

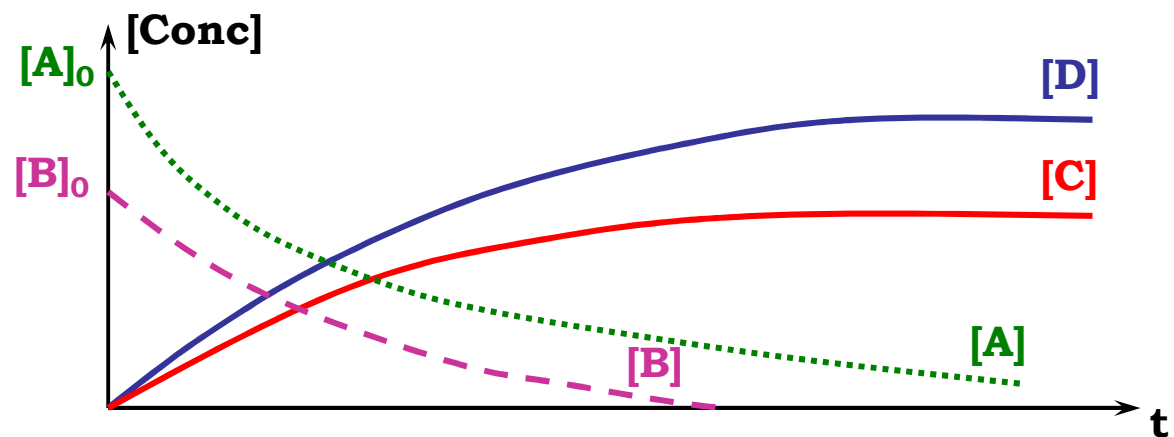
# Cinetica Chimica

Si definisce CINETICA CHIMICA  
lo studio della velocità di trasformazione della materia

Reazioni velocissime: $< 10^{-8}$ s	Reazioni Acido-Base, Esplosioni (TNT, $\text{KClO}_4$ )
Reazioni veloci: $10^{-3}$ s	Reazioni tra ioni in soluzione
Reazioni a velocità intermedia: $10^1$ - $10^3$ s	Reazioni organiche in soluzione
Reazioni lente: $10^6$ s	Fermentazione
Reazioni lentissime: $> 10^8$ s	Ossidazione aerobica di carbone, legna...

## Velocità di Reazione

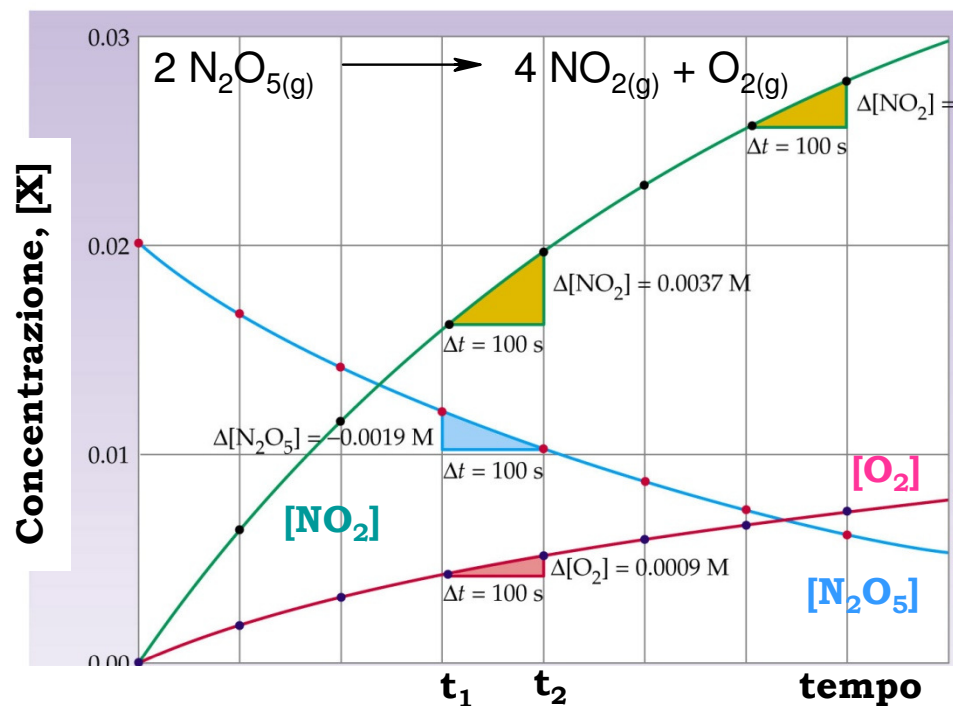
Si consideri la generica reazione chimica  $aA + bB \longrightarrow cC + dD$



Si definisce VELOCITÀ DI REAZIONE,  $v$ , la velocità di scomparsa dei reagenti A o B, oppure la velocità di comparsa dei prodotti C o D:

$$v = -1/a \, d[A]/dt = -1/b \, d[B]/dt = 1/c \, d[C]/dt = 1/d \, d[D]/dt$$

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

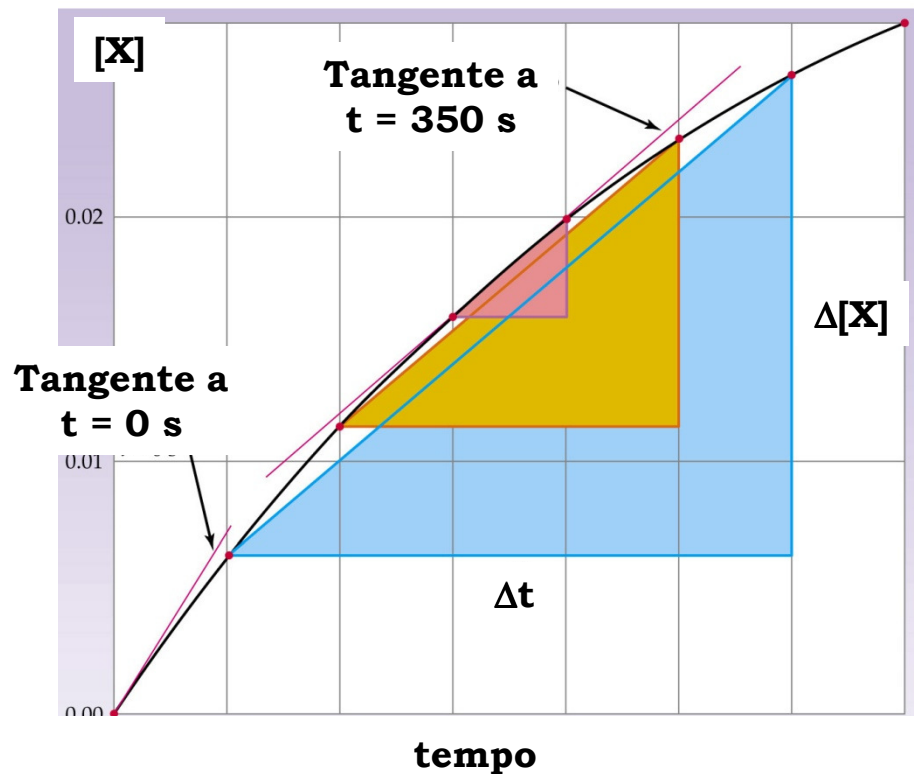


Concentrazioni, misurate a 55 °C, in funzione del tempo, durante la reazione di decomposizione di  $\text{N}_2\text{O}_5(\text{g})$  (inizialmente 0.0200 M) a  $\text{NO}_2(\text{g})$  e  $\text{O}_2(\text{g})$ . Al decrescere di  $[\text{N}_2\text{O}_5]$ ,  $[\text{NO}_2]$  e  $[\text{O}_2]$  aumentano.

La pendenza dell'ipotenusa dei triangoli in figura è la velocità media con cui variano le concentrazioni di reagenti e prodotti nell'intervallo di tempo sotteso dai triangoli.

Si definiscono:

- VELOCITÀ MEDIA tra  $t_1$  e  $t_2$        $= ([X]_2 - [X]_1) / (t_2 - t_1) = \Delta[X] / \Delta t$
- TEMPO DI DIMEZZAMENTO,  $t_{1/2}$  tempo necessario affinché la concentrazione di X,  $[X]$ , si dimezzi rispetto al valore iniziale,  $[X]_0$ .



Quanto più diminuisce  $\Delta t$  attorno a un punto  $t$  prescelto (in figura  $t = 350$  s), tanto più il triangolo si approssima ad un punto. La pendenza dell'ipotenusa si approssima alla pendenza della tangente alla curva nel punto  $t$ . Tale pendenza è la velocità istantanea della reazione al tempo  $t$ . La velocità iniziale della reazione è la pendenza della tangente per  $t = 0$ .

Riformulando, si definiscono:

□ VELOCITÀ ISTANTANEA =  $\lim_{(\Delta t \rightarrow 0)} \Delta[X] / \Delta t = d[X] / dt$

□ VELOCITÀ INIZIALE =  $\lim_{(\Delta t \rightarrow 0)} (\Delta[X] / \Delta t)_{t=0} = (d[X] / dt)_{t=0}$

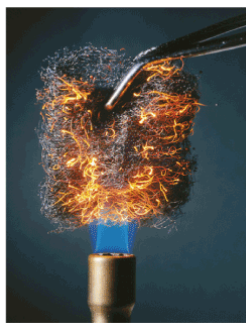
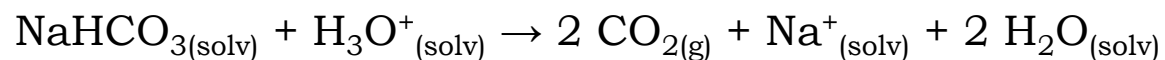
## Velocità di Reazione e Condizioni di Reazione

Affinché una reazione possa avvenire è necessario che le particelle (atomi, molecole, ioni...) dei reagenti entrino in contatto tra loro in modo da consentire la ridistribuzione degli atomi costituenti. Le reazioni vengono spesso condotte in fase gassosa o in soluzione per consentire mobilità adeguate.

Almeno quattro fattori influiscono sulla velocità di reazione:

### □ CONCENTRAZIONE DEI REAGENTI

**E.g. 1.** Una data quantità di bicarbonato di sodio (principio attivo, *e.g.*, dell'Alka-Selzer) si scioglie prima in acqua pura che in una miscela acqua-etanolo. La reazione coinvolta è:



aria

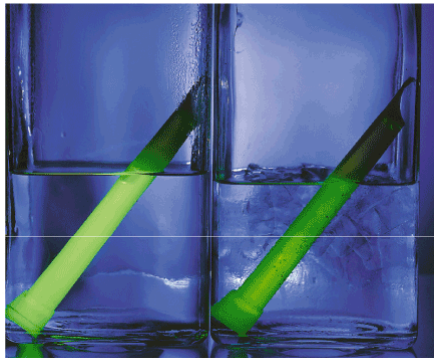


O<sub>2</sub> puro

**E.g. 2.** La lana di acciaio si ossida all'aria (20% O<sub>2</sub>) a dare Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (ruggine) molto più lentamente che non in atmosfera di O<sub>2</sub> al 100%.

