

14 Cinetica chimica

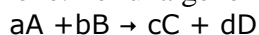
14.1 Velocità di reazione

Viene definita *cinetica chimica* quella branca della chimica che studia la dinamica delle reazioni chimiche ed in particolare la loro velocità.

Presa in considerazione una generica specie chimica A (reagente o prodotto di reazione), la velocità di una reazione si esprime come rapporto tra la variazione nella sua concentrazione $\Delta[A]$, nell'intervallo di tempo Δt preso in considerazione (è presente il valore assoluto poiché convenzionalmente la velocità viene espressa mediante valori positivi anche quando le variazioni del specie chimica considerata sono in diminuzione, come nel caso dei reagenti).

$$v = \left| \frac{\Delta[A]}{\Delta t} \right|$$

Tuttavia la velocità di una reazione non coincide necessariamente con la velocità di scomparsa dei reagenti e di comparsa dei prodotti di reazione. Per una generica reazione del tipo

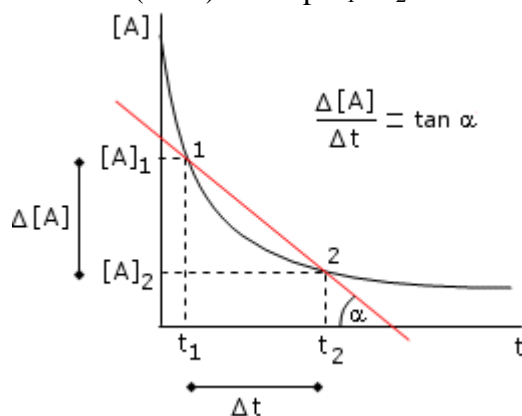


le velocità con cui reagiscono le singole specie chimiche che partecipano alla reazione è infatti legata alla velocità di reazione v dalla seguente relazione

$$v = -\frac{1}{a} \frac{[\Delta A]}{\Delta t} = -\frac{1}{b} \frac{[\Delta B]}{\Delta t} = \frac{1}{c} \frac{[\Delta C]}{\Delta t} = \frac{1}{d} \frac{[\Delta D]}{\Delta t}$$

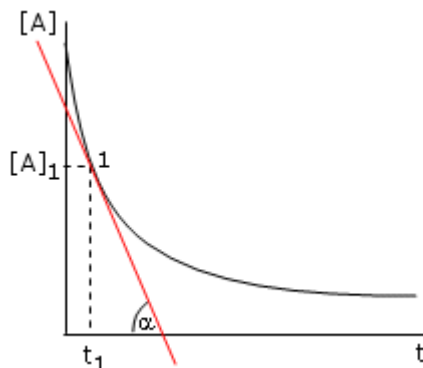
Ad esempio se la velocità della reazione di sintesi dell'ammoniaca ($N_2 + 3H_2 \rightarrow 2NH_3$) è pari a $5 \text{ mmol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (5 millimoli per litro per secondo), ciò significa che, mediamente reagiscono 5 millesimi di mole di N_2 al secondo per litro di soluzione, mentre la velocità di reazione di H_2 è tripla ($-15 \text{ mmol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$) e quella di formazione di NH_3 è doppia ($+10 \text{ mmol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$)

Naturalmente in tal modo si calcola la velocità media. E' semplice verificare che, da un punto di vista grafico, tracciando in un diagramma cartesiano l'andamento della concentrazione $[A]$ in funzione del tempo t , la velocità media non è altro che la pendenza della retta che interseca la curva della concentrazione nei due punti considerati (1 e 2) ai tempi t_1 e t_2



La velocità istantanea è diversa e varia in genere con il procedere della reazione. Poiché il suo valore dipende nella maggior parte dei casi dalla concentrazione del reagente, esso presenta i valori più elevati all'inizio, quando la concentrazione è massima, per poi decrescere col procedere della reazione stessa, man mano che la concentrazione della specie chimica diminuisce.

Da un punto di vista grafico è facile vedere che la velocità istantanea nel punto 1 si ottiene facendo tendere a zero l'intervallo di tempo Δt . In questo modo la retta secante diventa una retta tangente nel punto 1 e possiamo in tal modo affermare che la velocità istantanea è graficamente rappresentabile tramite la pendenza della retta tangente alla curva della concentrazione nel punto considerato. (da un punto di vista analitico è la derivata della curva nel punto).



In pratica è sufficiente calcolare la pendenza della retta tangente alla curva nel punto desiderato, pari alla tangente trigonometrica dell'angolo che la retta forma con l'asse delle ascisse.

Nella figura si può osservare come la velocità istantanea al tempo t_2 , essendo pari alla pendenza della retta tangente alla curva nel punto, sia inferiore alla velocità istantanea al tempo t_1 .

