$$t_{1/2} = 5770 \text{ anni}$$

$t_{1/2}$ = tempo di dimezzamento di un reagente rispetto allo stato iniziale
(in questo caso $[A] = [A]_0 / 2$)

Reazione del 1° ordine (monomolecolare) $A \xrightarrow{k} B$

$$[A] = [A]_0 e^{-kt}$$

il decorso temporale è esponenziale



il tempo di dimezzamento $t^{1/2}$

$$\text{se } [A] = \frac{[A]_0}{2}$$

$$t^{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$$

$$\begin{aligned} \ln \frac{[A]_0/2}{[A]_0} &= -kt_{1/2} \\ \ln 2 &= kt_{1/2} \\ t_{1/2} &= \frac{\ln 2}{k} \end{aligned}$$

In una reazione del primo ordine, il tempo necessario per dimezzare la $[A]$ non dipende dalla sua concentrazione iniziale.

Il decadimento radioattivo

Il numero di protoni e neutroni presenti nel nucleo di un atomo influenza la sua stabilità.

Quando i protoni sono in numero troppo elevato ($Z > 83$), per quanti neutroni mettiamo nel nucleo esso diventa instabile.

Un nucleo instabile tende a liberarsi di particelle; tale processo viene detto decadimento radioattivo. Il processo di emissione di radiazioni è denominato radioattività.

La **radioattività**, o decadimento radioattivo, è un insieme di processi fisico-atomici attraverso i quali alcuni nuclei atomici instabili o radioattivi (radionuclidi) decadono (trasmutano), in un certo tempo aleatorio detto tempo di decadimento, in nuclei di energia inferiore raggiungendo uno stato di maggiore stabilità con emissione di radiazioni ionizzanti in accordo ai principi di conservazione della massa/energia e della quantità di moto.

Il processo continua più o meno velocemente nel tempo finché gli elementi via via prodotti, che possono essere a loro volta radioattivi, non raggiungono una condizione di stabilità attraverso la cosiddetta catena di decadimento.



La radioattività e il nucleo atomico

Quando due o più nucleoni s'uniscono a formare un nucleo, parte della loro massa è convertita in **energia di legame nucleare**: maggiore è l'**energia di legame per nucleone**, più stabile è il nucleo. La stabilità spiega anche l'abbondanza in natura di certi isotopi: alcuni sono privilegiati rispetto ad altri perché hanno un'energia di legame maggiore.

Le osservazioni effettuate hanno anche permesso di trarre **conclusioni importanti sul legame esistente tra il numero di nucleoni presenti in un nucleo e la sua stabilità**:

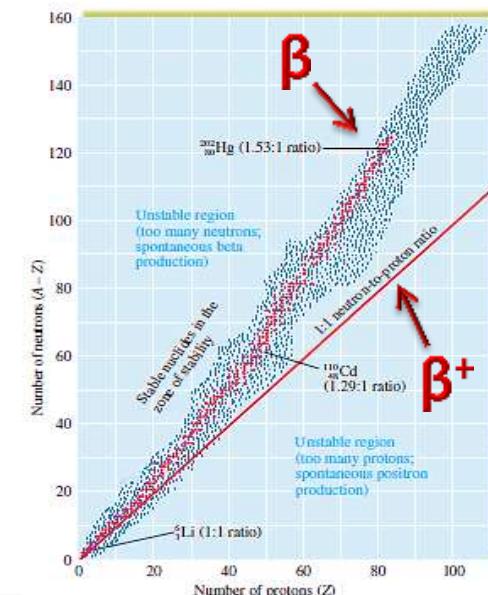
- per piccoli valori di Z e N, le configurazioni nucleari stabili corrispondono a un numero uguale di protoni e neutroni ($Z = N$);
- nuclei più stabili tendono ad avere un numero pari di protoni e di neutroni; è stata quest'osservazione a suggerire che le forze nucleari sono forze che si esercitano tra coppie di corpi;
- al crescere di Z il num. di neutroni necessari a garantire la stabilità aumenta, superando di gran lunga il numero di protoni presenti nello stesso atomo. Essendo i neutroni privi di carica, essi non aggiungono nulla alla repulsione elettrostatica. In un nucleo di num. atomico elevato occorrono perciò molti neutroni per avere ragione della repulsione tra i protoni.

L'andamento appena descritto è reso molto bene dalla cosiddetta **curva di stabilità dei nuclei** (a destra), che si ottiene riportando tutti i nuclei stabili esistenti in natura su un piano cartesiano i cui assi rappresentano il **numero di protoni Z (ascissa)** e il **numero di neutroni N (ordinata)**: più un **nucleo** è lontano dalla curva, vale a dire **più la coppia Z-N si discosta dai valori ottimali, maggiore è l'instabilità che lo contraddistingue**.

Il rapporto tra numero di protoni e numero di neutroni che si trovano in un nucleo non è dunque casuale.

In **certi nuclei**, il rapporto A/Z è tale che le **repulsioni tra i protoni hanno il sopravvento** e ciò ne determina la **disintegrazione tramite espulsione di frammenti degli stessi**.

La **RADIOATTIVITÀ** è frutto della disintegrazione nucleare, cioè della **demolizione parziale** dei nuclei che tendono a portarsi verso configurazioni sempre più stabili.



La radioattività e i tipi di radiazioni

La radioattività è stata scoperta alla fine dell'Ottocento da Becquerel, ma è grazie a Rutherford che si è arrivati a classificare i diversi tipi di radiazioni:

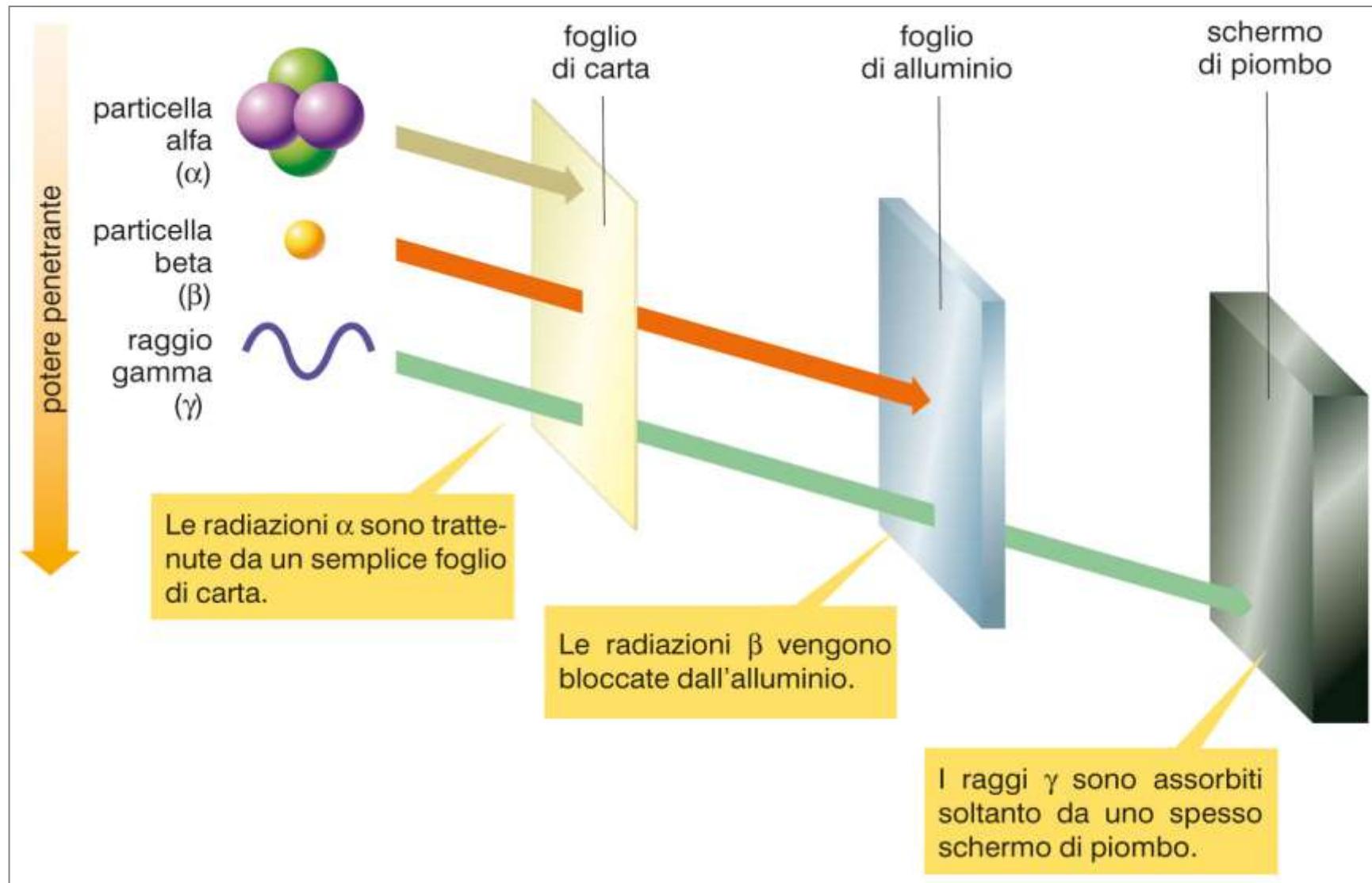
- **raggi alfa (α)**, corrispondenti a nuclei di elio (carica 2+, massa 4);
- **raggi beta (β)**, fasci di elettroni veloci (carica -1, massa 0);
- **raggi gamma (γ)**, radiazioni elettromagnetiche a grande energia.



A questa prima classificazione, in seguito a ulteriori investigazioni sul fenomeno, si sono aggiunte l'**emissione di neutroni**, l'**emissione di protoni** e la **fissione spontanea**.

Mentre il **decadimento alfa** e il **decadimento beta cambiano** il numero di protoni nel nucleo e quindi il numero di elettroni che vi orbitano attorno (cambiando così la **natura chimica dell'atomo stesso**), il **decadimento gamma** avviene fra stati eccitati dello stesso nucleo e **comporta solo la perdita di energia**.