## ❑ TEMPERATURA DELL'AMBIENTE DI REAZIONE

**E.g. 1.** è esperienza comune che, all'aumentare della temperatura, le reazioni decorrano più velocemente (*e.g.* la dissoluzione di un sale, come il 'sale da cucina' NaCl, in acqua è tipicamente favorita da un aumento termico).



**E.g. 2.** La reazione di chemiluminescenza che ha luogo nelle barrette luminose è tanto più lenta quanto più bassa è la temperatura.

## ❑ AREA SUPERFICIALE DI UN REAGENTE SOLIDO

Solo le particelle superficiali di un solido sono disponibili alla reazione. Quanto è maggiore l'area superficiale del solido (*e.g.* quanto più piccolo è il particolato), tanto maggiori le particelle a disposizione per la reazione.

## ❑ PRESENZA DI UN CATALIZZATORE

## Equazione di Velocità o Legge Cinetica

Data la generica reazione  $aA + bB \longrightarrow cC + dD$

si definisce LEGGE CINETICA l'equazione che esprime la *velocità di reazione istantanea*  $v$  in funzione delle concentrazioni delle sostanze presenti:

$$v = v([A], [B], [C], \dots)$$

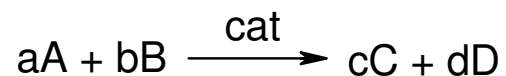
Spesso  $v = k[A]^x[B]^y[C]^z$

ove •  $k$  = COSTANTE DI VELOCITÀ

•  $(x + y + z)$  = ORDINE DI REAZIONE

•  $x, y, z$  *non necessariamente* uguali ad  $a, b$  e  $c$  (coefficienti stechiometrici della reazione bilanciata), devono essere determinati sperimentalmente. Possono essere interi o frazionari, positivi o negativi. L'ordine complessivo di una reazione è importante perché fornisce informazioni sul possibile meccanismo con cui essa avviene. I singoli  $x, y, z$  sono gli ordini di reazione rispetto alla sostanza a cui sono riferiti: la reazione di esempio è di ordine  $x$  rispetto ad  $A$ , di ordine  $y$  rispetto a  $B$ , di ordine  $z$  rispetto a  $C$ , di ordine globale  $(x + y + z)$ .

- Anche un catalizzatore (che non compare nell'equazione di reazione) può concorrere alla definizione dell'equazione di velocità:



$$\mathbf{v} = \mathbf{v}([\mathbf{A}], [\mathbf{B}], [\mathbf{C}], [\mathbf{cat}] \dots)$$

- La costante di velocità  $k$  deve essere determinata sperimentalmente a ogni data temperatura di reazione. Nota  $k$  ad una temperatura  $T$ ,  $k_T$ , è possibile calcolare la velocità  $v_i$  di reazione per diverse concentrazioni  $[X_i]$  a quella temperatura:

$$v_1 = k_T[A_1]^x[B_1]^y[C_1]^z$$

$$v_2 = k_T[A_2]^x[B_2]^y[C_2]^z$$

La velocità di reazione può essere determinata sperimentalmente, misurando la variazione della concentrazione di un reagente,  $[X]$ , in funzione del tempo. Talvolta  $[X]$  si determina in maniera indiretta, mediante la misurazione di grandezze di cui  $[X]$  è funzione. Esistono *e.g.* metodi di analisi chimica che consentono la determinazione di:

- Colore
- Rotazione luce polarizzata
- Indice di rifrazione
- Spettri di assorbimento
- Spettrometria di massa
- Metodi elettrici (potenziale elettrochimico, conducibilità)
- Conduttività termica
- Viscosità
- Calore di reazione
- Punti di gelo

Si consideri la generica reazione chimica  $aA + bB \longrightarrow cC + dD$

$t = 0$



Introduco A e B  
con  $[A]_0$  e  $[B]_0$  noti

$t > 0$

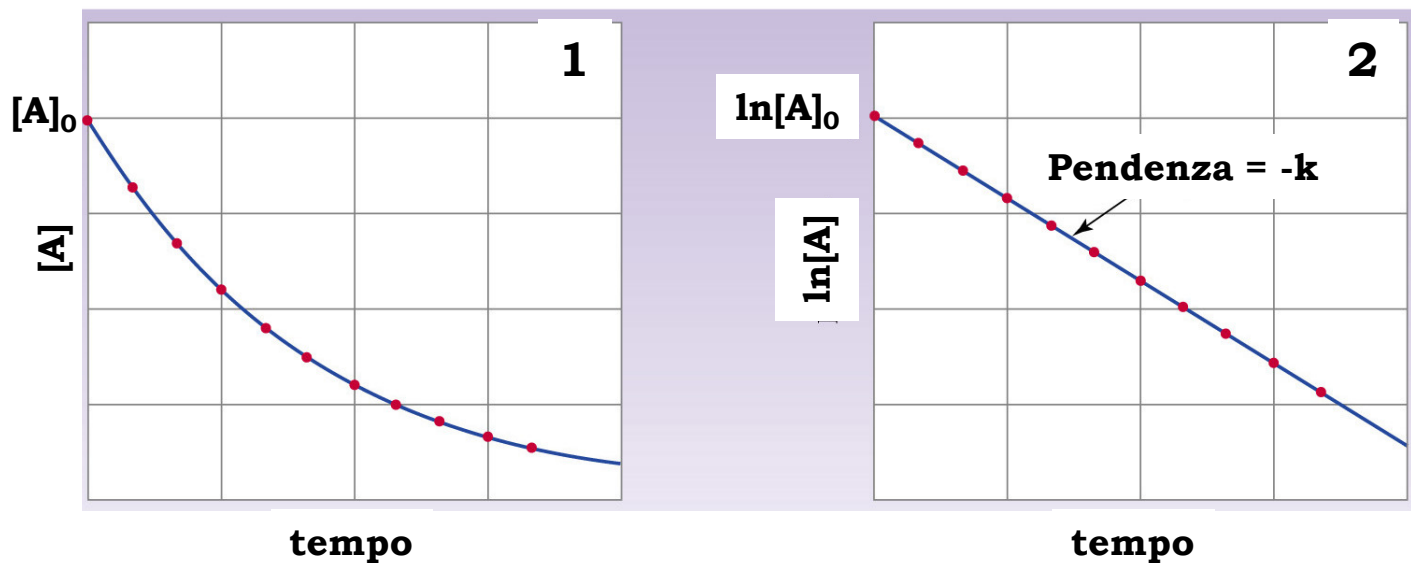
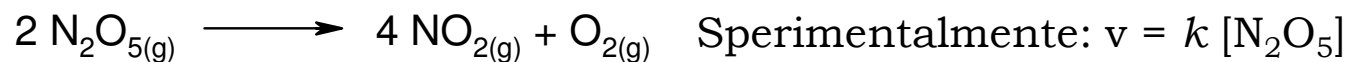


$[A]$  e  $[B]$   
Misurabili con

Metodi fisici.  
In situ, in tempo reale

Metodi chimici:  
Ex situ, interruzione della reazione

## Velocità di Reazione di Primo Ordine



Si supponga, per generalità,  $[\text{N}_2\text{O}_5] = [\text{A}]$ :

$$v = -d[\text{A}]/dt = k[\text{A}]$$

$$\ln [\text{A}]/[\text{A}]_0 = -kt$$

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

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

$$v = -d[\text{A}]/dt = -k [\text{A}]_0 e^{-kt}$$

EQUAZIONE CINETICA INTEGRATA

(si confronti con  $y = ax + b$ ; *Figura 2*)

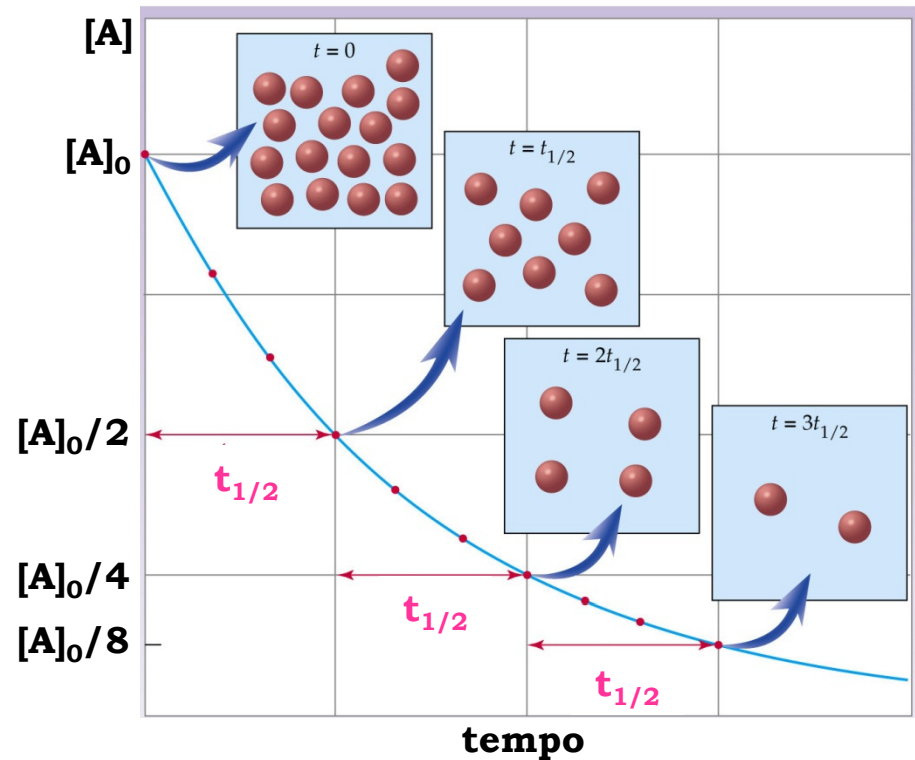
VARIAZIONE ESPONENZIALE di [A] (*Figura 1*)

VELOCITÀ di REAZIONE di I ORDINE

Ci si soffermi sull'equazione cinetica integrata  $\ln [A]_t/[A]_0 = -kt$

- ❑ Misurato  $[A]/[A]_0$  al tempo  $t$ , posso determinare la costante di velocità  $k$ .
- ❑ Note  $k$  e  $[A]_0$ , posso determinare la concentrazione residua  $[A]_t$  della specie reagente A al tempo  $t$ .
- ❑ Note  $[A]_0$  e  $k$ , posso determinare il tempo  $t$  necessario a ridurre la concentrazione del reagente A al valore  $[A]_t$ .
- ❑  $\ln[A]_t/[A]_0$  è adimensionale:  
per una reazione di primo ordine,  $k$  non dipende da  $[A]$ .

$[A]_0$  = concentrazione di A al tempo  $t = 0$ , corrispondente all'inizio dei rilevamenti, non necessariamente all'inizio effettivo dell'esperimento..