In altre parole la velocità istantanea diminuisce al diminuire della concentrazione della specie chimica

I dati sperimentali suggeriscono che la velocità istantanea sia legata alla concentrazione dei reagenti da una relazione del tipo

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

nota come **equazione di velocità** o **legge cinetica**, dove A e B sono due reagenti generici, mentre n ed m sono rispettivamente l'ordine della reazione rispetto al reagente A e l'ordine della reazione rispetto al reagente B.

k è una costante di proporzionalità, detta **costante di velocità specifica** o **costante cinetica**. La costante cinetica rappresenta la velocità che la reazione assume quando le concentrazioni sono unitarie

Si definisce ordine complessivo della reazione la somma $n + m$ degli esponenti a cui sono elevate le concentrazioni dei reagenti.

Generalmente n ed m coincidono con i coefficienti stechiometrici di A e B. Ciò non è comunque sempre vero. La determinazione dell'ordine di una reazione è infatti, come vedremo, un dato sperimentale.

Le dimensioni della costante cinetica k dipendono dall'ordine complessivo della reazione e dalle unità di misura usate per le concentrazioni e per il tempo.

In generale, se $z = n + m$ è l'ordine complessivo della reazione, le dimensioni di k sono
(concentrazione)^{1-z} x (tempo)⁻¹

$z = 0$	$k \rightarrow \text{conc} \times \text{tempo}^{-1}$
$z = 1$	$k \rightarrow \text{tempo}^{-1}$
$z = 2$	$k \rightarrow \text{conc}^{-1} \times \text{tempo}^{-1}$
$z = 3$	$k \rightarrow \text{conc}^{-2} \times \text{tempo}^{-1}$
.....	

In questo modo la velocità di reazione v presenta sempre le dimensioni di una *concentrazione/tempo*.

14.2 Ordine, molecolarità e meccanismo di reazione

Una reazione si definisce “**elementare**” quando è costituita da un unico **atto reattivo** in cui le particelle (atomi, molecole, ioni etc) dei reagenti si urtano per trasformarsi nei prodotti di reazione senza generare nessun intermedio chimico.

Il numero di particelle reagenti che collidono in una reazione elementare è detto **molecolarità**.

- Una reazione **unimolecolare** (o *monomolecolare*) è una reazione elementare in cui è coinvolta una sola molecola senza alcun urto. La molecola del reagente si dissocia o isomerizza (si trasforma in un suo isomero). $A \rightarrow P$
- Una reazione **bimolecolare** è una reazione elementare in cui sono coinvolte due molecole che collidono fra loro. $2A \rightarrow P$ oppure $A + B \rightarrow P$. Le reazioni bimolecolari sono di gran lunga le più comuni.
- Raramente si possono avere reazioni elementari **trimolecolari** in cui sono coinvolte tre molecole che collidono fra loro. $3A \rightarrow P$ oppure $2A + B \rightarrow P$ oppure $A + B + C \rightarrow P$
- Reazioni di **molecolarità superiore** non sono note data la bassissima probabilità di un urto contemporaneo tra quattro e più molecole.

La molecolarità di una reazione elementare è quindi definita dalla stechiometria della reazione stessa e coincide con la somma dei coefficienti stechiometrici dei reagenti. Nel caso di reazioni elementari l'ordine complessivo di reazione coincide con la molecolarità e la legge cinetica di una reazione elementare può essere scritta direttamente a partire dall'equazione chimica bilanciata. Ne consegue che in una reazione elementare gli ordini di reazione rispetto ai vari componenti coincidono coi coefficienti stechiometrici

Reazione elementare	Legge cinetica	Ordine complessivo	Molecolarità
$A \rightarrow P$	$v = k[A]$	1	1
$2A \rightarrow P$	$v = k[A]^2$	2	2
$A + B \rightarrow P$	$v = k[A][B]$	2	2
$2A + B \rightarrow P$	$v = k[A]^2[B]$	3	3
$A + B + C \rightarrow P$	$v = k[A][B][C]$	3	3

Ad esempio la reazione $2HI \rightarrow H_2 + I_2$ è una reazione elementare bimolecolare e quindi la velocità dipende dal quadrato della concentrazione di HI secondo la seguente legge cinetica, direttamente derivabile dalla stechiometria dell'equazione chimica.

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

La reazione è dunque di secondo ordine e l'ordine coincide con il valore del coefficiente stechiometrico e con la molecolarità della reazione.

La legge cinetica di una reazione elementare è immediatamente prevedibile. Il problema è che non c'è modo di sapere in anticipo se una data reazione sia o meno elementare e quindi non è possibile assegnare ordine e legge cinetica ad una reazione in via puramente teorica. La legge cinetica va dunque individuata sperimentalmente.

La maggior parte delle reazioni chimiche sono infatti costituite da una successione di reazioni elementari (stadi), ciascuno dei quali genera come prodotti degli **intermedi** che vengono utilizzati come reagenti nello stadio successivo e che quindi non compaiono come prodotti finali nella reazione complessiva. L'insieme delle reazioni elementari che costituiscono una reazione definiscono il cosiddetto **meccanismo di reazione**.