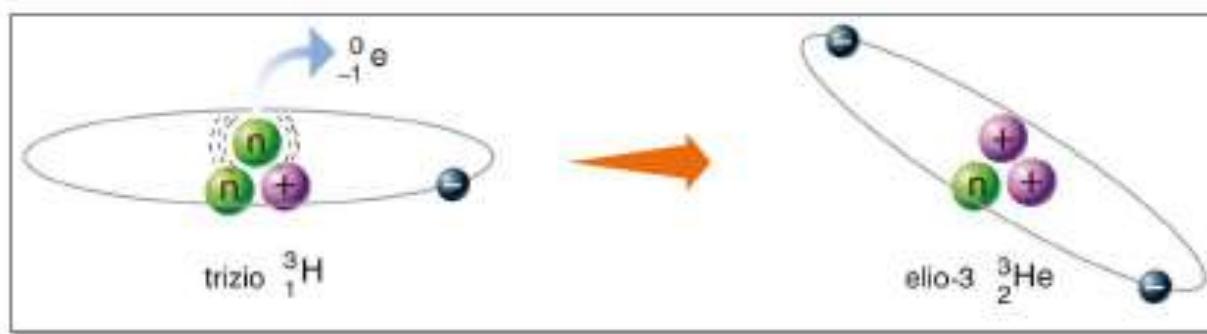
La radioattività e i tipi di radiazioni



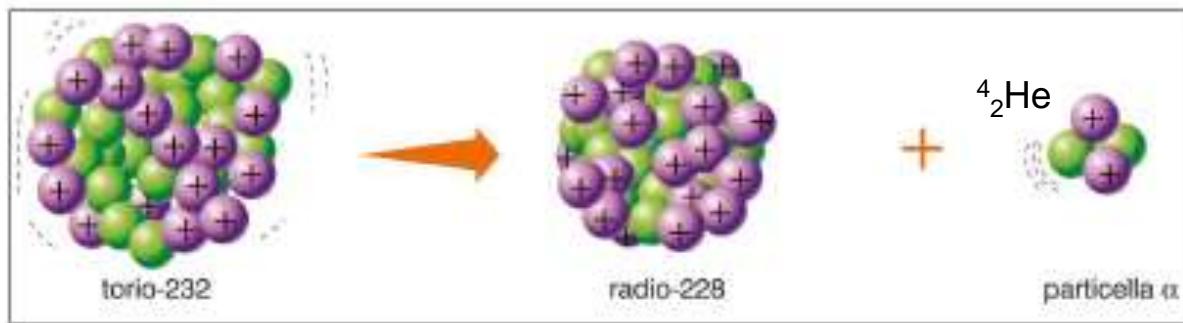
I tipi di decadimento radioattivo

Ci sono quattro tipi di fenomeni radioattivi:

1. nuclei troppo ricchi di neutroni decadono, emettendo elettroni veloci (**particelle β**). L'elettrone liberato deriva dalla trasformazione di un neutrone in protone, aumentando il numero atomico

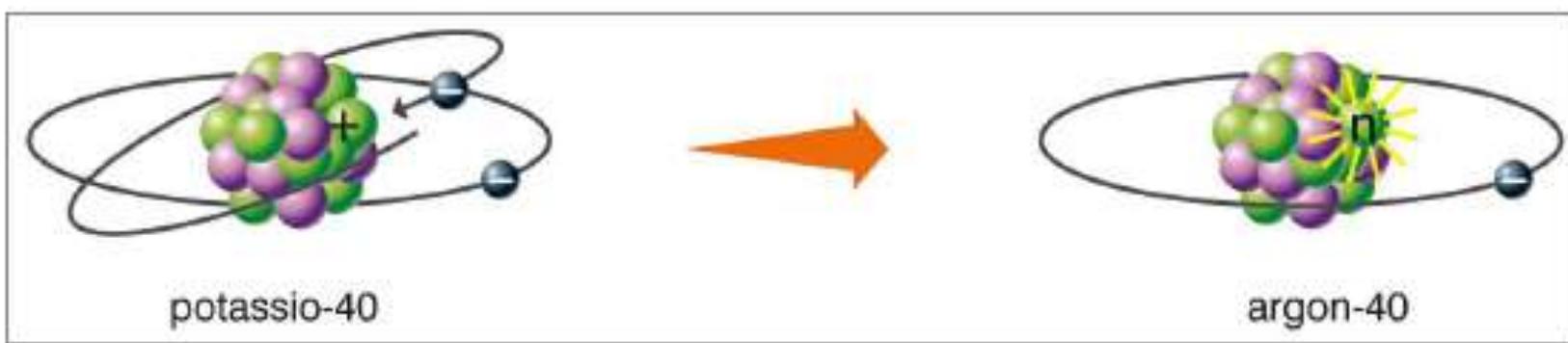


2. nuclei con numero atomico superiore a 83 e numero di massa superiore a 220 decadono emettendo **particelle α** positive (nuclei di elio);



I tipi di decadimento radioattivo

3. la cattura di elettroni o l'emissione di elettroni positivi (β^+ o positroni) avviene quando il numero di protoni è troppo elevato rispetto ai neutroni. In tal caso un protone può trasformarsi in neutrone assorbendo l'elettrone orbitante



4. dopo un'emissione, α o β , vengono liberati dal nucleo dei pacchetti di energia, le radiazioni γ . Nell'emissione γ rimangono inalterati sia il numero atomico che il numero di massa.



Emivita o tempo di dimezzamento $t^{1/2}$



15-Radiazioni emivita (1m-03).mp4.3gp

L'emivita (o tempo di dimezzamento) di un isotopo radioattivo è definita come il tempo occorrente perché la metà degli atomi di un campione puro dell'isotopo decadano in un altro elemento. L'emivita è una misura della stabilità di un isotopo: più breve è l'emivita, meno stabile è l'atomo.

Tavola periodica colorata in base alla radioattività dell'isotopo maggiormente stabile

Period			Group							
	I	II	Isotopo	Tempo di dimezzamento	III	IV	V	VI	VII	VIII
1	1 H	2 He	trizio	12 anni e 3 mesi						2 He
2	3 Li	4 Be	potassio-40	1,28 miliardi di anni	5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
3	11 Na	12 Mg	carbonio-14	5730 anni	13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
4	19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Cu
5	29 Rb	30 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Os
6	55 Cs	56 Ba	-	72 Hg	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Pt	78 Au
7	87 Fr	88 Ra	-	108	105	109	108	109	110	111
* Lanthanides										
** Actinides										

 Elemento con tutti gli isotopi stabili

 Elemento radioattivo con isotopi che possiedono tempi di dimezzamento molto lunghi. Emivita di oltre un milione di anni, radioattività nulla o trascurabile

 Elemento radioattivo con isotopi che possono causare modesti pericoli per la salute. Emivita di più di 500 anni, radioattività paragonabile con i livelli naturali

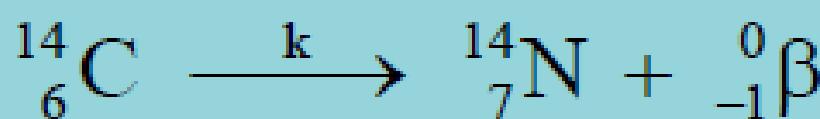
 Elemento radioattivo con isotopi che possono causare elevati pericoli per la salute. Emivita di oltre un giorno, livelli di radioattività pericolosi

 Elemento con isotopi altamente radioattivi

 Elemento con isotopi estremamente radioattivi

Datazione al radiocarbonio

Il carbonio possiede tre isotopi: due stabili (^{12}C e ^{13}C) e uno radioattivo (^{14}C). Quest'ultimo si trasforma per decadimento β (elettroni) in azoto (^{14}N), con un tempo di dimezzamento medio (o emivita) di 5715 anni.



$$k = \frac{\ln 2}{t_{1/2}} = \frac{0.693}{5715} = 1.2 \cdot 10^{-4} \text{ anni}^{-1}$$

La produzione di nuovo ^{14}C avviene in natura negli strati alti della troposfera e nella stratosfera, per la cattura di neutroni termici da parte degli atomi di azoto. L'equilibrio dinamico che si instaura tra produzione e decadimento radioattivo mantiene quindi costante la concentrazione di ^{14}C nell'atmosfera (dove è presente principalmente legato all'ossigeno sotto forma di CO_2).



Datazione al radiocarbonio

Tutti gli organismi viventi che fanno parte del ciclo del C scambiano continuamente C con l'atmosfera attraverso processi di respirazione (animali) o fotosintesi (vegetali), oppure lo assimilano nutrendosi di altri esseri viventi o sostanze organiche. Di conseguenza finché un organismo è vivo, il rapporto tra la sua concentrazione di ^{14}C e quella degli altri due isotopi si mantiene costante e uguale a quella che si riscontra nell'atmosfera.

Dopo la morte, però, questi processi terminano e l'organismo non scambia più C con l'esterno. Per effetto del decadimento, quindi, la concentrazione di ^{14}C diminuisce in modo regolare secondo la formula:



$$[{}^{14}\text{C}] = [{}^{14}\text{C}]_0 e^{-kt}$$

$$k = \frac{\ln 2}{t_{1/2}}$$

Qui, $[{}^{14}\text{C}]_0$ rappresenta la concentrazione di ^{14}C al momento della morte