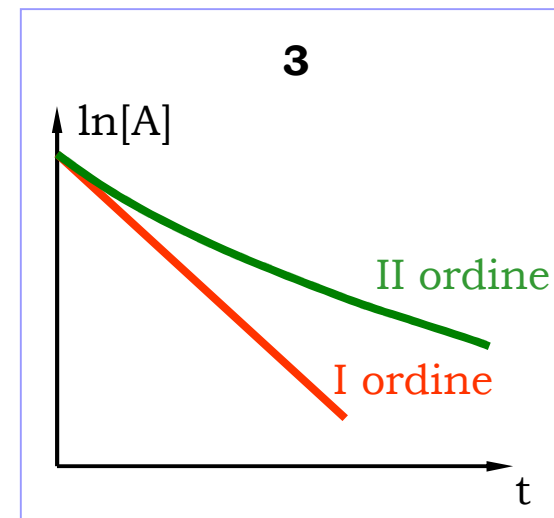
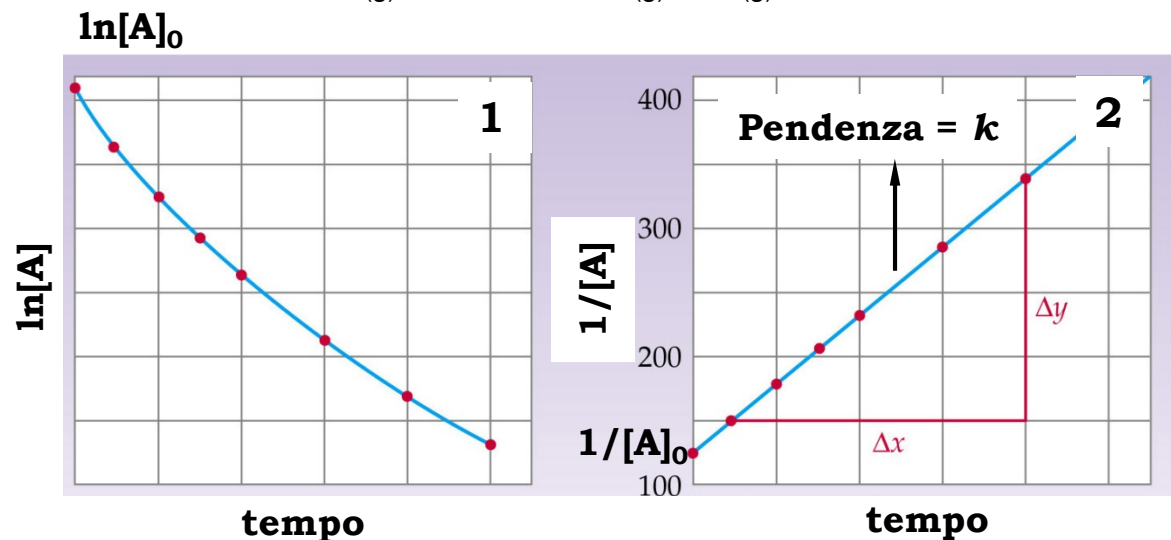
Riprendiamo l'equazione  $\ln[A] = \ln[A]_0 - kt$

$$t = 1/k \ln [A]_0/[A]$$

per  $[A] = \frac{1}{2}[A]_0$

$$t_{1/2} = 1/k \ln [A]_0/\frac{1}{2}[A]_0 = \ln 2/k = 0.693/k \quad \underline{\text{non dipende da } [A]_0}$$

## Velocità di Reazione di Secondo Ordine



Si supponga, per generalità,  $[\text{HI}] = [\text{A}]$ :

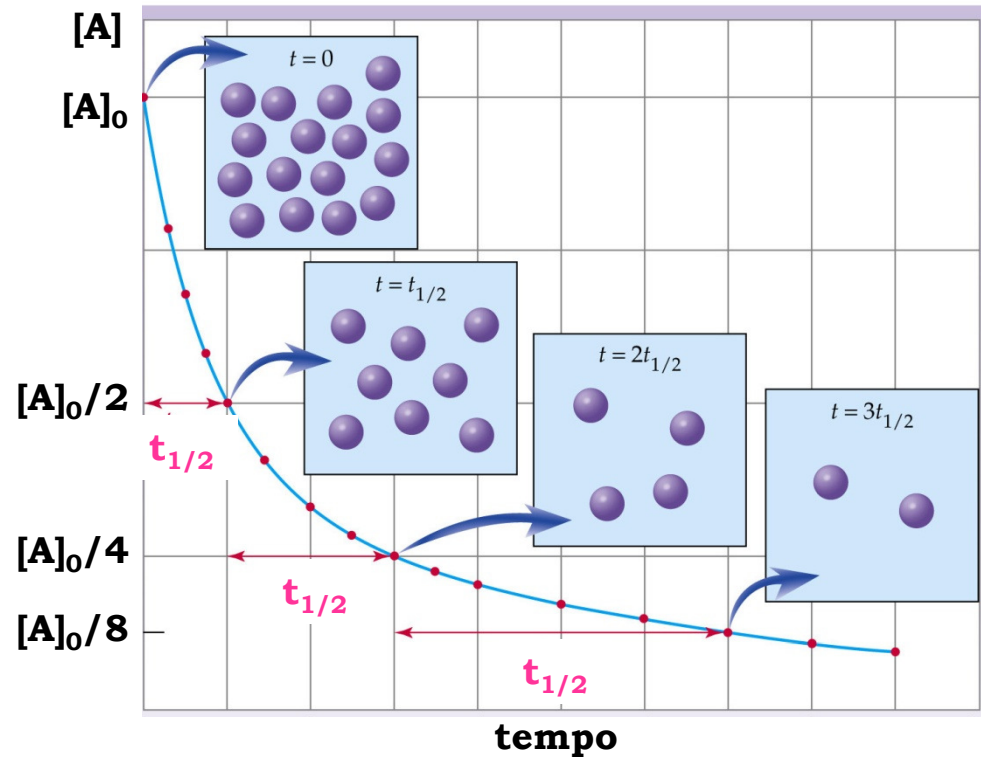
$$1/[\text{A}] = 1/[\text{A}]_0 + kt \quad (\text{si confronti con } y = a + bx; \text{ Figura 2})$$

(equazione valevole anche per reazioni  $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{prodotti}$  se  $[\text{A}]_0 = [\text{B}]_0$ ; in questo caso  $v = k[\text{A}][\text{B}]$ )

$$[\text{A}] = 1/[1/[\text{A}]_0 + kt] = [\text{A}]_0/[kt[\text{A}]_0 + 1] \quad \text{con } kt[\text{A}]_0 \gg 1, \text{ ovvero}$$

$$[\text{A}] \approx 1/kt \quad \text{più 'lenta' di } [\text{A}] = [\text{A}]_0 e^{-kt} \quad (\text{Figura 3})$$

$$v = -d[\text{A}]/dt = k[\text{A}]_0^2/(kt[\text{A}]_0 + 1)^2 \approx k'[\text{A}]^2 \quad \text{VELOCITÀ di REAZIONE di II ORDINE}$$



Riprendiamo l'equazione  $1/[A] = 1/[A]_0 + kt$

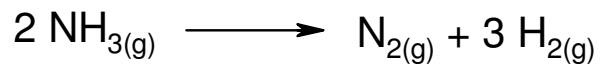
$$t = 1/k (1/[A] - 1/[A]_0)$$

per  $[A] = \frac{1}{2}[A]_0$

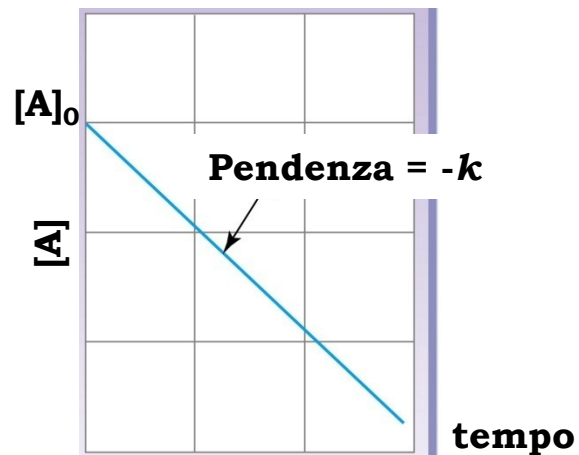
$$t_{1/2} = 1/k (2/[A]_0 - 1/[A]_0) = (k[A]_0)^{-1}$$

dipende da  $[A]_0$ : ogni dimezzamento richiede  $t$  diverso rispetto al precedente

## Velocità di Reazione di Ordine Zero



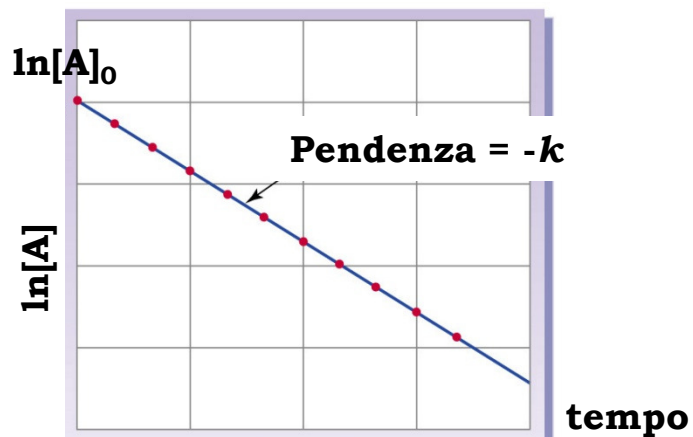
Sperimentalmente:  $v = k$



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

$$t_{1/2} = k[A]_0/2$$

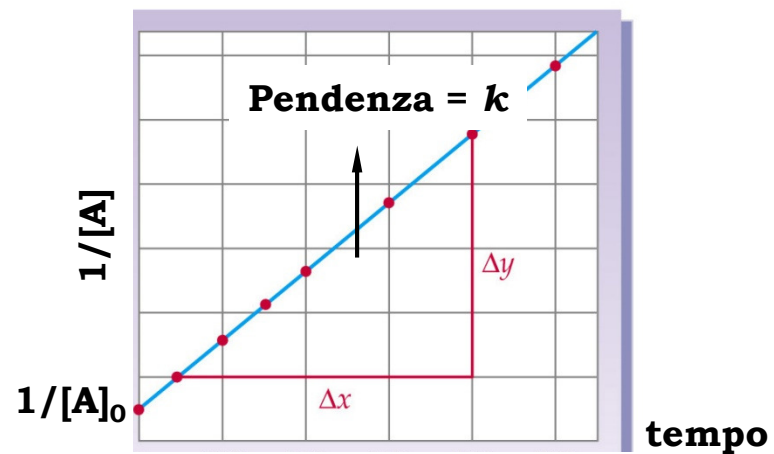
### I Ordine



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

$$t_{1/2} = 0.693/k$$

### II Ordine



$$1/[A] = 1/[A]_0 + kt$$

$$t_{1/2} = (k[A]_0)^{-1}$$

In forma tabulare:

<b>Ordine</b>	<b>Legge cinetica</b>	<b>Equazione cinetica integrata</b>	<b>Diagramma lineare</b>	<b>Pendenza</b>	<b>Unità di k</b>
0	$k[A]^0$	$[A] - [A]_0 = -kt$	$[A] \text{ vs } t$	$-k$	$\text{mol L}^{-1} \text{ s}^{-1} = \text{M s}^{-1}$
1	$k[A]^1$	$\ln[A] - \ln[A]_0 = -kt$	$\ln[A] \text{ vs } t$	$-k$	$\text{s}^{-1}$
2	$k[A]^2$	$1/[A] - 1/[A]_0 = kt$	$1/[A] \text{ vs } t$	$k$	$\text{L mol}^{-1} \text{ s}^{-1} = \text{M}^{-1} \text{ s}^{-1}$

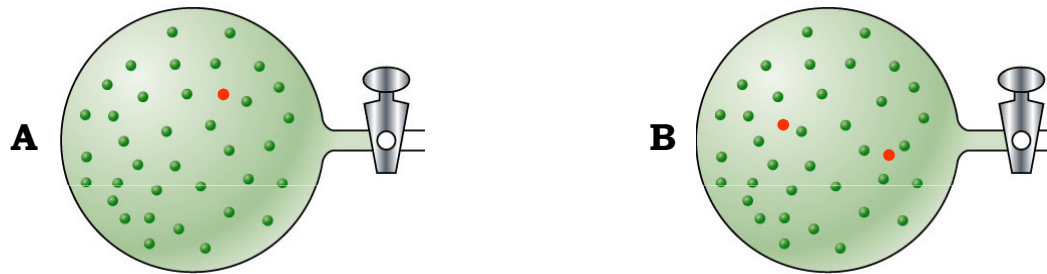
❑ Per distinguere tra ordini di reazione zero, primo e secondo è possibile riportare in grafico i dati sperimentali di concentrazione  $[A]$  in funzione del tempo, secondo le diverse dipendenze funzionali riportate in tabella: quando la curva ottenuta è una retta, si è individuata la corretta equazione cinetica integrata, *i.e.* il corretto ordine.

❑ Le equazioni cinetiche integrate consentono anche, via metodi grafici, la determinazione della costante di velocità  $k$ .

# Teoria delle Collisioni

La TEORIA DELLE COLLISIONI assume che le «particelle» (ioni, molecole...) devono collidere tra loro perché la reazione avvenga.

Il primo fattore che influisce sulla frequenza  $f$  delle collisioni utili alla reazione è la CONCENTRAZIONE DEI REAGENTI (per una reazione bimolecolare, *e.g.*,  $f \propto [\mathbf{A}][\mathbf{B}]$ ).



(A) 1 particella rossa si muove in uno spazio occupato da 50 verdi e promuove 5 collisioni al secondo. (B) 2 particelle rosse si muovono nel medesimo volume in presenza di 50 particelle verdi: ogni particella rossa promuove 5 collisioni al secondo, per un totale di 10 urti al secondo potenzialmente utili.

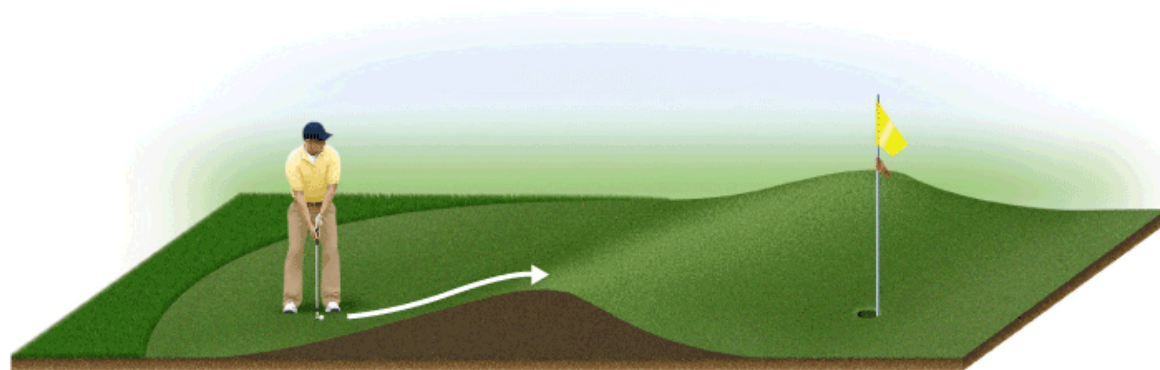
Secondo la teoria cinetica dei gas, se ogni collisione fosse efficace la reazione sarebbe completa in  $10^{-9} - 10^{-10}$  s. Devo considerare *almeno* altri due fattori:

## 1) FATTORE ENERGETICO: $N = N_0 \exp(-E_a/RT)$

$N$  = particelle con energia adeguata a reagire

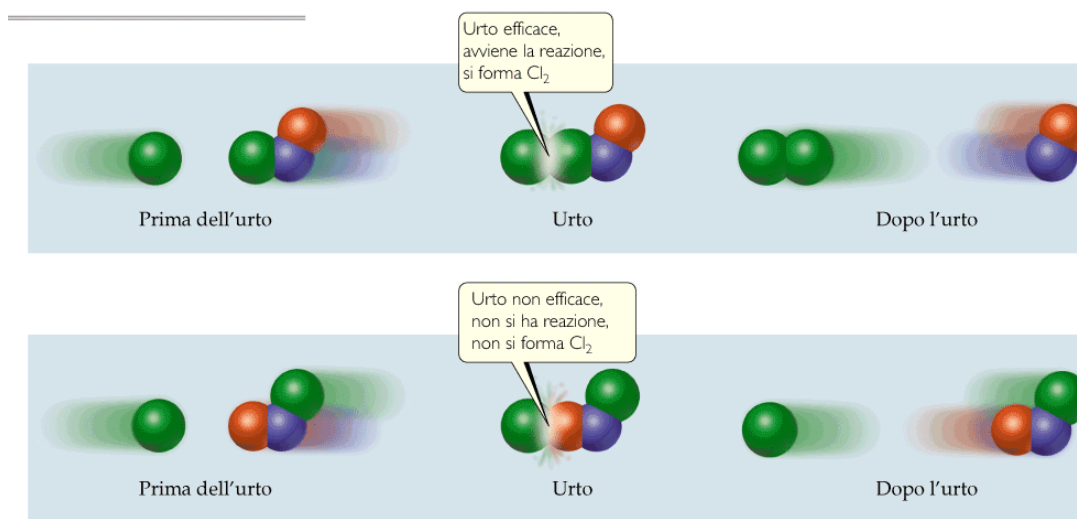
$N_0$  = particelle totali

Affinché le reazioni possano avvenire, le particelle reagenti devono superare una 'barriera di energia' ( $E_a$  ENERGIA o BARRIERA di ATTIVAZIONE). Più elevata è la barriera, più lenta è la reazione. L'energia disponibile come calore dall'ambiente per un sistema reagente a temperatura ambiente è solo 2-3 kJ mol<sup>-1</sup>.



## 2) FATTORE STERICO: $Z[A][B]$

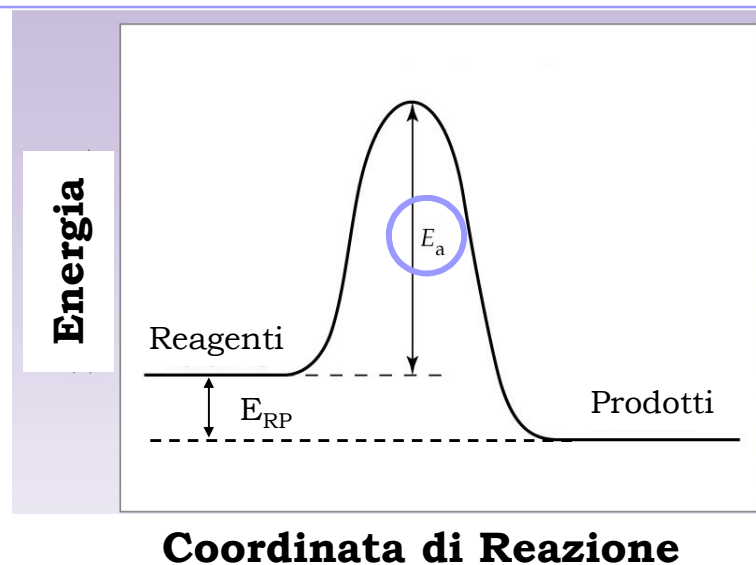
Le particelle devono collidere con una orientazione opportuna affinché l'urto sia efficace ai fini della reazione, *i.e.* non tutti gli urti determinano la formazione di prodotti. Nella reazione  $\text{NO}_{(g)} + \text{O}_{3(g)} \rightarrow \text{NO}_{2(g)} + \text{O}_{2(g)}$ , la cui legge cinetica è  $v = k[\text{NO}][\text{O}_3]$ , l'atomo di azoto di NO deve entrare in contatto con uno degli atomi terminali di  $\text{O}_3$ . Più sono complesse le molecole, più è difficile che si verifichi un urto con orientazione corretta. Avere l'energia minima per collidere è condizione necessaria, non sufficiente.



Ne risulta:

$$v = Z[A][B]N/N_0 = Z[A][B]\exp(-E_a/RT)$$

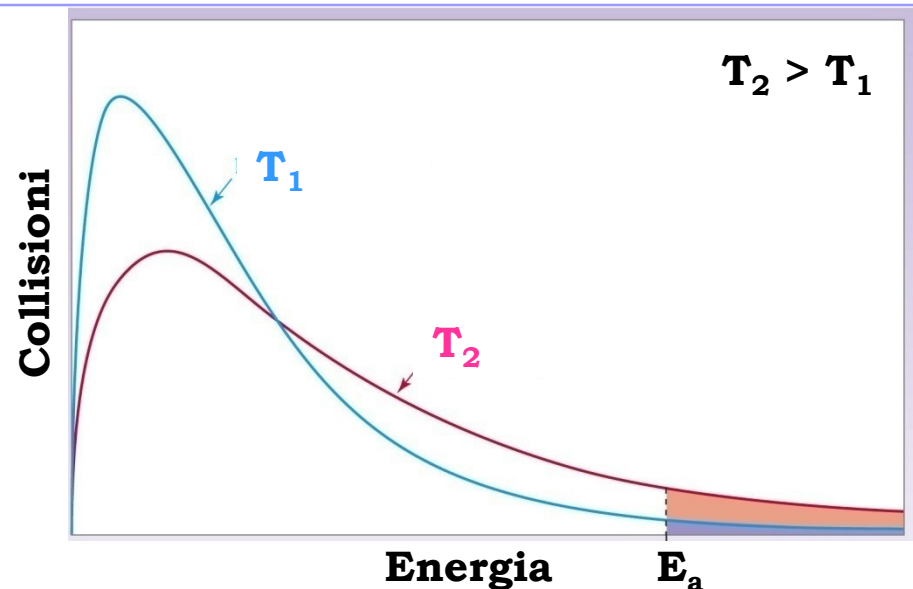
con  $k = Z \exp(-E_a/RT)$



Possono dar luogo a prodotti solo quei reagenti in grado di superare la 'barriera'  $E_a$ .