Per queste reazioni non ha senso parlare di moleolarità dell'intera reazione, ma di moleolarità di ciascun stadio. Inoltre la legge cinetica, e di conseguenza l'ordine di reazione, non è automaticamente derivabile dalla stechiometria dell'equazione chimica bilanciata.

Come abbiamo detto, la legge cinetica, e quindi l'ordine di reazione, è un dato che va ricavato sperimentalmente studiando la dipendenza della velocità della reazione dalle concentrazioni dei reagenti.

Una volta determinata sperimentalmente la legge cinetica (e l'ordine di reazione) è possibile teorizzare un meccanismo di reazione che sia compatibile con la legge cinetica trovata. Si tenga presente che vi possono essere più meccanismi alternativi, compatibili con la medesima legge cinetica.

Se la reazione avviene in più stadi, la velocità della reazione complessiva (e dunque anche la sua legge cinetica) è condizionata e determinata dalla velocità dello stadio più lento. Tale stadio è definito **Stadio cineticamente determinante** (*Rate Determining Step* – RDS) o **Stadio cineticamente limitante** (*Rate Limiting Step* – RLS)

Ad esempio, nella reazione $\text{NO}_2 + \text{CO} \rightarrow \text{NO} + \text{CO}_2$, si trova sperimentalmente che la velocità dipende dal quadrato della concentrazione di NO_2

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

La reazione è dunque di secondo ordine e l'ordine non coincide con il coefficiente stechiometrico di NO_2 e per di più non risulta nemmeno dipendere dalla concentrazione di CO . Evidentemente non può trattarsi di una reazione elementare ed è dunque necessario ipotizzare un meccanismo di reazione a più stadi. Il meccanismo accettato per tale reazione è il seguente, costituito da due stadi elementari, ciascuno con la sua moleolarità.

primo stadio - $2\text{NO}_2 \rightarrow \text{NO}_3 + \text{NO}$ In cui è necessario lo scontro di due molecole di NO_2 (reazione elementare bimolecolare). Per tale stadio la velocità sarà dunque $v_1 = k_1[\text{NO}_2]^2$. Si forma un intermedio chimico (NO_3) che non compare tra i prodotti della reazione complessiva e che deve dunque essere consumato come reagente nello stadio successivo.

secondo stadio - $\text{NO}_3 + \text{CO} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{CO}_2$ in cui è necessario lo scontro di una molecola di NO_3 con una di CO (reazione elementare bimolecolare). Per tale stadio la velocità sarà dunque $v_2 = k_2[\text{NO}_3] \cdot [\text{CO}]$

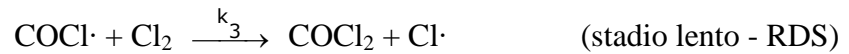
Poiché la velocità del primo stadio è molto minore della velocità del secondo stadio, la velocità della reazione complessiva coincide in pratica con la velocità del primo stadio (RDS).

Nel caso in cui lo stadio più lento (RDS) non sia il primo, la derivazione teorica della legge cinetica dal meccanismo di reazione proposto è più complessa.

Ad esempio, la reazione di sintesi del fosgene COCl_2 in fase gassosa $\text{CO} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{COCl}_2$ presenta la seguente legge cinetica, sperimentalmente determinata,

$$v = k [\text{CO}] [\text{Cl}_2]^{3/2}$$

Per la reazione si accetta il seguente meccanismo in tre stadi, con formazione di radicali (molecole o atomi che possiedono un elettrone spaiato, come ad esempio $\text{Cl}\cdot$)



In questo caso la legge cinetica della reazione elementare dello stadio lento, teoricamente assegnata,

$$v_3 = k_3 [\text{COCl}\cdot][\text{Cl}_2]$$

non risulta congruente con la legge cinetica sperimentalmente determinata per la reazione complessiva, poiché contiene degli intermedi chimici (il radicale $\text{COCl}\cdot$) che non compaiono ne' tra i reagenti, ne' tra i prodotti della reazione complessiva. Possiamo comunque esprimere le loro concentrazioni in funzione della concentrazione dei reagenti.

Il primo stadio è una reazione elementare unimolecolare, caratterizzata da un equilibrio che si instaura rapidamente tra reagenti e prodotti, quando la velocità v_1 della reazione diretta

$$v_1 = k_1 [\text{Cl}_2]$$

eguaglia la velocità v_{-1} della reazione inversa

$$v_{-1} = k_{-1} [\text{Cl}\cdot]^2$$

essendo dunque $v_1 = v_{-1}$, possiamo eguagliare anche i secondi membri ed esplicitare la concentrazione di $\text{Cl}\cdot$

$$1) \quad [\text{Cl}\cdot] = \left(\frac{k_1}{k_{-1}} [\text{Cl}_2] \right)^{1/2}$$