Datazione al radiocarbonio: Carbonio-14

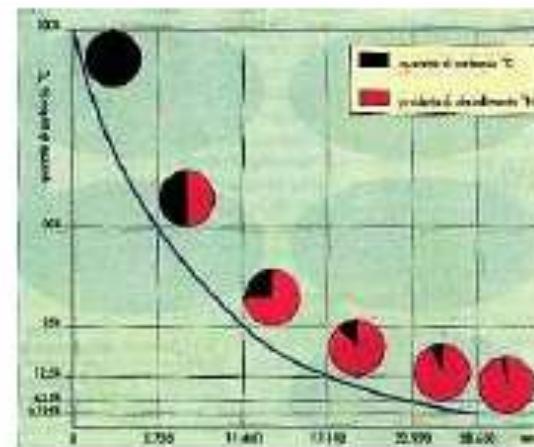
Isotopes of carbon



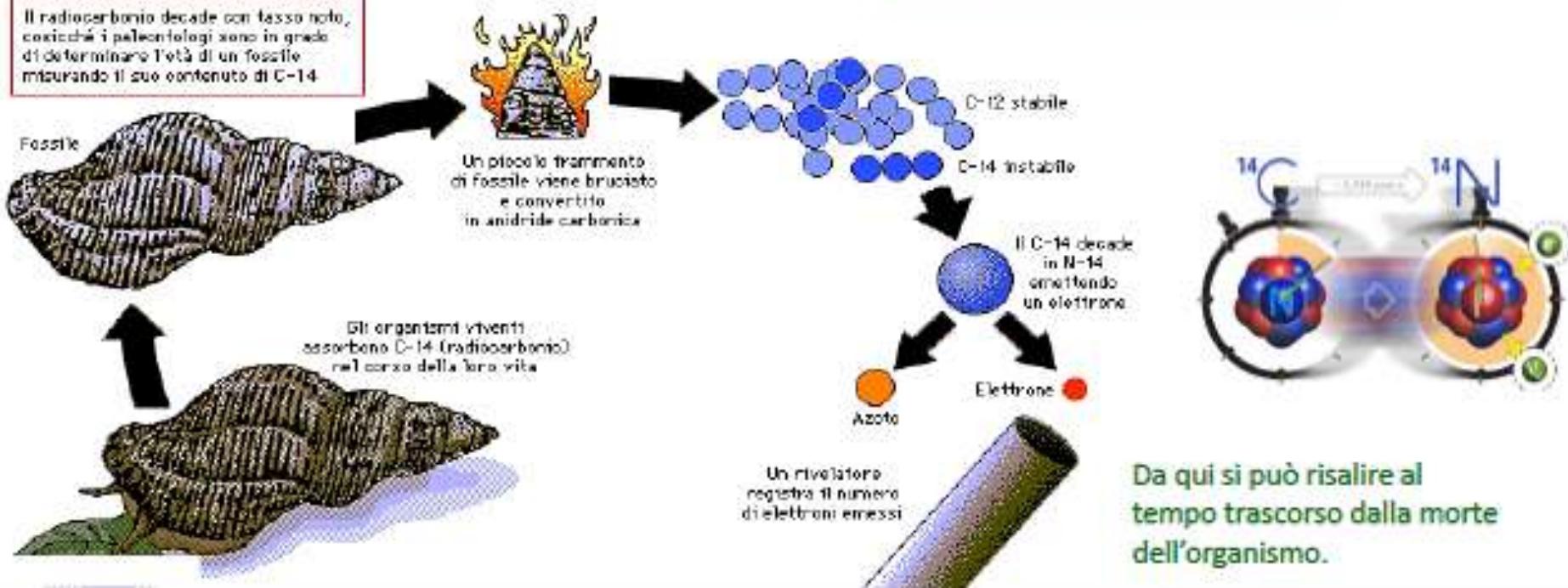
Carbon-12 Carbon-14
 6 protons 6 protons
 6 neutrons 8 neutrons

PRODUZIONE

DECADIMENTO



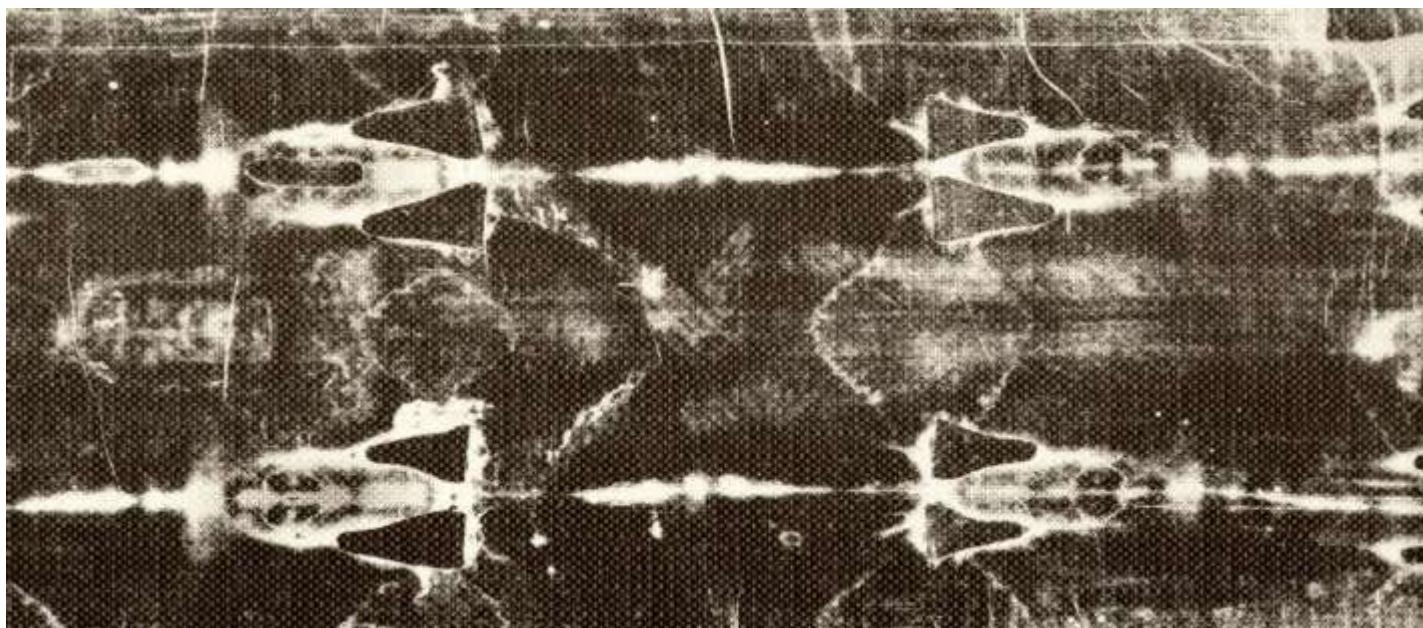
Il radiocarbonio decade con tasso noto, così che i paleontologi sono in grado di determinare l'età di un fossile misurando il suo contenuto di C-14.



Datazione al radiocarbonio: un esempio

L'esame radiometrico del ^{14}C sulla Sindone nel 1988 la datò fra gli anni 1260 e 1390 (!?). Emivita del $^{14}\text{C} = 5715$ anni

$$\text{La Sindone è } [^{14}\text{C}] = [^{14}\text{C}]_0 e^{-kt}$$



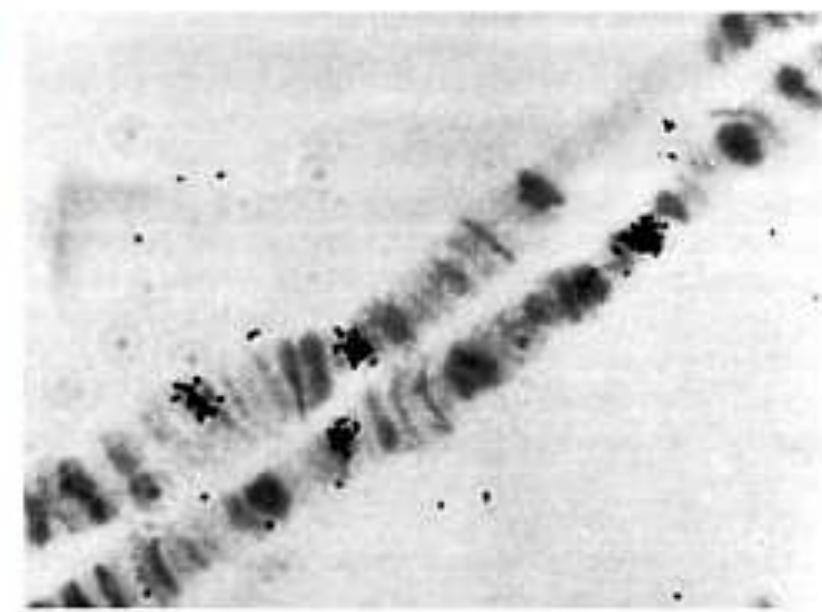
$$[^{14}\text{C}] = [^{14}\text{C}]_0 e^{-\frac{t_{\text{MORTE}}}{t^{\frac{1}{2}}} \ln 2} \quad t_{\text{MORTE}} = -\frac{t^{\frac{1}{2}}}{\ln 2} \ln \frac{[^{14}\text{C}]}{[^{14}\text{C}]_0}$$



Radioisotopi in biologia e medicina

- sono usati come **traccianti** o come fonti di energia distruttiva (radioterapia)
- devono avere **semivita di giorni o mesi**
- non devono accumularsi nell'organismo
- si devono **trasformare in isotopi stabili**

radionuclide	emivita ($t^{1/2}$)	tipo di radiazione
^3H	12 anni	β
^{14}C	5715 anni	β
^{24}Na	15 ore	β
^{32}P	14 giorni	β
^{35}S	87 giorni	β
^{40}K	$1.25 \cdot 10^9$ anni	β
^{45}Ca	163 giorni	β
^{125}I	59 giorni	γ
^{131}I	8 giorni	γ, β



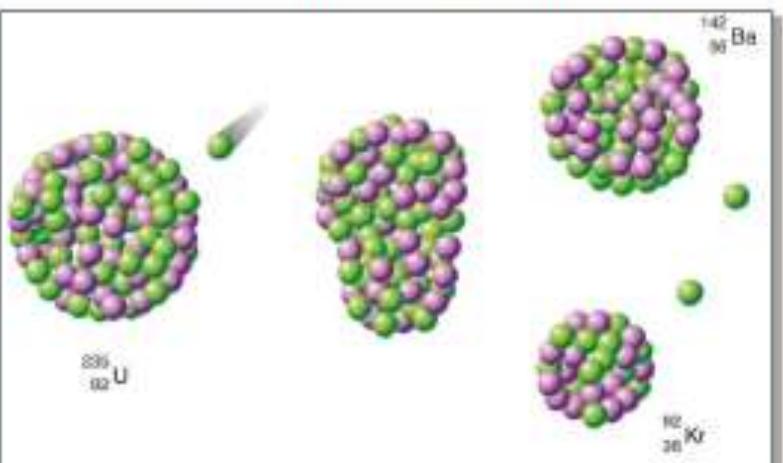
Fissione e fusione nucleare

L'energia in gioco in una trasformazione nucleare corrisponde alla differenza tra l'energia dei nuovi nuclei prodotti e quella dei nuclei reagenti.

L'energia nucleare è circa un milione di volte superiore all'energia di legame.