Raggiunta la cima della barriera la reazione può evolvere, con cessione di energia dal sistema verso l'ambiente, sia verso i prodotti, sia verso i reagenti.

Nel caso in figura i prodotti posseggono contenuto energetico inferiore rispetto ai reagenti: la reazione reagenti  $\rightarrow$  prodotti è esotermica e avviene con cessione del quantitativo netto di energia  $E_{RP}$ . La reazione inversa prodotti  $\rightarrow$  reagenti è endotermica e richiede un apporto energetico netto pari a  $E_{RP}$ .



Distribuzione energetica delle collisioni tra reagenti durante una reazione a due temperature  $T_1$  e  $T_2$ . Per ogni curva, l'area alla destra del valore limite  $E_a$  (energia di attivazione) rappresenta la frazione  $f$  di urti con energia sufficiente a consentire lo svolgimento della reazione.

A parità di  $E_a$ ,  $f$  aumenta all'aumentare della temperatura\*: temperature più elevate consentono un numero di collisioni maggiori con energia adeguata a superare la 'barriera di attivazione'.

\* L'aumento di 10 °C (in prossimità di  $T_{amb}$ ) aumenta  $k$  di un fattore compreso tra 1,5 e 4 (normalmente prossimo a 2), per reazioni con  $E_a$  di ca. 50 kJ mol<sup>-1</sup>.

## Equazione di Arrhenius

La dipendenza della velocità di reazione da *i)* frequenza delle collisioni, *ii)* orientamento corretto, *iii)* energia di attivazione, *iv)* temperatura viene riassunta dall'EQUAZIONE DI ARRHENIUS:

$$\ln k = \ln A - (E_a/RT)$$

$$k = A \exp(-E_a/RT)$$

ove

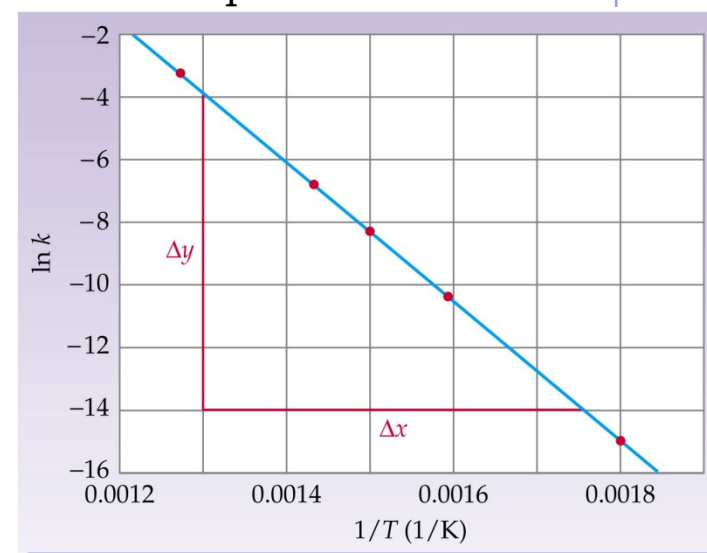
$E_a$  = ENERGIA DI ATTIVAZIONE

$\exp(-E_a/RT)$  si interpreta come la frazione di particelle aventi energia adeguata alla collisione

$A$  = FATTORE PREESPOENZIALE

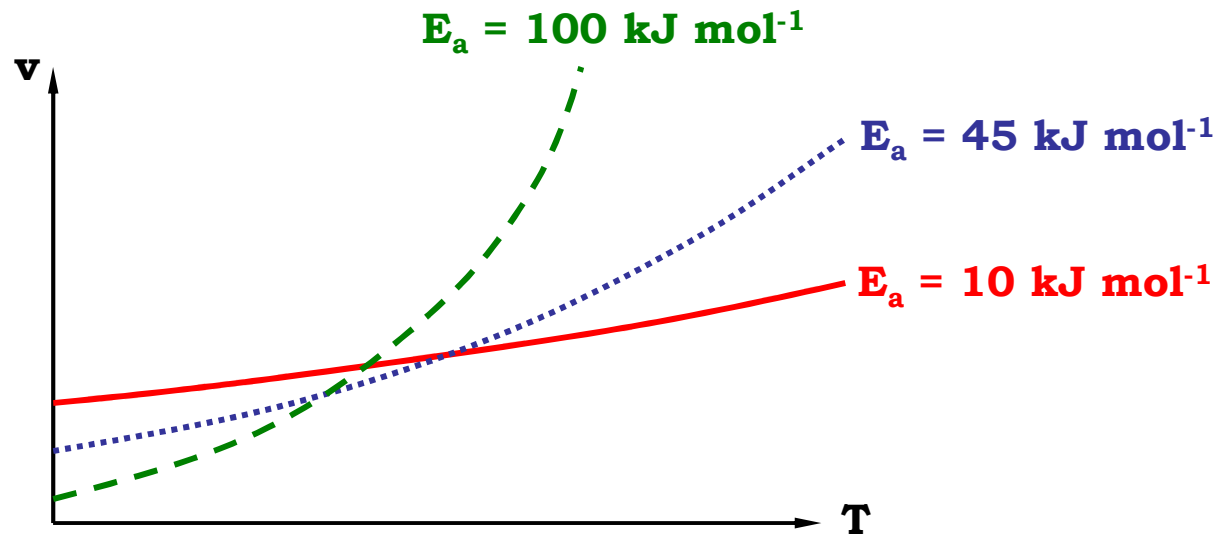
racchiude la frequenza delle collisioni e il corretto orientamento

Sperimentalmente:



$$k = A \exp(-E_a/RT)$$

Alte energie di attivazione comportano un cambiamento notevole della costante di velocità in funzione della temperatura



Sia per via grafica, sia algebricamente, *via* equazione di Arrhenius è possibile:

a) Calcolare  $E_a$  ad una data temperatura, nota  $k$

b) Calcolare  $k$  ad una data temperatura, nota  $E_a$

Algebricamente, *e.g.*, nota  $k$  a 2 temperature  $T_1$  e  $T_2$ , ipotizzando che  $A$  ed  $E_a$  siano indipendenti da  $T$ , si imposta:

$$\ln k_1 = \ln A - (E_a/RT_1)$$

$$\ln k_2 = \ln A - (E_a/RT_2)$$

$$\ln k_2/k_1 = -E_a/R(1/T_2 - 1/T_1)$$

da cui si ottiene  $E_a$ .

Si supponga:

$$k_2/k_1 = 2, T_2 = 300 \text{ K e } T_1 = 310 \text{ K}$$

Ne risulta:

$$\ln 2 = -E_a/8,31 (1/310 - 1/300)$$

$$E_a = 54 \text{ kJ mol}^{-1}$$

## Meccanismi di Reazione

MECCANISMO di REAZIONE: sequenza di reazioni elementari (o atti molecolari, stadi elementari) che descrivono la reazione globale (somma dei diversi stadi) e la successione degli eventi. Le equazioni degli stadi elementari devono sommarsi a dare l'equazione bilanciata globale. Ogni stadio elementare ha una propria energia di attivazione  $E_a$  e una propria costante di velocità  $k$ .

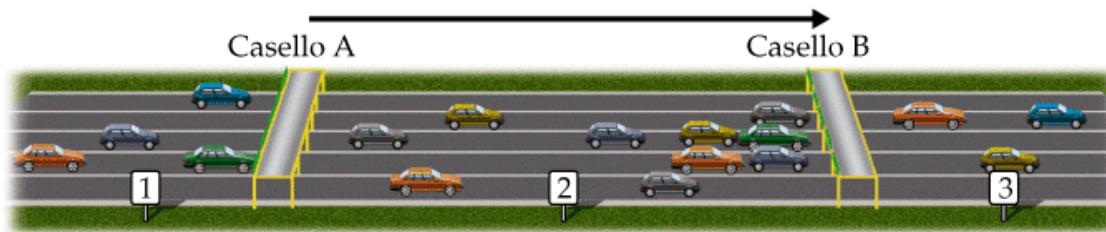
La legge cinetica di uno stadio elementare è data dal prodotto tra la  $k$  e le concentrazioni delle sostanze che reagiscono nello stadio considerato (al contrario di quanto avviene per una reazione globale):

<b>Stadio elementare</b>	<b>Molecolarità</b>	<b>Equazione cinetica</b>
$A \rightarrow \text{prodotti}$	Monomolecolare	$v = k[A]$
$A + B \rightarrow \text{prodotti}$	Bimolecolare	$v = k[A][B]$
$A + A \rightarrow \text{prodotti}$	Bimolecolare	$v = k[A]^2$
$2A + B \rightarrow \text{prodotti}$	Trimolecolare	$v = k[A]^2[B]$

La MOLECOLARITÀ di uno stadio elementare si riferisce al numero di entità (ioni, atomi, molecole...) che reagiscono in tale stadio. Stadi monomolecolare, bimolecolare, trimolecolare coinvolgono, rispettivamente, una, due, tre entità.

La molecolarità di uno stadio elementare è sempre un intero positivo e coincide con il suo ordine di reazione (al contrario di quanto accade per la reazione globale: una reazione di secondo ordine non decorre necessariamente secondo un meccanismo bimolecolare).

La velocità della reazione complessiva è determinata dalle velocità di tutti gli stadi elementari sino al più lento (STADIO DETERMINANTE DELLA VELOCITÀ, o rate determining step), ma è indipendente dalle velocità degli stadi successivi a esso.



Si consideri la reazione globale:  $2A + B \rightarrow X + Y$

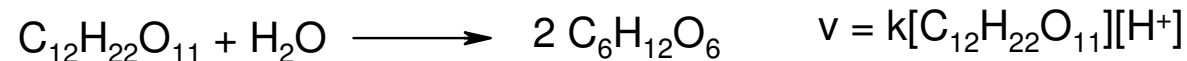
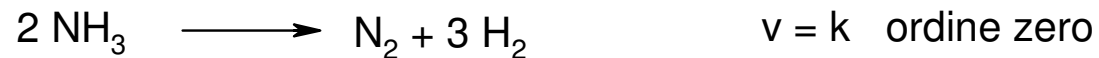
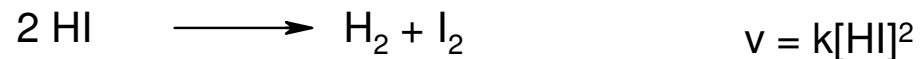
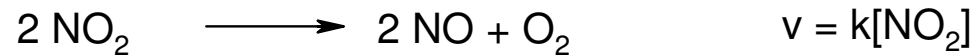
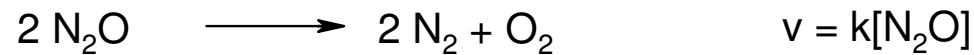
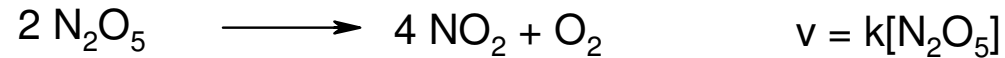
Stadio 1:  $A + B \rightarrow X + M$     lento,  $E_a$  elevata –  $k_1$

Stadio 2:  $A + M \rightarrow Y$         veloce,  $E_a$  contenuta –  $k_2$

M = INTERMEDIO di REAZIONE, sostanza prodotta in uno stadio elementare e consumata in uno stadio successivo. Non compare nell'equazione di reazione globale. Può possedere vita media talmente breve da non essere osservabile.