Il secondo stadio è una reazione elementare bimolecolare, caratterizzata da un equilibrio che si instaura rapidamente tra reagenti e prodotti, quando la velocità v_2 della reazione diretta

$$v_2 = k_2 [\text{Cl}\cdot][\text{CO}]$$

eguaglia la velocità v_{-2} della reazione inversa

$$v_{-2} = k_{-2} [\text{COCl}\cdot]$$

essendo dunque $v_2 = v_{-2}$, possiamo eguagliare anche i secondi membri ed esplicitare la concentrazione di $\text{COCl}\cdot$

$$2) \quad [\text{COCl}\cdot] = \frac{k_2}{k_{-2}} [\text{Cl}\cdot][\text{CO}]$$

sostituiamo ora nella relazione 2) la concentrazione del radicale $\text{Cl}\cdot$ trovata nella 1), ottenendo

$$3) \quad [\text{COCl}\cdot] = \frac{k_2}{k_{-2}} \left(\frac{k_1}{k_{-1}} [\text{Cl}_2] \right)^{1/2} [\text{CO}]$$

Il terzo stadio è lo stadio cineticamente determinante (RDS), costituito da una reazione elementare bimolecolare la cui velocità v_3 condiziona la velocità complessiva della reazione ($v_3 \approx v$)

$$4) \quad v_3 = k_3 [\text{COCl}\cdot][\text{Cl}_2]$$

sostituiamo ora nella 4) la concentrazione dell'intermedio chimico $\text{COCl}\cdot$, con la il risultato della 3) in cui la concentrazione dell'intermedio è espressa in funzione delle concentrazioni dei reagenti (CO e Cl_2)

$$v_3 = k_3 \frac{k_2}{k_{-2}} \left(\frac{k_1}{k_{-1}} [\text{Cl}_2] \right)^{1/2} [\text{CO}][\text{Cl}_2]$$

ed in definitiva

$$v_3 = k_3 \frac{k_2}{k_{-2}} \left(\frac{k_1}{k_{-1}} \right)^{1/2} [\text{CO}][\text{Cl}_2]^{3/2}$$

che risulta ora perfettamente consistente con la legge cinetica sperimentalmente determinata. E dunque la costante cinetica k , trovata sperimentalmente per la reazione complessiva, coincide con la costante

cinetica $k_3 \frac{k_2}{k_{-2}} \left(\frac{k_1}{k_{-1}} \right)^{1/2}$ teoricamente calcolata, espressa in funzione delle costanti cinetiche dei singoli stadi.

14.2.1 Reazioni di primo ordine (cinetica di primo ordine)

Presentano una cinetica di primo ordine quelle reazioni in cui la velocità è direttamente proporzionale alla concentrazione di un solo reagente, secondo una legge del tipo

$$v = k[A]$$

Ciò non significa che nella reazione non possa essere coinvolto più di un reagente, ma solo che la velocità dipende solo da uno dei reagenti presenti.

Nelle reazioni di primo ordine k si esprime in s^{-1} (infatti si ottiene come $v/[A]$)

Più spesso viene utilizzata l'**equazione di velocità integrata** (si ottiene integrando la relazione precedente) che mette in funzione la concentrazione con il tempo di reazione t

$$\ln \frac{[A]_0}{[A]_t} = k \cdot t$$

dove

$[A]_0$ = concentrazione iniziale di A

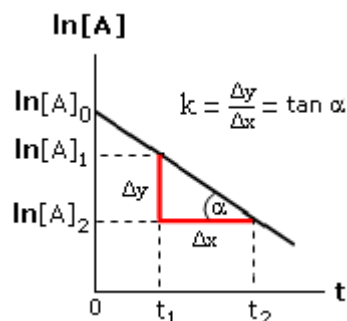
$[A]_t$ = concentrazione di A al tempo t

k = costante di velocità specifica

t = tempo di reazione

Si noti che, se la reazione segue una cinetica di primo ordine, riportando in un grafico l'andamento del logaritmo della concentrazione in funzione del tempo si ottiene una retta di pendenza $-k$

$$\ln[A]_t = \ln[A]_0 - k \cdot t$$



La costante di velocità specifica k può dunque essere calcolata conoscendo le concentrazioni a due tempi diversi. Il rapporto tra la differenza delle ordinate ($\Delta y = \ln[A]_2 - \ln[A]_1$) e la differenza delle ascisse ($\Delta x = t_2 - t_1$) di due punti fornisce infatti la pendenza della retta.

$$k = \frac{\ln[A]_2 - \ln[A]_1}{t_2 - t_1} = \frac{\ln \frac{[A]_2}{[A]_1}}{t_2 - t_1}$$