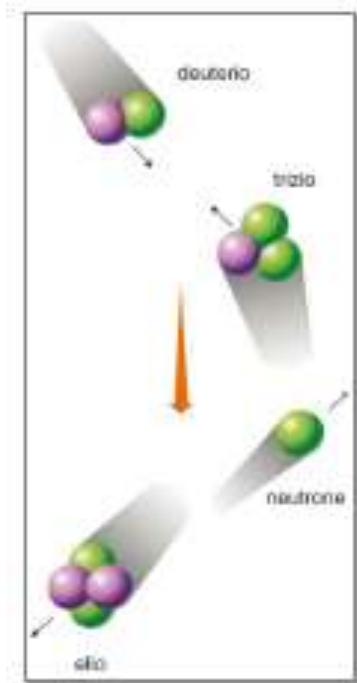
La **fissione** e la **fusione nucleare** sono le reazioni nucleari di maggior interesse per la produzione di energia.

Si ha **fissione nucleare** quando un nucleo pesante si scinde in due nuclei più piccoli di massa simile.



La reazione di fusione nucleare produce, come unico tipo di scoria, ^4He che è un gas inerte e assolutamente non radioattivo, inoltre le **centrali a fusione nucleare** non produrrebbero energia tramite combustione di combustibili fossili e quindi non inquinerebbero l'atmosfera e, soprattutto, non incentiverebbero l'effetto serra (di fatto non avrebbero emissioni di pericolosità rilevante). Inoltre dovrebbero essere in grado di ottenere grandi quantità di energia.

Tuttavia, la fusione richiede temperature di lavoro elevatissime, tanto elevate da non poter essere contenuta in nessun materiale esistente.



Nella reazione di **fusione nucleare** due nuclei leggeri si fondono per dare luogo a uno più pesante.

Fissione nucleare e produzione di energia

Le reazioni di fissione sono sfruttate nei reattori per produrre energia.

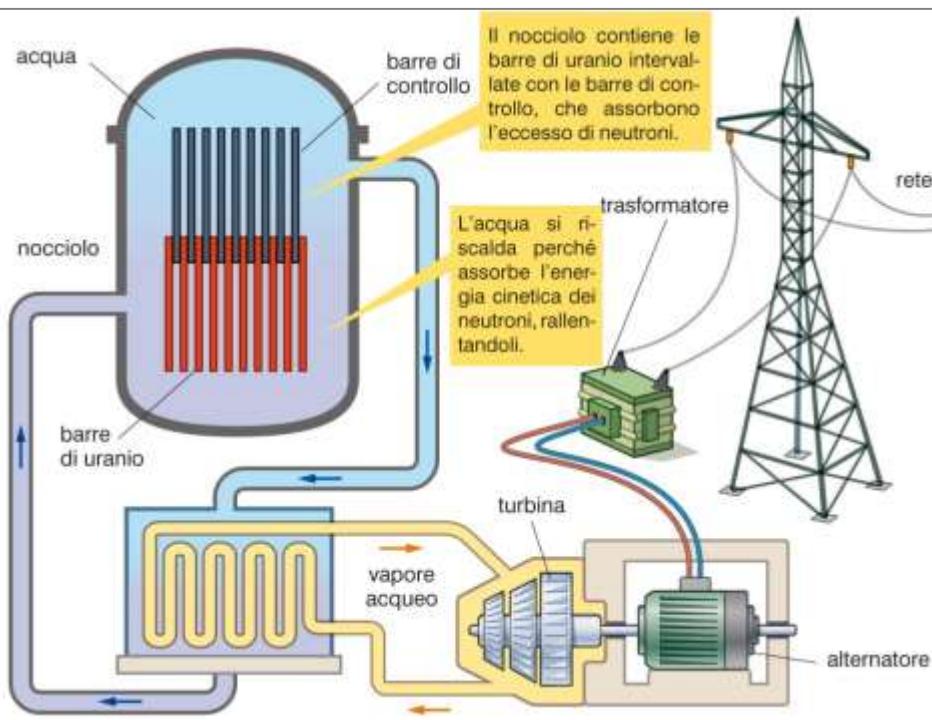


Figura 18.6

Una centrale nucleare. La grossa costruzione a sinistra è la torre di raffreddamento; il reattore si trova nel piccolo edificio con tetto a cupola, a destra.

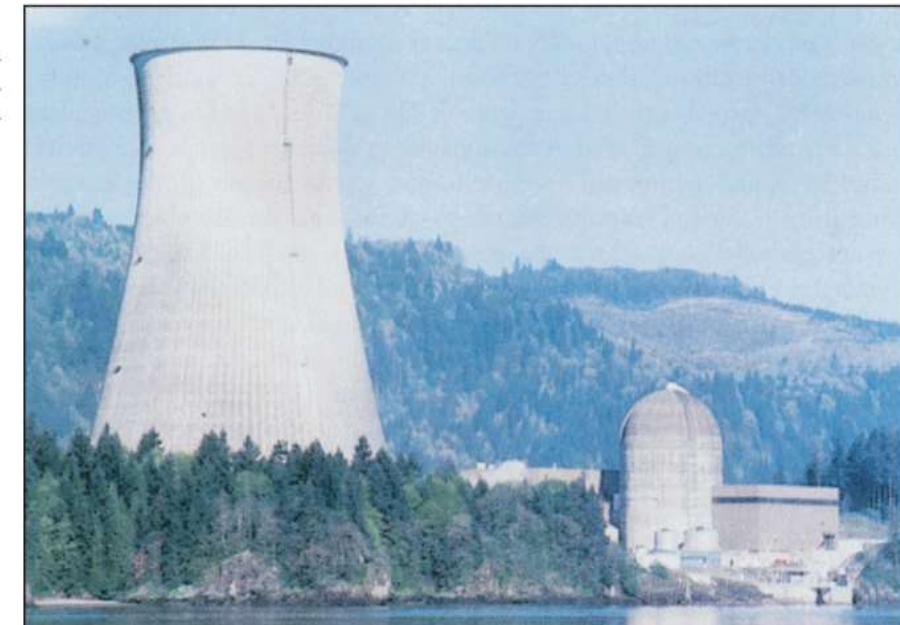
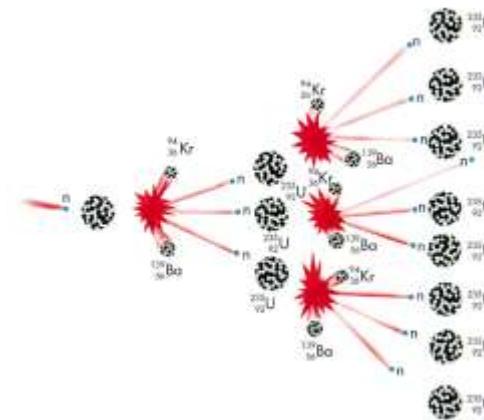


Figura 18.5

Illustrazione del processo di fissione. Per bombardamento con un neutrone, il nucleo ^{235}U si spezza per produrre nuclei più leggeri, neutroni liberi ed una grande quantità di energia.





La velocità di reazione: da cosa dipende?

Le **reazioni** possono avvenire in **fase omogenea** (1 fase sola) o **eterogenea** (2 o più fasi).

La **velocità di una reazione omogenea** dipende da vari fattori:

- **natura di reagenti e prodotti** (i.e., tipo di legami che si devono spezzare e formare)
- **concentrazione dei reagenti** (i.e., se aumenta, aumenta anche la velocità)
- **temperatura** (i.e., se aumenta, aumenta la velocità)
- **presenza di catalizzatori** (i.e., sostanze che aumentano la velocità di reazione senza parteciparvi, rimanendo invariate alla fine del processo)

Nel caso di **reazione eterogenea**, la velocità dipende anche dalla **superficie di contatto tra le due fasi** (superficie di interfaccia): maggiore è la superficie di contatto, maggiore è la velocità.



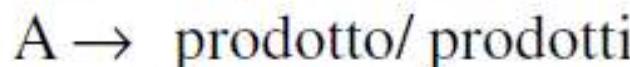
La velocità di reazione: macroscopico vs. microscopico

Descrizione **macroscopica** della cinetica chimica: dipendenza temporale delle **concentrazioni**.

Descrizione **microscopica** della cinetica chimica: trasformazione delle molecole secondo **processi elementari**

Due tipi di processi elementari:

1) processi **unimolecolari** (ad esempio il decadimento radioattivo)



2) processi **bimolecolari**



La cinetica osservabile macroscopicamente è l'esito di un insieme di processi elementari, descritti dal **meccanismo di reazione** costituito In generale da più **stadi** identificati con processi elementari.





Le reazioni dal punto di vista microscopico

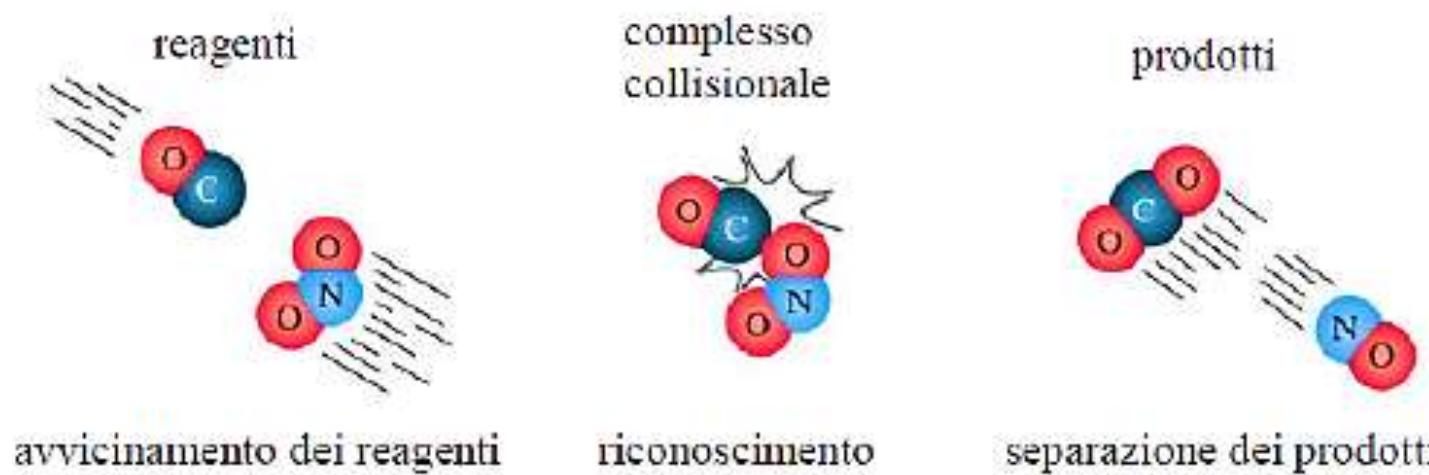
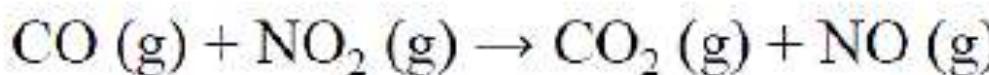
Affinchè qualsiasi reazione chimica abbia luogo la **teoria delle collisioni** stabilisce che devono essere soddisfatte 3 condizioni:

1. le molecole reagenti devono **collidere** fra loro
2. le molecole reagenti devono collidere con **energia sufficiente** per rompere i legami coinvolti nella reazione
3. le molecole devono collidere secondo una **orientazione** che può consentire il riarrangiamento degli atomi e la formazione dei prodotti.