Una legge cinetica *suggerisce*, ma *non prova*, un meccanismo di reazione, anche se può escluderne alcuni.

**E.g. 1:**



## Relazione tra Cinetica e Termodinamica

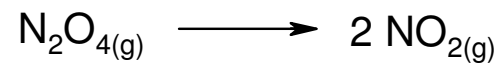
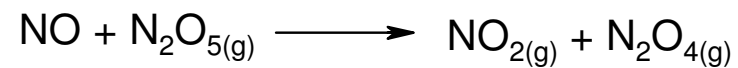
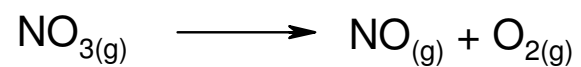
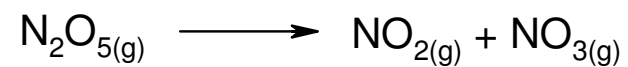
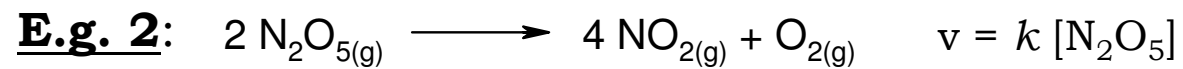
Per una reazione elementare:  $A + B \longrightarrow C + D$   $v_1 = -d[A]/dt = k_1[A][B]$

Se è elementare anche la reazione inversa:  $C + D \longrightarrow A + B$   $v_2 = -d[C]/dt = k_2[C][D]$

Quando  $v_1 = v_2$  ho equilibrio dinamico:

$$k_1/k_2 = [C][D]/[A][B] = K_{eq}$$

Rapporto tra cinetica e termodinamica



Molecolarità

monomolecolare - stadio lento

monomolecolare

bimolecolare

monomolecolare

**E.g. 3:** Sintesi di HX da H<sub>2</sub> e X<sub>2</sub>: **H<sub>2</sub> + X<sub>2</sub> → 2 HX**

**X = Cl**

$$v = k_1 I [\text{H}_2][\text{Cl}_2] / \{k_2[\text{Cl}_2] + [\text{O}_2]([\text{H}_2] + k_3[\text{Cl}_2])\}$$

*I* = intensità della luce

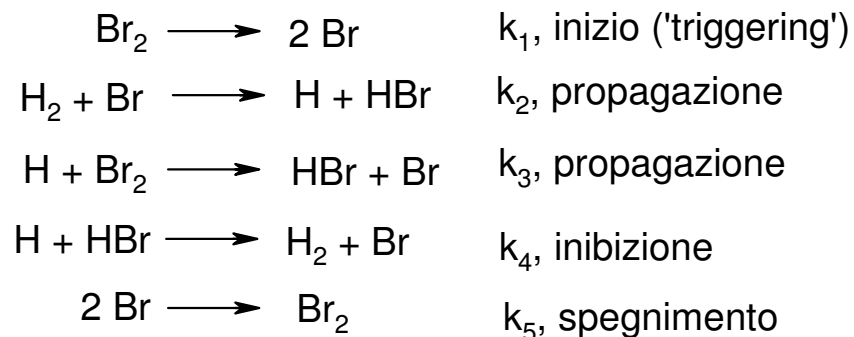
In assenza di O<sub>2</sub>:  $v = k' I [\text{H}_2]$

Stadio lento: rottura omolitica di H-H:  $\text{H}_2 + h\nu \rightarrow 2 \text{H}\cdot$

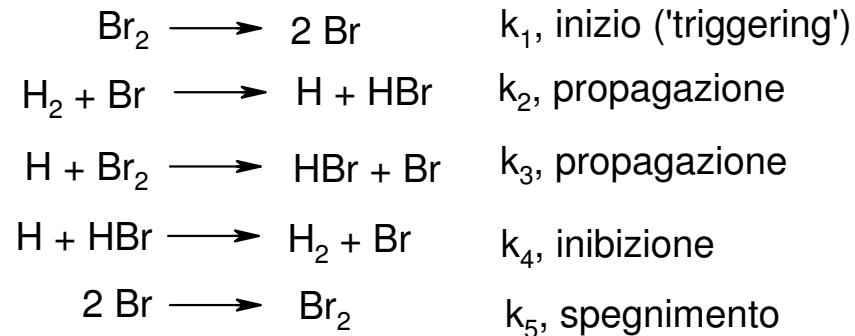
**X = Br**

$$v = k'[\text{H}_2][\text{Br}_2]^{3/2} / ([\text{Br}_2] + k''[\text{HBr}])$$

Meccanismo complesso:



**X = Br**, segue



$$d[\text{HBr}]/dt = k_2[\text{H}_2][\text{Br}] + k_3[\text{H}][\text{Br}_2] - k_4[\text{H}][\text{HBr}]$$

$$d[\text{H}]/dt = k_2[\text{H}_2][\text{Br}] - k_3[\text{H}][\text{Br}_2] - k_4[\text{H}][\text{HBr}]$$

$$d[\text{Br}]/dt = -k_2[\text{H}_2][\text{Br}] + k_3[\text{H}][\text{Br}_2] + k_4[\text{H}][\text{HBr}] + 2k_1[\text{Br}_2] - k_5[\text{Br}]^2$$

Presso lo stato stazionario  $d[\text{H}]/dt = d[\text{Br}]/dt = 0$

Riarrangiando:

$$v = d[\text{HBr}]/dt = 2 k_2(k_1/k_5)^{1/2}[\text{H}_2][\text{Br}_2]^{1/2}/(1 + k_4/k_3[\text{HBr}]/[\text{Br}_2])$$

$$k' = 2k_2(k_1/k_5)^{1/2}$$

$$k'' = k_4/k_3$$

$$v = d[\text{HBr}]/dt = k' [\text{H}_2][\text{Br}_2]^{3/2}/([\text{Br}_2] + k''[\text{HBr}])$$

**X = I**

$$v = k[\text{H}_2][\text{I}_2]$$

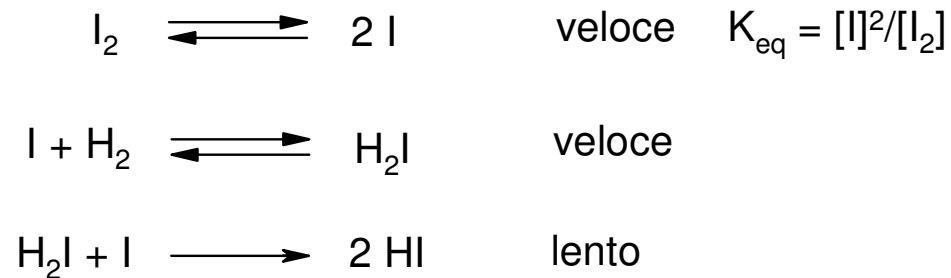
a) Meccanismo bimolecolare semplice

b) Meccanismo di Semenov e Eyring:



$$v = k'[\text{H}_2][\text{I}]^2 = k' K_{\text{eq}} [\text{H}_2][\text{I}_2] \quad k' K_{\text{eq}} = k$$

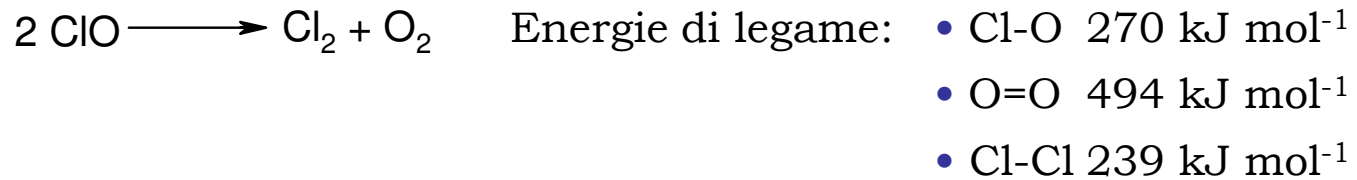
c) Meccanismo di Sullivan:



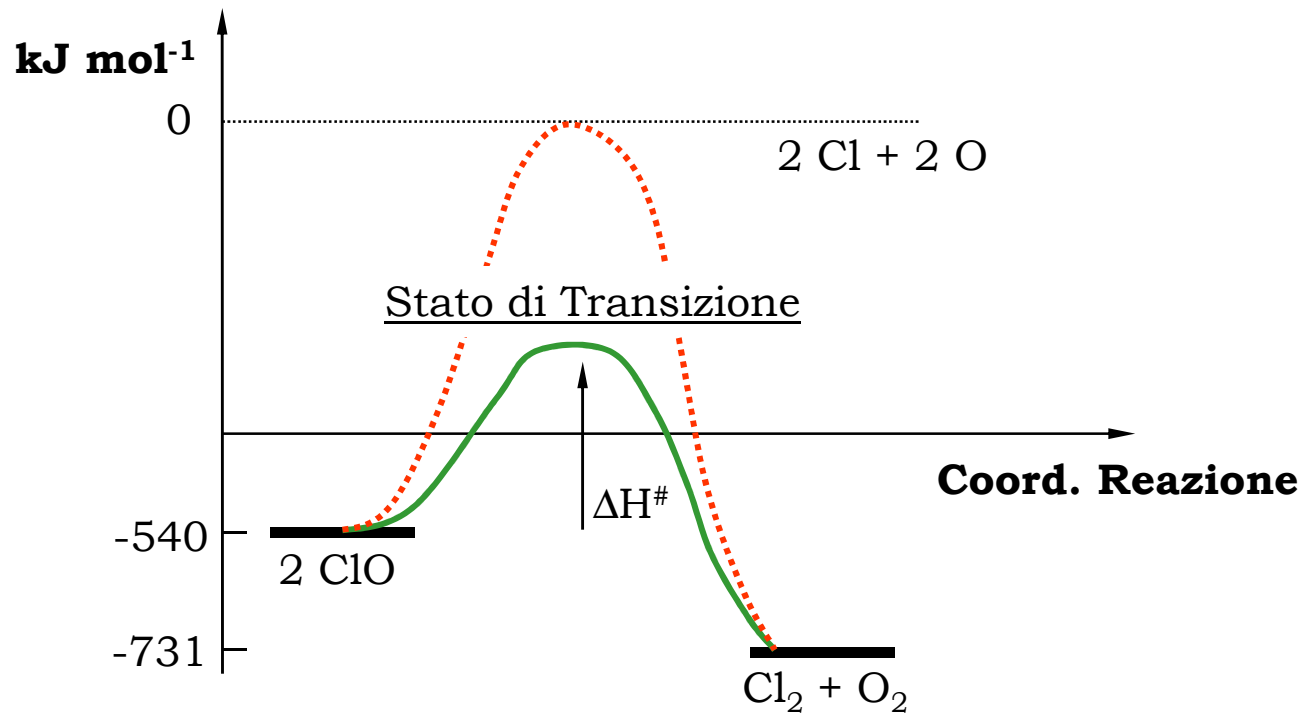
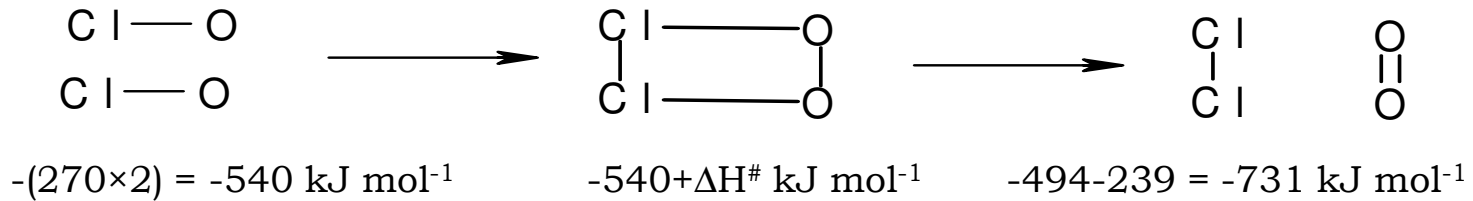
Sperimentalmente:

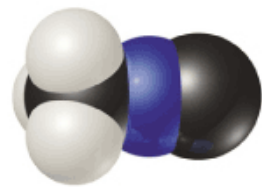
$$v = d[\text{HI}]/dt \propto [\text{I}]^2 \quad (\text{h}\nu \text{ su } \text{I}_2)$$

# La Teoria del Complesso Attivato

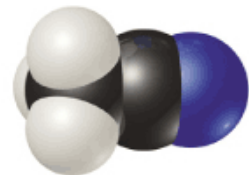


COMPLESSO ATIVATO o STATO di TRANSIZIONE

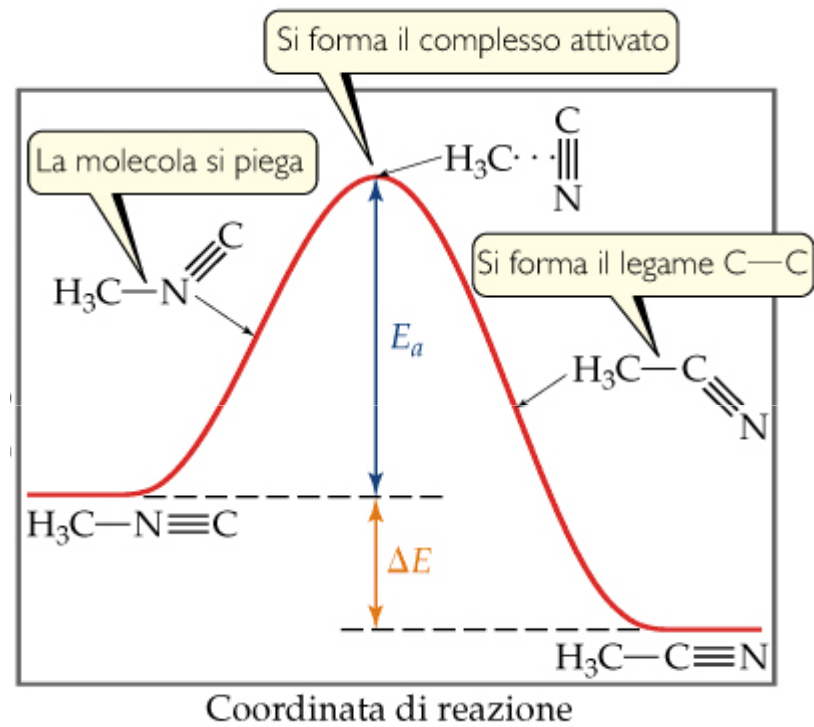




Metil isonitrile



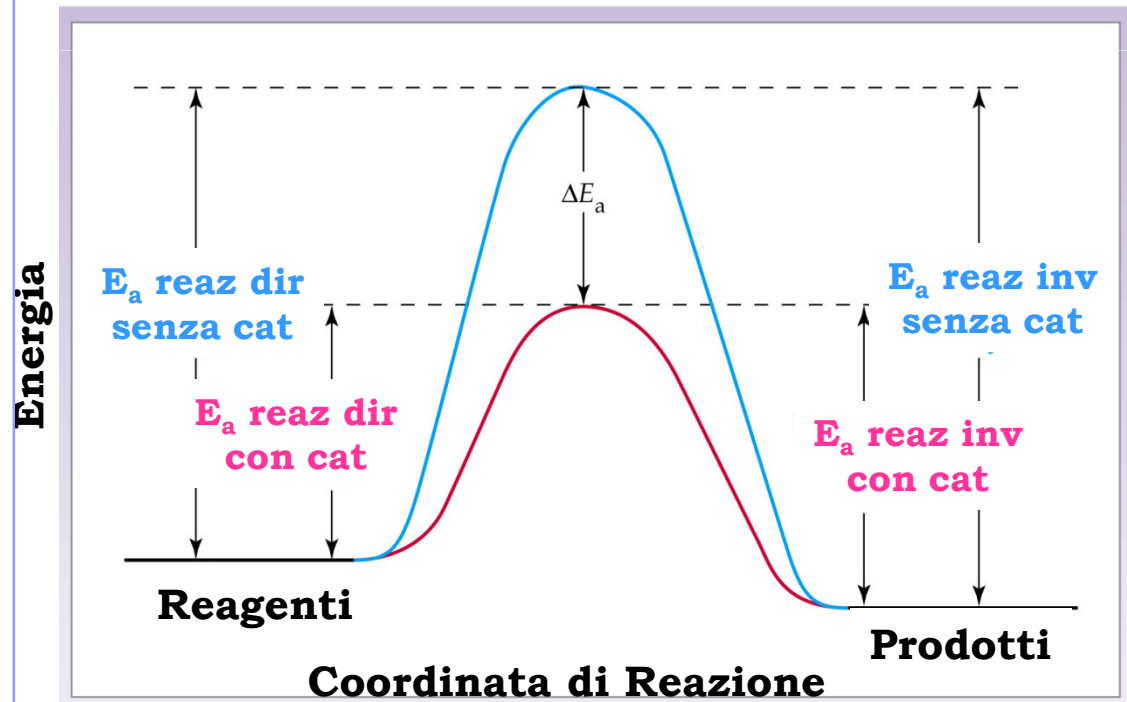
Acetonitrile



# Il Catalizzatore

Si definisce CATALIZZATORE una sostanza che:

- causa un aumento della velocità di reazione, intervenendo in essa senza venire consumata;
- non modifica la costante di equilibrio ( $K_{eq}$ ), bensì solo la velocità di reazione, permettendo ‘percorsi alternativi’, con meccanismi diversi, caratterizzati da energie di attivazione inferiori a quella che si avrebbe in sua assenza.



Si distingue tra catalisi

**a) OMOGENEA:**

il catalizzatore ha lo stesso stato fisico dei reagenti

**b) ETEROGENEA:**

il catalizzatore ha stato fisico diverso dai reagenti

Si consideri la reazione chimica  $A + B \longrightarrow C + D$   
lenta, in quanto con  $E_a$  elevata

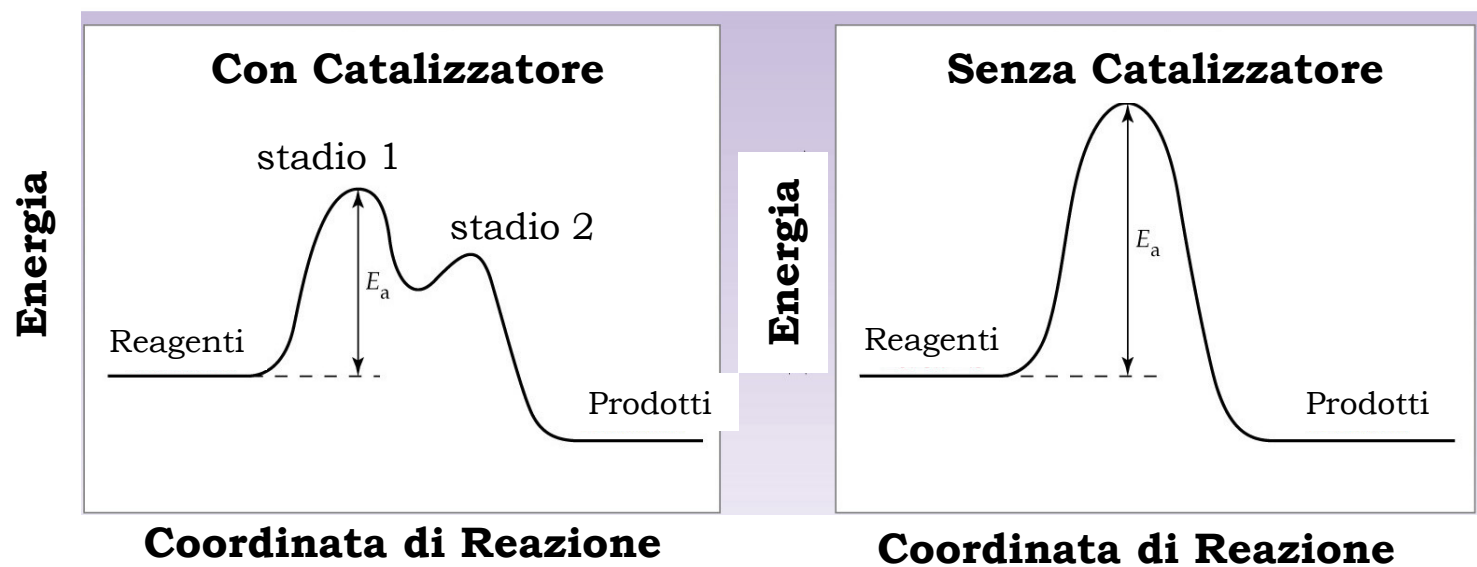
Si supponga di aggiungere una  
sostanza E quale catalizzatore

stadio 1  $A + E \longrightarrow F$  veloce,  $E_a$  bassa

stadio 2  $B + F \longrightarrow C + D + E$  veloce,  $E_a$  bassa

---

$A + B \longrightarrow C + D$  veloce



La termodinamica non fornisce informazioni sul tempo necessario per raggiungere l'equilibrio.