Esempio 1

Sapendo che la reazione $2\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow 4\text{NO}_2 + \text{O}_2$ segue una cinetica di primo ordine e che la costante di velocità specifica a 65°C vale $k = 5,2 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, calcoliamo la concentrazione di N_2O_5 dopo 5 minuti, sapendo che la sua concentrazione iniziale era di $0,25 \text{ mol/L}$

$$\ln[\text{N}_2\text{O}_5]_t = \ln[\text{N}_2\text{O}_5]_0 - k \cdot t = \ln 0,25 - 5,2 \cdot 10^{-3} \cdot 300 = -2,946$$

da cui

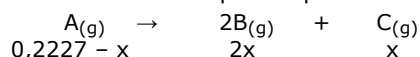
$$[\text{N}_2\text{O}_5]_{5\text{min}} = e^{-2,946} = 5,3 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$$

Esempio 2

La reazione in fase gassosa $\text{A}_{(g)} \rightarrow 2\text{B}_{(g)} + \text{C}_{(g)}$ segue una cinetica di primo ordine. In condizioni di volume e temperatura costanti, la pressione totale iniziale del sistema è di $0,2227 \text{ atm}$, mentre dopo 21 minuti la pressione totale è di $0,3744 \text{ atm}$. Calcoliamo la costante di velocità e la pressione totale a 9 minuti.

Al tempo $t = 0$ la pressione totale è generata solo dal reagente (i prodotti non si sono ancora formati) per cui la pressione di A al tempo $t = 0$ è pari a $0,2227 \text{ atm}$.

Al tempo $t = 21 \text{ min}$ hanno reagito x moli di A per dare $2x$ moli di B ed x moli di C. Le pressioni parziali dei tre gas avranno subito una variazione proporzionale. Per cui al tempo $t = 21 \text{ min}$ le pressioni parziali dei tre gas saranno



e la pressione totale della miscela al tempo $t = 21 \text{ min}$ sarà, per la legge di Dalton dell miscele gassose

$$P_t = P_A + P_B + P_C = (0,2227 - x) + 2x + x = 0,3744 \text{ atm}$$

da cui $x = 0,07585 \text{ atm}$

La pressione parziale di A al tempo $t = 21 \text{ min}$ sarà quindi

$$P_{\text{A}(21 \text{ min})} = 0,2227 - x = 0,2227 - 0,07585 = 0,14685 \text{ atm}$$

Usiamo ora la relazione integrata di velocità per una reazione del primo ordine per calcolare la costante di velocità specifica

$$\ln \frac{P_{A_0}}{P_{A_t}} = k \cdot t$$

$$\ln \frac{0,2227}{0,14685} = k \cdot 21$$

da cui $k = 2 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$

Calcoliamo ora la pressione parziale di A al tempo $t = 9 \text{ min}$

$$\ln \frac{0,2227}{P_{A_9}} = 2 \cdot 10^{-2} \cdot 9$$

da cui

$$P_{A_9} = \frac{0,2227}{e^{2 \cdot 10^{-2} \cdot 9}} = 0,1860 \text{ atm}$$

Se ne deduce che dopo 9 minuti la pressione di A è diminuita di $0,2227 - 0,1860 = 0,0367 \text{ atm}$

Ricordando che per ogni x atmosfere di diminuzione della pressione di A, la pressione di B aumenta di $2x$ atmosfere e quella di C aumenta di x atmosfere, dopo 9 minuti la pressione parziale dei prodotti sarà

$$P_B = 2(0,0367) = 0,0734 \text{ atm}$$

$$P_C = 0,0367 \text{ atm}$$

La pressione totale dopo 9 minuti sarà pertanto

$$P_{\text{tot}} = P_A + P_B + P_C = 0,1860 + 0,0734 + 0,0367 = 0,2961 \text{ atm}$$

Esempio 3

Una reazione del primo ordine presenta una velocità iniziale $V_0 = 10^{-2} \text{ mol L}^{-1} \text{ ore}^{-1}$. Dopo 40 minuti la velocità si è ridotta ad un decimo. Calcolare la costante di velocità e la concentrazione iniziale del reagente.

Poiché in una reazione di primo ordine la velocità è direttamente proporzionale alla concentrazione del reagente $V = k [A]$, possiamo scrivere

$$V_0 = k [A]_0 \quad \text{e} \quad V_t = k [A]_t$$

Dividendo membro a membro si ottiene

$$V_0 / V_t = [A]_0 / [A]_t$$

e poiché la velocità iniziale V_0 è 10 volte maggiore della velocità V_t al tempo $t = 40$ minuti (4/6 di ora) potremo scrivere

$$V_0 / V_t = [A]_0 / [A]_t = 10$$

Scriviamo ora la relazione di velocità integrata per le reazioni di primo ordine

$$\ln \frac{[A]_0}{[A]_t} = k \cdot t$$

e sostituiamo

$$\ln (10) = k (4/6)$$

da cui $k = 3,45 \text{ ore}^{-1}$

Usiamo ora la costante di velocità specifica per calcolare la concentrazione iniziale

$$V_0 = k [A]_0$$

e, sostituendo

$$10^{-2} = 3,45 [A]_0$$

da cui

$$[A]_0 = 10^{-2} / 3,45 = 2,90 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