Le reazioni dal punto di vista microscopico

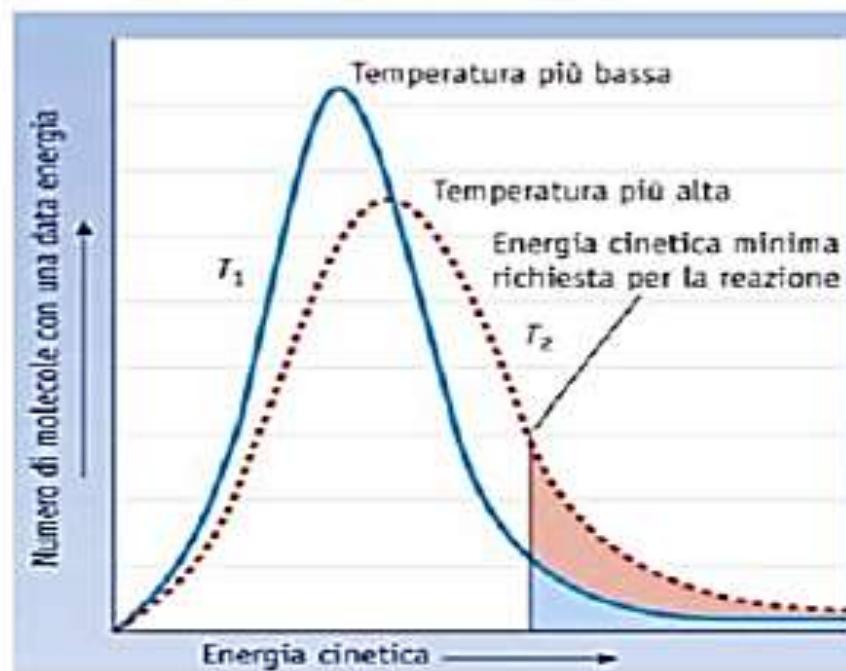
1. le molecole reagenti devono collidere fra loro
2. le molecole reagenti devono collidere con energia sufficiente per rompere i legami coinvolti nella reazione
3. le molecole devono collidere secondo una orientazione che può consentire il riarrangiamento degli atomi e la formazione dei prodotti.



Le reazioni dal punto di vista microscopico

1. le molecole reagenti devono collidere fra loro
2. le molecole reagenti devono collidere con energia sufficiente per rompere i legami coinvolti nella reazione
3. le molecole devono collidere secondo una orientazione che può consentire il riarrangiamento degli atomi e la formazione dei prodotti.

distribuzione di Maxwell-Boltzmann



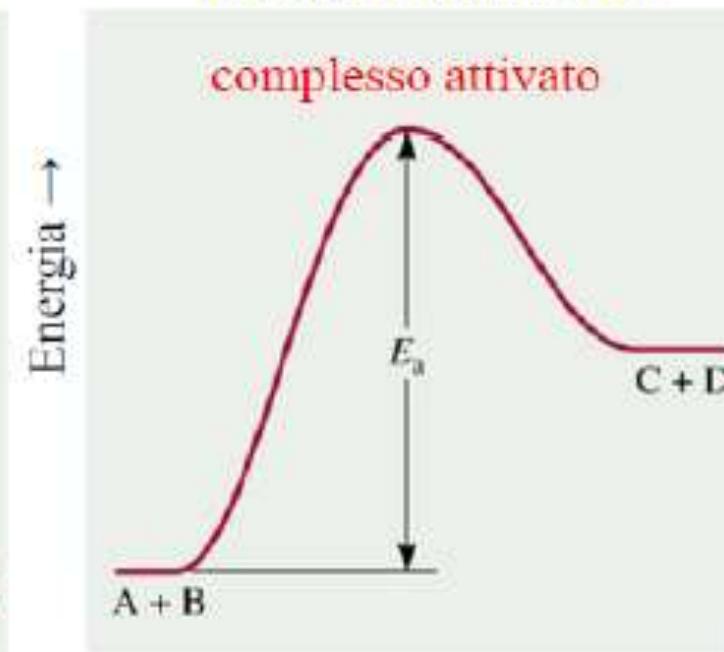
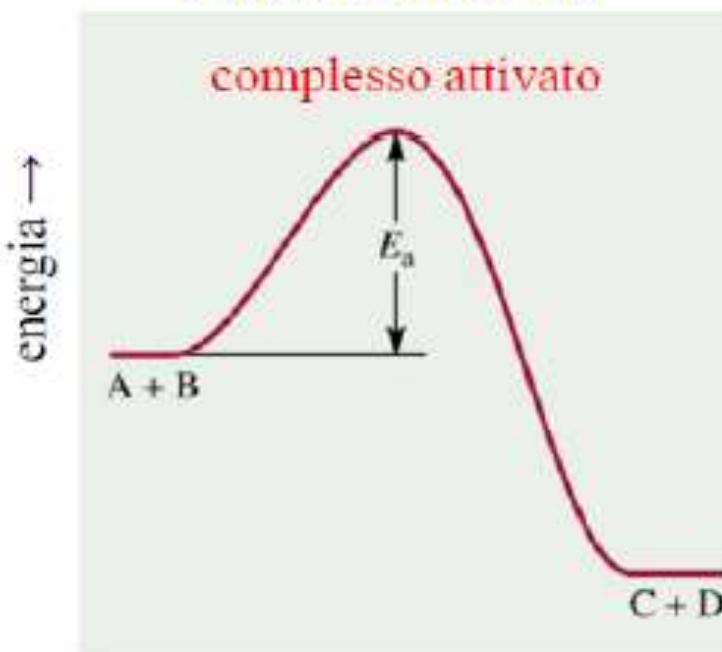
Le reazioni dal punto di vista microscopico

L'energia cinetica minima richiesta per la reazione è detta **energia di attivazione E_a** (l'energia dello **stato di transizione o complesso attivato**)



reazione esotermica

reazione endotermica



avanzamento della reazione = coordinata di reazione

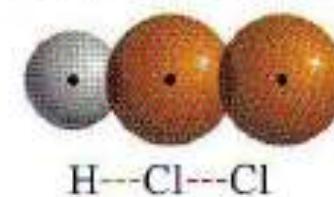
Cosa significa E_a ?



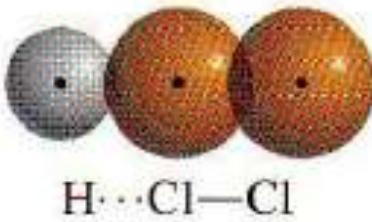
Stato 1:
(Reagenti)



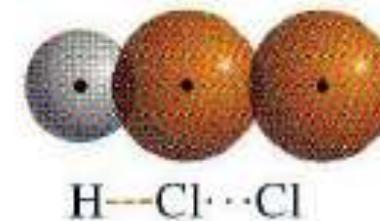
Stato 3:
(Complesso attivato)



Stato 2:



Stato 4:



Stato 5:
(Prodotti)



E_a = minima quantità di energia richiesta perché la reazione avvenga

E_a e complesso attivato

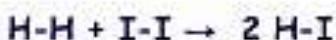
E_a : barriera di energia da superare per avere una trasformazione chimica. Tanto più elevato è il valore dell'energia di attivazione, tanto minore è la velocità di reazione.

La velocità di reazione aumenta all'aumentare di T.

La barriera energetica di attivazione E_a è un ostacolo al cammino della reazione, che non influisce sulle quantità trasformate, ma solo sul tempo della trasformazione

COMPLESSO ATTIVATO: CHE COS'E'?

Consideriamo la reazione:

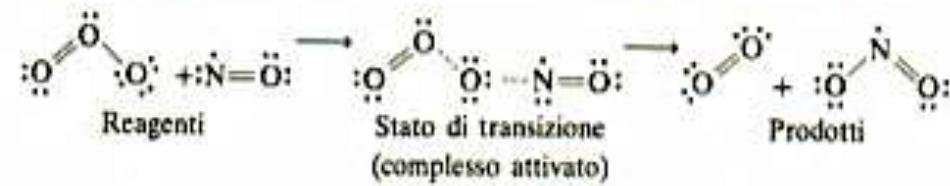
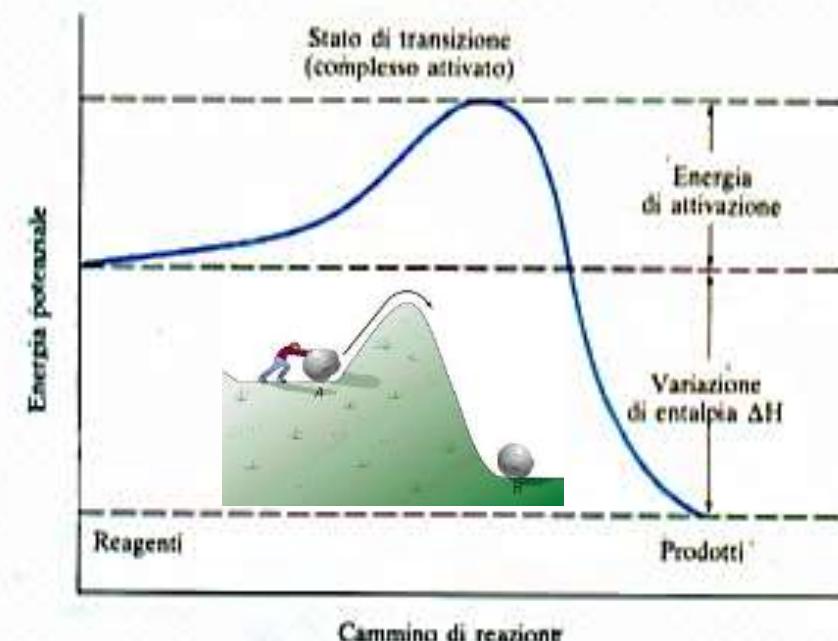


Quando due molecole con energia almeno pari all' E_a si formano un complesso attivato CA del tipo:



In cui I legami I-I e H-H si stanno spezzando e I legami H-I si stanno formando.