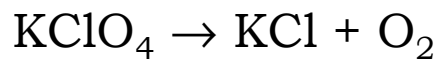
Determinati composti sono termodinamicamente instabili, tuttavia esistono perché la loro reazione di 'trasformazione in altro', a temperatura ambiente, è cineticamente molto lenta.

Si pensi alle reazioni di combustione, *i.e.* alle reazioni con ossigeno: fortunatamente, sono cineticamente lente a temperatura ambiente.

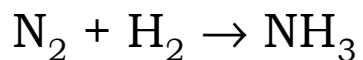
## Esempi di Processi Catalizzati

REAZIONE

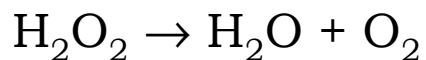
CATALIZZATORE



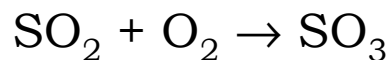
*MnO<sub>2</sub>*



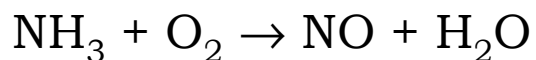
*Fe, processo Haber-Bosch*



*Br<sub>2</sub>*



*V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>*



*Pt/Rh, processo Ostwald*

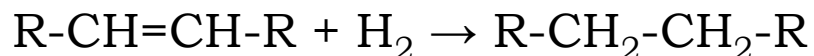
Fermentazioni

*H<sup>+</sup>, enzimi, metalli*

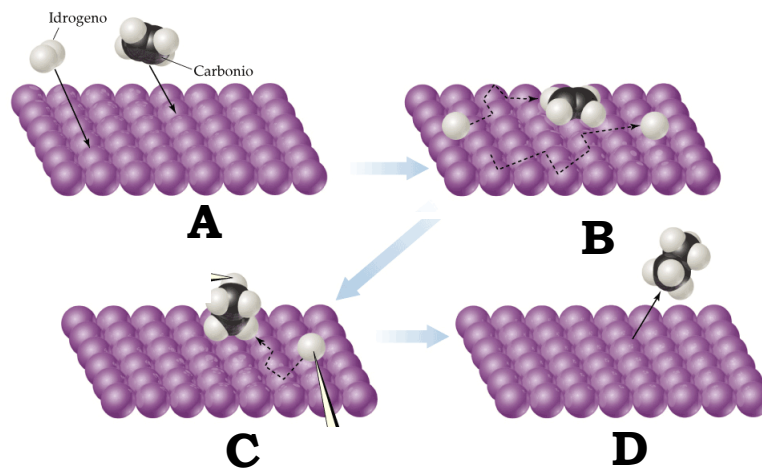
Reazioni in vivo

*proteine (biocatalizzatori)*

## IDROGENAZIONE DEGLI ALCENI, reazione del tipo

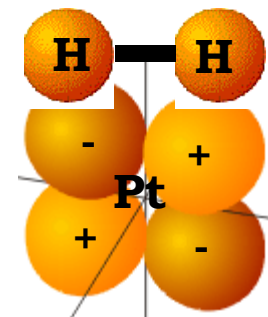


A temperatura ambiente, la reazione è esotermica ma troppo lenta: non procede. In presenza di metalli finemente suddivisi quali Ni, Pt, Rh la reazione procede in ore o minuti.

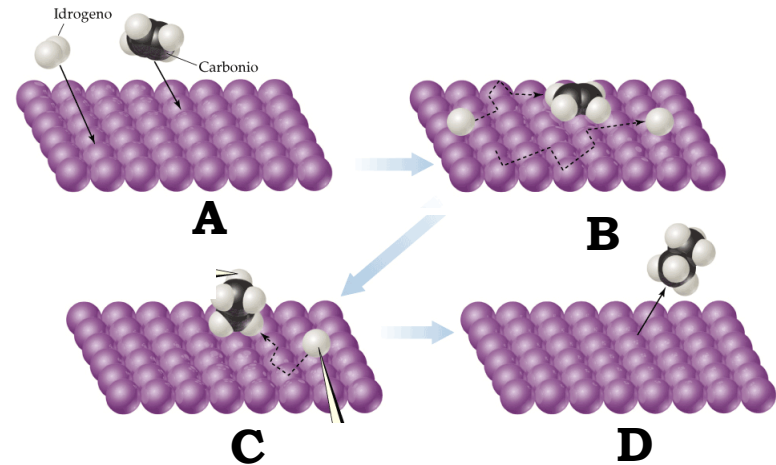
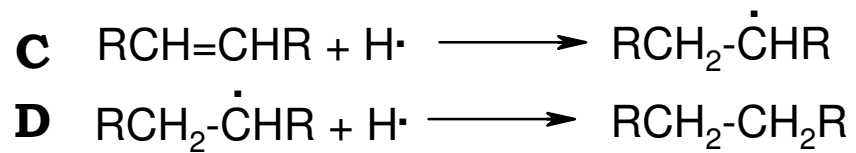


A) I reagenti vengono ADSORBITI, *i.e.* assorbiti sulla superficie del catalizzatore, ove gli atomi sono molto reattivi, perché “non completamente legati”.

B) La sovrapposizione tra gli orbitali *d* del metallo e gli orbitali di legame di H<sub>2</sub> indebolisce il legame H-H e provoca la rottura omolitica dello stesso a dare due radicali H· molto reattivi, che “si muovono” sulla superficie del metallo.

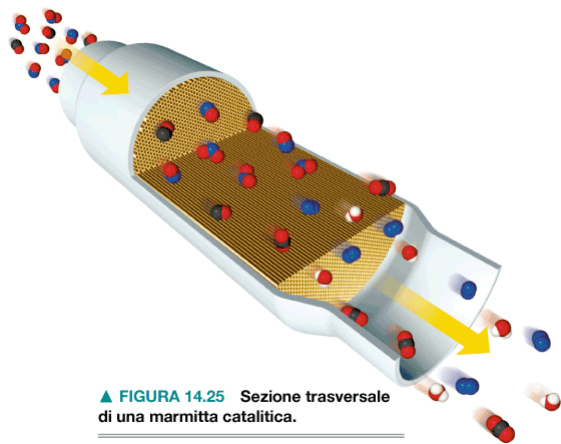


C) Quando un radicale idrogeno incontra una molecola di alchene può formare un legame  $\sigma$  C-H con un carbonio del doppio legame, rompendo il legame  $\pi$  C=C.



D) La molecola organica diventa radicalica, con un elettrone spaiato sull'atomo di carbonio dell'ex doppio legame. Tale sito è molto reattivo e può interagire con un altro radicale idrogeno a formare un legame  $\sigma$  C-H e dare l'alcano, prodotto finale.

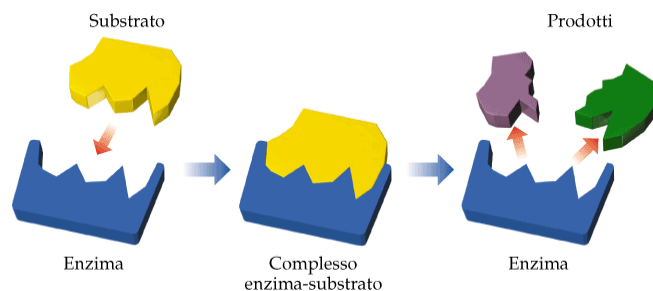
La MARMITTA CATALITICA è il catalizzatore eterogeneo, parte del sistema di scarico di un autoveicolo, atto a: 1) ossidare CO e idrocarburi a CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O; 2) ridurre ossidi di azoto a N<sub>2</sub> e O<sub>2</sub>. Per tali funzioni consta di due parti distinte, per molti chilometri 1) attive in un intervallo ampio di T; 2) né otturate né danneggiate dai gas di scarico; 3) resistenti alle scosse. I catalizzatori più efficienti per entrambe le funzioni sono ossidi dei metalli di transizione o metalli nobili, diversi nei due casi.



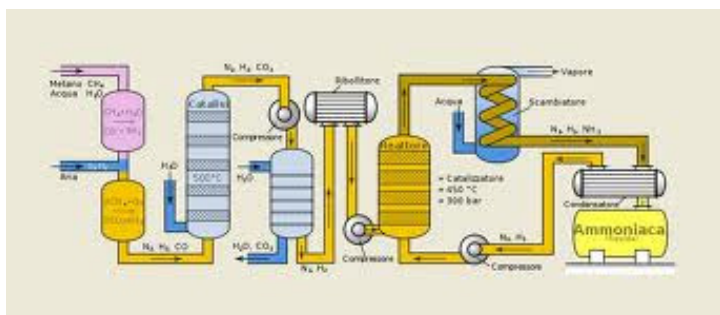
▲ FIGURA 14.25 Sezione trasversale di una marmitta catalitica.

I catalizzatori sono supportati da un materiale che permette contatto elevato tra catalizzatore e gas di scarico (e.g. strutture a nido d'ape di Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> contenenti catalizzatore). Gas di scarico e catalizzatori sono in contatto solo 100-400 ms: in questo periodo brevissimo 96% di CO e idrocarburi e 76% di NO<sub>x</sub> sono convertiti.

Il corpo umano è caratterizzato da un sistema complesso di reazioni chimiche, spesso correlate tra loro, che devono avvenire a velocità specifiche per essere compatibili con la vita. Gli ENZIMI sono i catalizzatori biologici preposti a che tali reazioni abbiano velocità adeguate. Le reazioni catalizzate dagli enzimi sono specifiche: molti sono selettivi per un solo composto (SUBSTRATO) in una sola reazione. Riconoscono il substrato attraverso una loro porzione specifica, molto flessibile, detta SITO ATTIVO. Si parla di modello CHIAVE-SERRATURA.

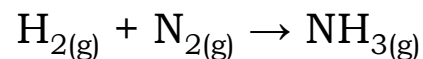


Il substrato si adatta completamente al sito attivo dell'enzima e vi si “ancora” mediante interazioni dipolo-dipolo, a idrogeno, di dispersione. L'interazione enzima-substrato dà luogo a una reazione molto veloce.



A livello industriale l'ammoniaca viene prodotta dal PROCESSO HABER-BOSCH (dal nome di chi ha sviluppato il procedimento nel 1912 – Haber, e di chi ha messo a punto l'apparecchiatura su scala industriale - Bosch).

Il processo si basa sulla reazione di equilibrio:



spostato a destra da temperature prossime ai 500 °C e pressione comprese tra 200 e 400 atm e dall'uso di catalizzatori (polveri metalliche finemente suddivise, tipicamente Fe). Attualmente è IL processo di produzione industriale di NH<sub>3</sub>.

Il processo è altresì un triste esempio di come la chimica possa essere utilizzata a scopi bellici. Prima della I guerra mondiale, la Germania utilizzava i nitrati importati dal Cile per la fissazione di N<sub>2</sub>. Dopo l'embargo dovuto alla guerra, la Germania fu in grado di fissare l'azoto per produrre esplosivi grazie al processo Haber-Bosch. Haber propose altresì l'uso di Cl<sub>2</sub> come veleno bellico. Il premio Nobel assegnatogli per la Chimica nel 1918 fu in effetti contestato.