* * * * *

Seguono cinetiche di primo ordine anche i decadimenti radioattivi, per i quali si calcola generalmente il **tempo di dimezzamento**

$$t_{1/2} = \frac{1}{k} \ln \frac{[A]_0}{\frac{1}{2}[A]_0} = \frac{1}{k} \ln 2 = \frac{0,693}{k}$$

Come si può osservare, nel caso di cinetiche di primo ordine, il tempo di dimezzamento dipende solo dal valore di k e non dalla concentrazione iniziale. Nel caso dei decadimenti radioattivi k prende il nome di **costante di decadimento radioattivo**. Sapendo ad esempio che la costante di decadimento del carbonio14 è pari a $1,21 \cdot 10^{-4} \text{ anni}^{-1}$, possiamo facilmente calcolare il suo tempo di dimezzamento

$$t_{1/2} = \frac{0,693}{1,21 \cdot 10^{-4}} = 5728 \text{ anni}$$

14.2.2 Reazioni di secondo ordine (cinetiche di secondo ordine)

Presentano una cinetica di secondo ordine quelle reazioni in cui la velocità è direttamente proporzionale al prodotto delle concentrazioni di due reagenti oppure al quadrato della concentrazione di un solo reagente, secondo leggi del tipo

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

oppure

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

Nelle reazioni di secondo ordine k si esprime in $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ (o $\text{atm} \cdot \text{s}^{-1}$ se la specie chimica è gassosa)

Più spesso vengono utilizzate le relazioni di velocità integrata (si ottiene integrando una delle precedenti relazioni) che mettono in funzione la concentrazione con il tempo di reazione t . Esse sono rispettivamente

$$\frac{1}{[A]_t} - \frac{1}{[A]_o} = kt$$

e

$$\frac{1}{[A]_o - [B]_o} \cdot \ln \frac{[A]_t [B]_o}{[A]_o [B]_t} = kt$$

dove

$[A]_o$ = concentrazione iniziale di A

$[A]_t$ = concentrazione di A al tempo t

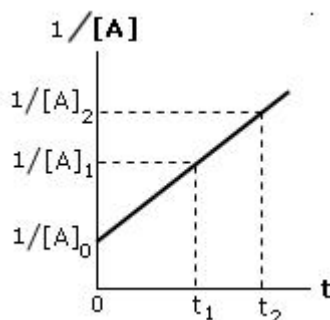
k = costante di velocità specifica

t = tempo di reazione

A) cinetica di tipo $k[A]^2$

Se la reazione segue una cinetica di secondo ordine del tipo $v = k[A]^2$, riportando in un grafico l'andamento del reciproco della concentrazione in funzione del tempo si ottiene una retta di pendenza k

$$\frac{1}{[A]_t} = \frac{1}{[A]_o} + k \cdot t$$



La costante di velocità specifica k può dunque essere calcolata conoscendo le concentrazioni a due tempi diversi

$$k = \frac{\frac{1}{[A]_2} - \frac{1}{[A]_1}}{t_2 - t_1}$$

Il tempo di dimezzamento dipende dalla concentrazione iniziale. Ponendo infatti $[A]_t = \frac{1}{2} [A]_o$ si ottiene

$$t_{1/2} = \frac{1}{k \cdot [A]_o}$$

Esempio 1

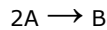
Sapendo che la reazione $2HI \rightarrow H_2 + I_2$ segue una cinetica di secondo ordine e che la costante di velocità specifica a 800 K vale $k = 9,2 \cdot 10^{-2} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, calcoliamo dopo quanto tempo la concentrazione di HI si è ridotta del 25%, sapendo che la sua concentrazione iniziale era di $5,3 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$

$$t = \frac{1}{k} \cdot \left(\frac{1}{[A]_t} - \frac{1}{[A]_o} \right) = \frac{1}{9,2 \cdot 10^{-2}} \cdot \left(\frac{1}{5,3 \cdot 10^{-2} \cdot 0,75} - \frac{1}{5,3 \cdot 10^{-2}} \right) = 68,4 \text{ s}$$

Esempio 2

La dimerizzazione gassosa a 326 °C del butadiene avviene secondo una cinetica del secondo ordine. Sapendo che la pressione iniziale è $P_0 = 0,8315 \text{ atm}$ e la pressione dopo 33 minuti è $P_{33} = 0,6944 \text{ atm}$, calcoliamo la costante di velocità.