Possiamo rappresentare l'energia in funzione della coordinata di reazione (grado di avanzamento, cioè il tempo).



L'equazione di Arrhenius

L'equazione di Arrhenius mette in relazione la temperatura con l'energia di attivazione E_a (cioè la minima energia che le molecole debbono possedere perché la reazione proceda).

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

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T}$$

dove:

k rappresenta la costante di velocità specifica

A il fattore di frequenza, che è correlato con la frequenza degli urti e con la probabilità che essi si verifichino con orientamento favorevole

E_a l'energia di attivazione

R la costante universale dei gas

T la temperatura assoluta



La velocità di reazione **AUMENTA** all'aumentare di T.

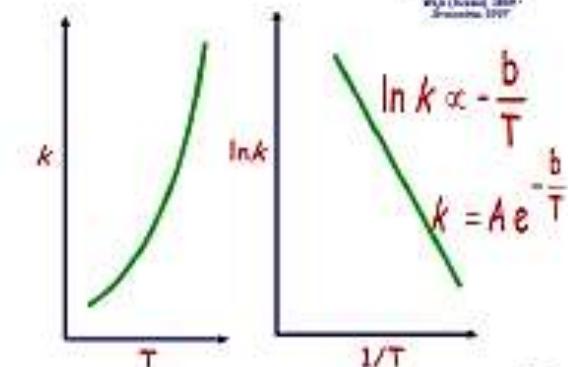
L'eq. Di Arrhenius mostra come la costante di velocità specifica K dipenda in modo esponenziale dalla T assoluta (in K)

Effetto della temperatura:

All'aumentare della temperatura, la costante di velocità di una reazione chimica aumenta sempre.

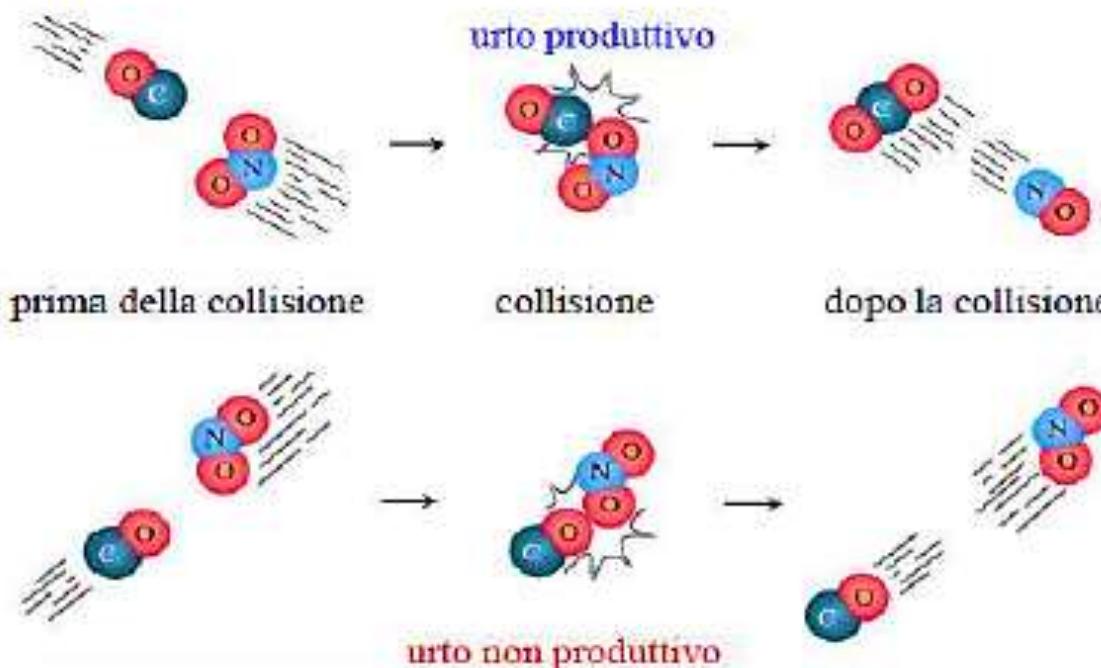


Svante Arrhenius
1859-1927



Le reazioni dal punto di vista microscopico

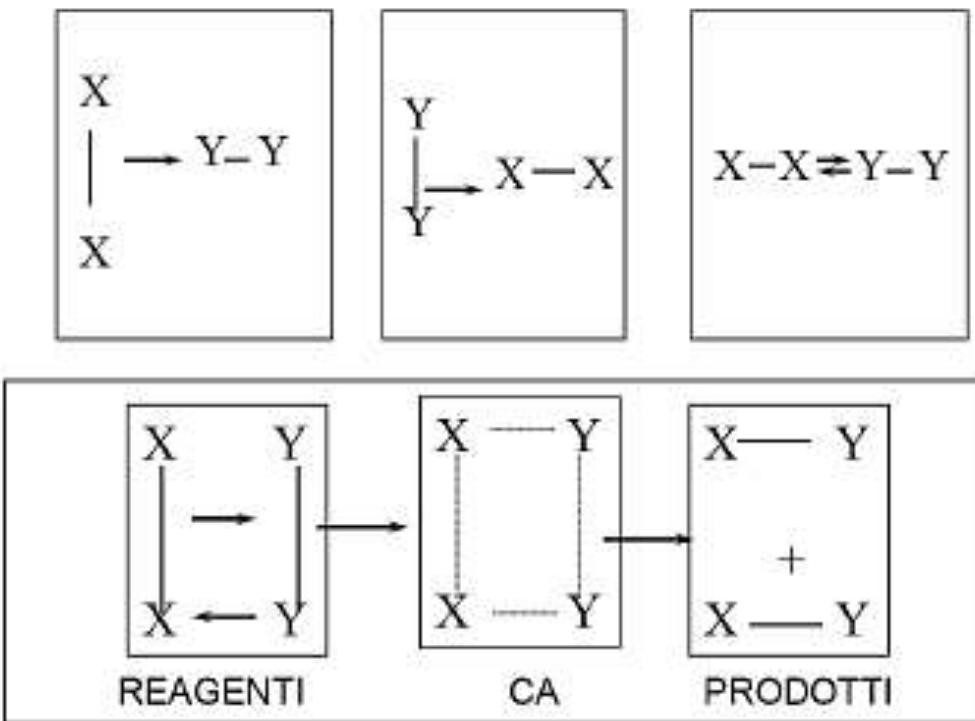
1. le molecole reagenti devono collidere fra loro
2. le molecole reagenti devono collidere con energia sufficiente per rompere i legami coinvolti nella reazione
3. le molecole devono collidere secondo una orientazione che può consentire il riarrangiamento degli atomi e la formazione dei prodotti.



Le reazioni dal punto di vista microscopico

REAZIONE: risultato della collisione fra due o più molecole

- Le molecole devono urtarsi
- Urtarsi con energia sufficiente per rompere i legami chimici
- Urtarsi nella orientazione adatta



La catalisi

Il termine **catalisi** (dal verbo greco καταλύειν = rompere, sciogliere) è stato **coniato nel 1836** da **J.J. Berzelius** per indicare il fenomeno di un **aumento della resa** dei prodotti ottenuti in una reazione chimica in presenza di una particolare sostanza (o una miscela di sostanze), detta **catalizzatore**, che non subiva modificazioni apparenti e non veniva consumata dal procedere della reazione stessa.

Fu però **W. Ostwald** nel **1895** a spiegare correttamente che **la presenza del catalizzatore ha solamente l'effetto di aumentare la velocità di una reazione**.

Con il termine catalisi si intende anche una branca della chimica, afferente in particolare alla **chimica industriale**, che studia **sintesi, caratterizzazione, design e messa a punto di molecole adatte a coprire il ruolo di catalizzatori** per il miglioramento o anche la messa in atto stessa delle più svariate reazioni.

Il principio generale della catalisi consiste nella variazione del meccanismo di reazione, e quindi dei vari "salti" (corrispondenti al valore dell'energia di attivazione) che i reagenti devono compiere per arrivare ai prodotti. L'**effetto della catalisi** è di natura **cinetica**, e non **termodinamica**: l'**azione del catalizzatore** infatti modifica gli stadi intermedi di una reazione, ma non ne modifica gli stati finali. Questo significa che **la catalisi non influisce sulla possibilità o meno che una reazione ha di svolgersi**.





La catalisi e i catalizzatori

Fenomeno chimico-fisico che aumenta o diminuisce la velocità di una reazione.