Indichiamo con A il butadiene e con B il suo dimero. La reazione è del tipo



Al tempo $t = 0$ la pressione totale è dovuta solo al butadiene (non si è ancora formato il dimero) e quindi la pressione iniziale P_0 del butadiene è pari a $P_{A(0)} = 0,831 \text{ atm}$

Al tempo $t = 33 \text{ min.}$ hanno reagito $2x$ moli di butadiene per dare x moli di dimero. Le pressioni parziali dei due gas avranno subito una variazione proporzionale. Per cui al tempo le pressioni parziali dei due gas saranno

$$P_{A(33)} = (0,8315 - 2x) \text{ atm}$$
$$P_{B(33)} = x \text{ atm}$$

e la pressione totale della miscela al tempo $t = 33 \text{ min}$ sarà

$$P_{t(33)} = P_{A(33)} + P_{B(33)} = (0,8315 - 2x) + x = 0,6944 \text{ atm}$$

da cui $x = 0,1371 \text{ atm}$

La pressione parziale del butadiene al tempo $t = 33 \text{ min}$ sarà quindi

$$P_{A(33)} = (0,831 - 2x) = (0,8315 - 2 \cdot 0,1371) = 0,5573 \text{ atm}$$

Usiamo ora la relazione integrata di velocità per una reazione del secondo ordine del tipo $2A = B$

$$\frac{1}{P_{A_t}} - \frac{1}{P_{A_0}} = kt$$

Sostituendo si ottiene

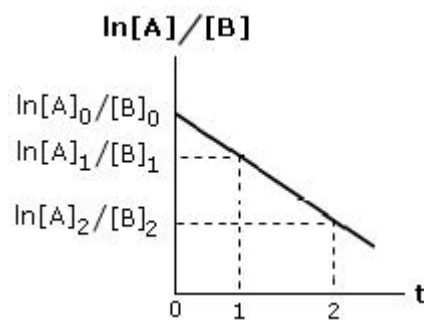
$$\frac{1}{0,5573} - \frac{1}{0,8315} = k \cdot 33$$

da cui $k = 1,79 \cdot 10^{-2} \text{ atm}^{-1} \text{ min}^{-1}$

B) cinetica di tipo $k[A][B]$

Se la reazione segue una cinetica di secondo ordine del tipo $v = k[A][B]$, riportando in un grafico l'andamento del logaritmo del rapporto delle concentrazioni delle due specie chimiche in funzione del tempo si ottiene una retta di pendenza $k([A]_0 - [B]_0)$

$$\ln \frac{[A]_t}{[B]_t} = \ln \frac{[A]_0}{[B]_0} + k([A]_0 - [B]_0) \cdot t$$

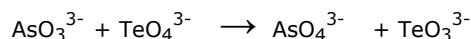


La costante di velocità specifica k può dunque essere calcolata conoscendo il rapporto delle concentrazioni a due tempi diversi e la differenza di concentrazione al tempo iniziale.

$$k = \frac{\ln \frac{[A]_2}{[B]_2} - \ln \frac{[A]_1}{[B]_1}}{t_2 - t_1} \cdot \frac{1}{[A]_1 - [B]_1}$$

Esempio 1

Una soluzione contenente 24,7 mM di arsenito di sodio e 50 mM di tellurato di sodio, tenuta per 4 h a 86° C, viene poi raffreddata rapidamente per bloccare la reazione. Si trova che il 74,2% dell'arsenito si è trasformato in arseniato:



Determiniamo il valore di k , assumendo che la reazione sia di primo ordine rispetto ad entrambi i reagenti.

$$[A]_0 = [\text{AsO}_3^{3-}]_0 = 24,7 \text{ mM}$$

$$[B]_0 = [\text{TeO}_4^{3-}]_0 = 50 \text{ mM}$$

Dopo 4 ore il 74,2% di A, pari a $24,7 \times 0,742 = 18,3 \text{ mM}$, ha reagito con una eguale quantità di B. La quantità residua dei due reagenti sarà quindi

$$[A]_t = [A]_0 - 18,3 = 24,7 - 18,3 = 6,4 \text{ mM}$$

$$[B]_t = [B]_0 - 18,3 = 50 - 18,3 = 31,7 \text{ mM}$$

Utilizziamo ora la relazione di velocità integrata per le reazioni di secondo ordine

$$\frac{1}{[A]_0 - [B]_0} \cdot \ln \frac{[A]_t [B]_0}{[A]_0 [B]_t} = kt$$

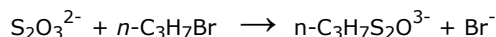
e sostituiamo

$$\frac{1}{24,7 - 50} \cdot \ln \frac{(6,4) \cdot (50)}{(24,7) \cdot (31,7)} = k \cdot 4$$

da cui $k = 8,84 \cdot 10^{-3} \text{ L mol}^{-1} \text{ h}^{-1}$

Esempio 2

La reazione di spostamento di Br^- dal bromuro di n-propile mediante lo ione tiosolfato a $37,5 \text{ }^\circ\text{C}$



segue una cinetica del secondo ordine con un'equazione di velocità:

$$v = k[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}][n\text{-C}_3\text{H}_7\text{Br}]$$

Trattando l'n-propile con tiosolfato in eccesso e determinandone la sua concentrazione residua a tempi diversi sono stati ottenuti i seguenti risultati

t(s)	0	1110	∞
$[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] \text{ (mol L}^{-1}\text{)}$	0,0966	0,0904	0,0571

Calcoliamo la costante di velocità e la concentrazione del prodotto di reazione al tempo $t = 7380 \text{ s}$.