FASE: porzione di materia chimicamente e fisicamente omogenea in ogni suo punto

CATALISI OMOGENEA: se i reagenti ed il catalizzatore costituiscono un'unica fase

CATALISI ETEROGENEA: se i reagenti ed il catalizzatore costituiscono più di una fase

CATALISI POSITIVA: quando la diminuzione di E_a porta ad un aumento della velocità di reazione

CATALISI NEGATIVA: quando un aumento di E_a porta ad una diminuzione della velocità di reazione

CATALIZZATORE

Sostanza in grado di influenzare la velocità di una reazione chimica, pur senza prendervi parte, e che presenta le seguenti caratteristiche:

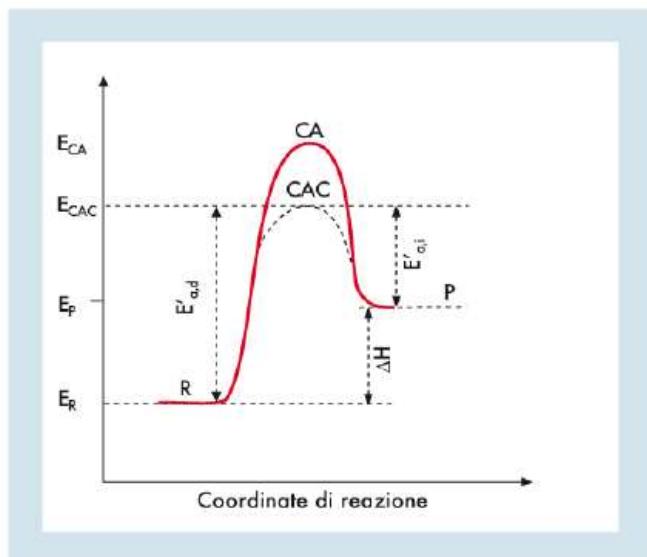
- rimane inalterato a fine reazione
- è presente in quantità trascurabile rispetto ai reagenti
- modifica la velocità di reazione ma non rende possibile una reazione termodinamicamente vietata
- non influenza l'equilibrio chimico, il catalizzatore accelera sia reazione diretta che inversa



I catalizzatori

Il **catalizzatore** non entra nell'equazione stechiometrica, non altera la termodinamica del processo globale e non esercita alcuna influenza sull'equilibrio della reazione. Esso **influenza solo la velocità di raggiungimento dell'equilibrio o della conversione totale** nel caso di reazioni che procedano fino a totale scomparsa dei reagenti.

La sua presenza permette una via alternativa e più veloce alla reazione, in pratica un nuovo meccanismo ad energia di attivazione inferiore:



Raffigurazione delle posizioni energetiche per la generica reazione endotermica $R \rightarrow P$ in presenza di un catalizzatore. CAC rappresenta il complesso attivato, E'_{ad} l'energia di attivazione per la reazione diretta ($R \rightarrow P$) ed E'_{ai} l'energia di attivazione per la reazione inversa ($P \rightarrow R$).



Palmisano, Schiavello
Fondamenti di Chimica, III Ed.
EdiSES

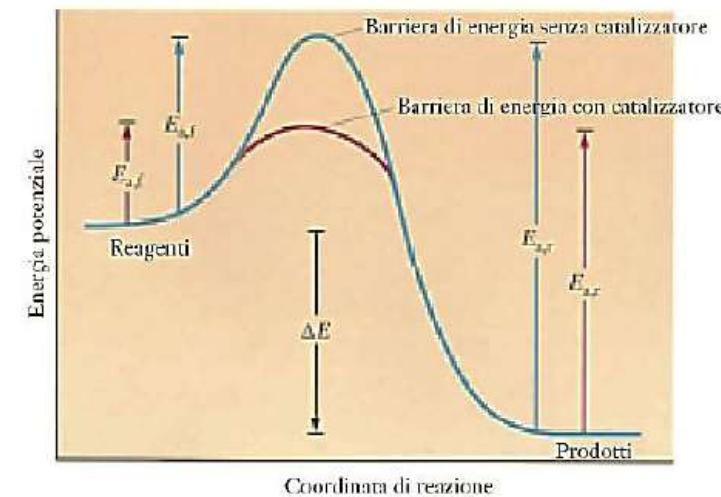


FIGURA 13.17 Il modo principale in cui un catalizzatore accelera una reazione è la diminuzione dell'energia di attivazione. Qui si vede sia il percorso di reazione senza catalizzatore (blu) che con il catalizzatore (rosso).

Il reagente può formare con il catalizzatore un **compleSSO attivato** (composti intermedi che scompaiono a fine reazione perché si evolvono nei prodotti e riformano i reagenti) con un contenuto energetico inferiore a quello previsto per la stessa reazione non catalizzata.



La catalisi omogenea

Nella maggioranza dei casi sfruttati nella pratica, la catalisi conduce a percorsi di reazione caratterizzati da una minore energia di attivazione totale, con un conseguente aumento della velocità di reazione; **ci sono anche casi in cui l'intervento di un catalizzatore implica meccanismi che abbassano la velocità**: si parla in questo caso di **catalizzatori negativi o inibitori** (in realtà il loro ruolo è quello di interagire con un altro catalizzatore presente nel sistema annullandone l'azione).

CATALISI OMOGENEA

Il catalizzatore è nella stessa fase di reagenti e prodotti

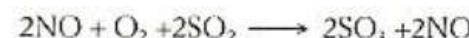
Estimiamo come esempio di catalisi omogenea la seguente reazione in fase gassosa:



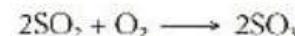
Essa è molto lenta in assenza di catalizzatori, ma in presenza di **ossido di azoto, NO** che ~~è~~ **funge da catalizzatore**, essa avviene velocemente nei seguenti stadi:



Sommendo le reazioni (a) e (b), dopo avere eliminato il prodotto intermedio NO_2 , otteniamo:



L'ossido di azoto si trova inalterato all'inizio e alla fine della reazione, quindi possiamo ometterlo nella reazione globale, ottienendo così:



Quest'ultima reazione è formalmente uguale a quella in assenza di catalizzatore, ma essa **viene più velocemente** perché il suo decorso prevede due stadi veloci.



La catalisi eterogenea

Il catalizzatore NON è nella stessa fase di reagenti e prodotti. I più comuni catalizzatori eterogenei sono costituiti da solidi porosi o finemente polverizzati.

Per trattare la catalisi eterogenea occorre tener presente che **gli atomi o ioni che si trovano sulla superficie di un solido sono in uno stato intrinsecamente diverso rispetto a quelli esistenti all'interno** e ciò provoca una **particolare reattività della superficie nei confronti di specie** (molecole, atomi o ioni) esterne. Lo stadio che limita la velocità ha luogo sulla superficie del catalizzatore solido e, per questo, la catalisi eterogenea viene anche detta catalisi di superficie. La **chimica delle superfici** è quel ramo che si occupa di questo tipo di interazioni.

Le molecole dei reagenti, legandosi alla superficie del catalizzatore, indeboliscono i propri legami e possono così prendere parte, più facilmente, ad una reazione con un'altra molecola. In assenza di catalizzatore le stesse molecole, per poter reagire, dovrebbero possedere un'energia media più elevata.

I catalizzatori possono inattivarsi in seguito al processo di avvelenamento che consiste nell'adsorbimento di una molecola sulla superficie catalitica tale da inibirne l'attività superficiale. I metalli pesanti (e.g., Pb) sono potenti veleni di alcuni catalizzatori eterogenei.



La catalisi eterogenea

Una **reazione catalitica eterogenea** può essere suddivisa nei seguenti stadi:

- diffusione reagenti dalla fase fluida verso la superficie solida del catalizzatore
- adsorbimento di uno o più reagenti
- reazioni sulla superficie che coinvolgono almeno una specie adsorbita
- desorbimento dei prodotti dalla superficie
- diffusione dei prodotti dalla superficie solida verso il fluido

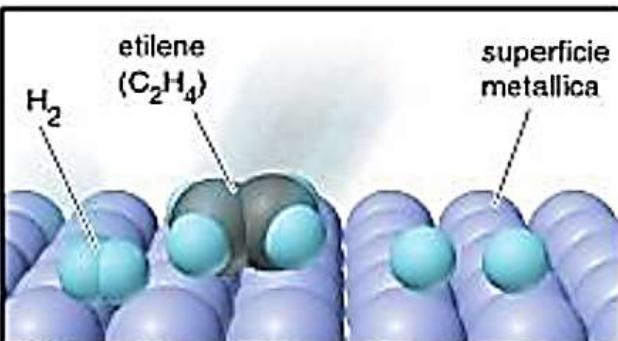
Si dice che una specie chimica si **adsorbe su un'altra se essa si concentra sulla superficie di quest'ultima**. Se la specie che si adsorbe (adsorbato) instaura con l'adsorbente delle interazioni la cui forza è simile a quella dei legami chimici covalenti si parla di **chemisorbimento** (adsorbimento chimico, almeno $40 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), se invece l'energia di adsorbimento non è sufficientemente grande ($< 17 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) si parla di **fisisorbimento** (adsorbimento fisico).

Gli atomi della superficie direttamente coinvolti nell'interazione con la specie che viene adsorbita costituiscono il **sito o centro di adsorbimento**. Quelli che intervengono nel processo catalitico vengono chiamati **siti o centri attivi**.

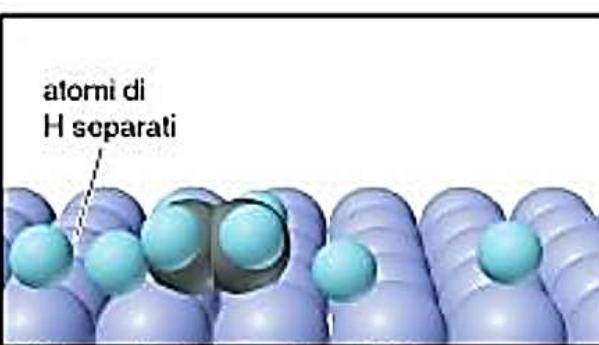


La catalisi eterogenea

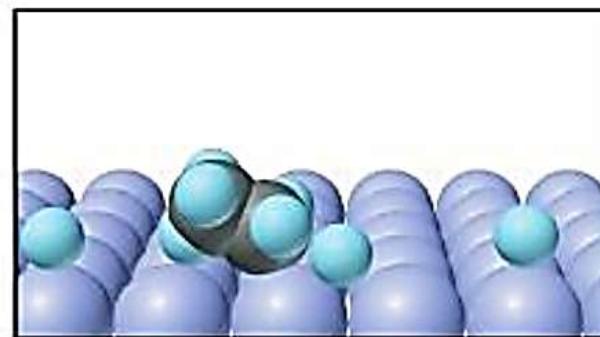
Profilo di reazione sulla superficie di un catalizzatore



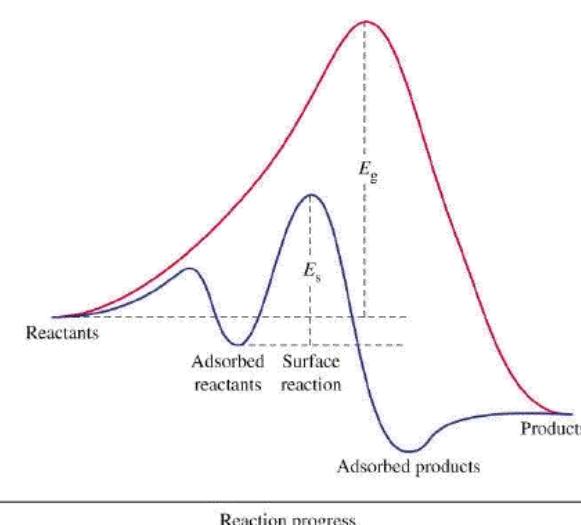
- ① H_2 e C_2H_4 si avvicinano alla superficie metallica e vengono adsorbibili



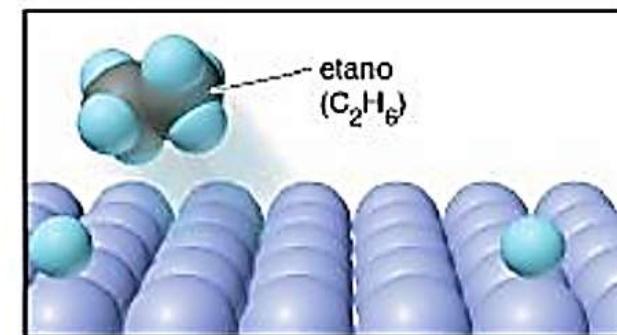
- ② Lo stadio limitante la velocità è la rottura del legame H—H.



- ③ Un atomo di H si lega a C_2H_4 adsorbito.



Fonte: Chimica Generale, Petrucci, Harwood, Herring, Ed. americana



- ④ Si forma un altro legame C—H e C_2H_6 abbandona la superficie.

Applicazioni pratiche della catalisi

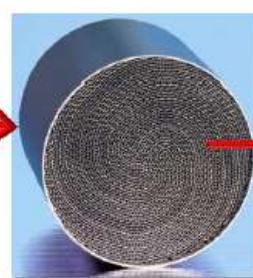
Un esempio pratico di catalisi è la **marmitta catalitica**.

Questo elemento funge da *abbattitore delle emissioni nocive di gas di scarico del motore, favorendo la completa ossidazione e riduzione dei gas di scarico.*

Tale abbattimento consiste nel promuovere, tramite un'apposita spugna di materiale catalitico, la completa ossidazione dei gas di scarico, convertendo gli idrocarburi incombusti (C_nH_m), gli ossidi di azoto (NO) e il monossido di carbonio (CO) in anidride carbonica (CO_2), acqua (H_2O) e azoto (N_2).

L'elemento attivo nella depurazione dei gas di scarico emessi da un motore termico è costituito da un corpo dotato di centinaia di piccoli canali, oppure in passato da sferette di ceramica, che permettono il passaggio del gas di scarico attraverso gli interstizi; questo corpo può essere in metallo oppure in ceramica.

Su di esso viene depositato uno strato aggrappante e poi viene depositato per impregnazione e successiva cottura in forno il metallo nobile (platino, palladio, iridio), in quantità ben determinate.



- Pt (ottimo catalizzatore per le ossidazioni)
- Rh (ottimo catalizzatore per le riduzioni)
- Al_2O_3 : supporto per disperdere il catalizzatore e aumentare la superficie di contatto.
- Attenzione!!!** Alcuni metalli (e.g., Pb) possono «avvelenare» il catalizzatore.

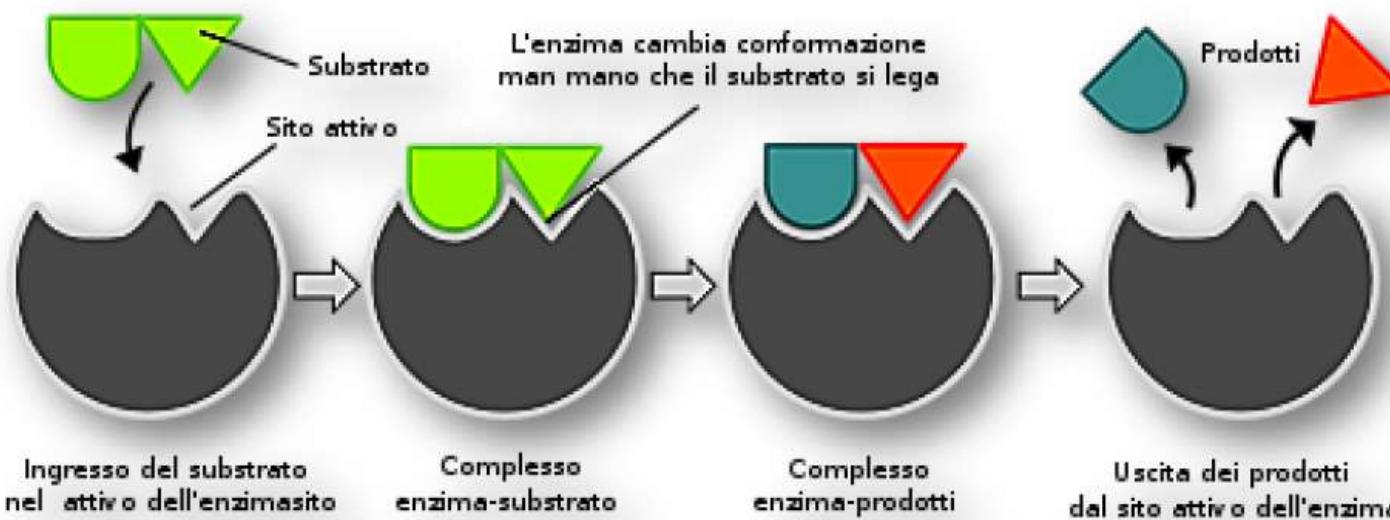
Nell'ambito della **chimica industriale**, il meccanismo della catalisi viene sfruttati in una moltitudine di processi chimici, tra cui la **produzione di fibre sintetiche, di medicinali e di additivi alimentari**.

I catalizzatori biologici: gli enzimi

Gli enzimi sono i catalizzatori dei sistemi biologici. La parola enzima deriva dal greco ($\epsilon\nu\mu\omega$ = nel lievito). La stragrande maggioranza degli enzimi sono proteine (proteine enzimatiche). Una piccola minoranza di enzimi sono molecole di RNA.

Sono sostanze che accelerano in maniera specifica certe reazioni chimiche, in substrati particolari, senza partecipare alle reazioni stesse. Il substrato verde ha 2 componenti che devono essere scissi in una determinata reazione chimica. L'enzima specifico accoglie il substrato e fornisce il prodotto della reazione con il risultato di avere 2 prodotti scissi.

A questo punto l'enzima specifico di questa reazione è pronto per una nuova reazione su un nuovo substrato dello stesso tipo. L'enzima infatti non viene consumato durante la reazione.



Enzimi e catalizzatori non biologici: differenze

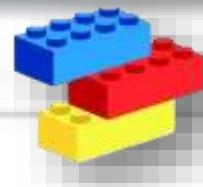
Velocità di reazioni più elevate: le **velocità** delle reazioni catalizzate dagli enzimi sono normalmente da **10^6 a 10^{14} superiori** rispetto a quelle delle corrispondenti trasformazioni chimiche non catalizzate e almeno di diversi ordini di grandezza superiori a quelle delle corrispondenti reazioni catalizzate per via chimica.

Condizioni di reazione più blande: le reazioni catalizzate dagli enzimi avvengono in **condizioni relativamente più moderate**, a temperature inferiori a 100 °C e pressione atmosferica e pH prossimo alla neutralità. Al contrario, la catalisi chimica richiede sovente temperature e pressioni elevate e valori di pH estremi.

Maggiore specificità di reazione: gli enzimi esibiscono un **grado specificità** per substrati e prodotti straordinariamente superiore rispetto ai catalizzatori chimici.

Possibilità di regolazione: le attività catalitiche di numerosi enzimi variano in risposta alle **concentrazioni di sostanze diverse dai loro substrati**.

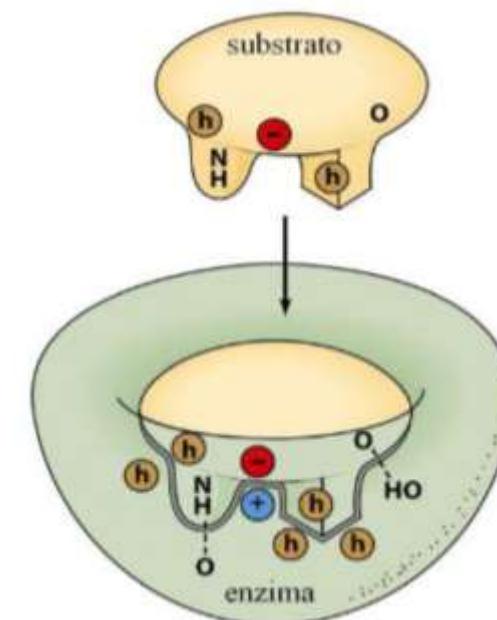




Enzimi: maggiore specificità di reazione

Un sito di legame per un substrato è costituito da una fessura posta sulla superficie dell'enzima, la cui forma è complementare al substrato (**complementarietà geometrica**). I residui aminoacidici presenti nel sito attivo sono disposti in modo da attrarre il substrato mediante interazioni di van der Waals, elettrostatiche, idrofobiche e legami idrogeno (**complementarietà elettronica**).

Concetto importante: gli enzimi abbassano l'energia di attivazione della reazione



La complementarietà substrato/enzimi è il fondamento del modello chiave-serratura di Fischer



Emil Fischer
premio Nobel 1902

L'inibizione enzimatica

Gli **inibitori** sono sostanze che legandosi all'enzima ne **riducono l'attività**, influenzandone il **legame con il substrato** (K_M) o il suo **numero di turnover** (k_{CAT}).

Possono essere suddivisi in:

- **inibitori irreversibili** (o inattivatori): questi si legano così saldamente all'enzima da bloccarne permanentemente l'attività
- **inibitori reversibili**: riducono l'attività legandosi reversibilmente all'enzima. Sono suddivisi in:
 1. inibitori competitivi
 2. inibitori incompetitivi
 3. inibitori non competitivi (inibizione mista)