Per semplicità indichiamo con [A] la concentrazione del tiosolfato e con [B] la concentrazione del bromuro di n-propile.

Calcoliamo la concentrazione iniziale $[B]_0$ di n-propile al tempo $t = 0 \text{ s}$. Poiché la reazione avviene in presenza di un eccesso di tiosolfato, possiamo assumere che al tempo $t = \infty$ tutto l'n-propile inizialmente presente abbia reagito, con una quantità di tiosolfato pari alla differenza tra la concentrazione iniziale di tiosolfato $[A]_0$ e la sua concentrazione finale $[A]_\infty$. Si avrà quindi

$$[B]_0 = [n\text{-propile}]_0 = [A]_0 - [A]_\infty = 0,0966 - 0,0571 = 0,0395 \text{ M}$$

Calcoliamo ora la concentrazione $[B]_t$ di n-propile al tempo $t = 1110 \text{ s}$. Osserviamo come al tempo $t = 1110 \text{ s}$ la concentrazione del tiosolfato è diminuita di una quantità pari a

$$\Delta[A] = [A]_0 - [A]_t = 0,0966 - 0,0904 = 0,0062 \text{ M}$$

Poiché i due reagenti reagiscono in rapporto di 1 a 1, anche la concentrazione dell'n-propile sarà diminuita della stessa quantità. Per cui al tempo $t = 1110 \text{ s}$ la sua concentrazione sarà pari a

$$[B]_{1110} = [B]_0 - 0,0062 = 0,0395 - 0,0062 = 0,0333 \text{ M}$$

Usiamo la relazione integrata di velocità

$$\frac{1}{[A]_0 - [B]_0} \cdot \ln \frac{[B]_0 [A]_t}{[A]_0 [B]_t} = kt$$

e sostituiamo opportunamente le concentrazioni

$$\frac{1}{0,0966 - 0,0395} \cdot \ln \frac{0,0395 \cdot 0,0904}{0,0966 \cdot 0,0333} = k \cdot 1110$$

da cui $k = 1,65 \cdot 10^{-3} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$

Se ora indichiamo con x la quantità di tiosolfato reagente che reagisce in 7380 secondi con altrettante mol/L di n-propile per dare x mol/L di ciascuno dei due prodotti di reazione, le concentrazioni iniziali e le concentrazioni dopo $t = 7380$ s saranno

$$[A]_0 = [S_2O_3^{2-}]_0 = 0.0966 \text{ M} \quad [A]_t = [S_2O_3^{2-}]_t = (0.0966 - x) \text{ M}$$

$$[B]_0 = [n\text{-propile}]_0 = 0.0395 \text{ M} \quad [B]_t = [n\text{-propile}]_t = (0.0395 - x) \text{ M}$$

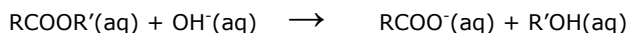
Sostituendo nella relazione integrata di velocità si ottiene

$$\frac{1}{0.0966 - 0.0395} \cdot \ln \frac{0.0395 \cdot (0.0966 - x)}{0.0966 \cdot (0.0395 - x)} = 1.65 \cdot 10^{-3} \cdot 7380$$

da cui $x = 0.0245 \text{ mol L}^{-1}$

Esempio 3

La costante cinetica della seguente reazione di idrolisi di un estere $RCOOR'$:



risulta essere $0.2 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Calcoliamo la concentrazione dell'estere dopo 15 secondi dall'aggiunta della base, sapendo che le concentrazioni iniziali della base e dell'estere sono rispettivamente 0.10 M e 0.20 M

La reazione segue una cinetica di secondo ordine (ce lo conferma l'unità di misura della costante di velocità specifica $\text{L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$). Per risolvere il problema si usa pertanto la relazione

$$\frac{1}{[A]_0 - [B]_0} \cdot \ln \frac{[B]_0 [A]_t}{[A]_0 [B]_t} = kt$$

Per semplicità indichiamo con $[A]$ la concentrazione dell'estere e con $[B]$ la concentrazione della base (ione OH^-). Se ora indichiamo con x la quantità di estere che reagisce in 15 secondi con altrettante mol/L di base, le concentrazioni dopo 15 secondi saranno

$$[A]_{15} = [RCOOR']_t = 0.2 - x \text{ M}$$

$$[B]_{15} = [OH^-]_t = 0.1 - x \text{ M}$$

Sostituendo nella relazione integrata di velocità si ottiene

$$\frac{1}{0.2 - 0.1} \cdot \ln \frac{0.1(0.2 - x)}{0.2(0.1 - x)} = 0.2 \cdot 15$$

Da cui $x = 0,041 \text{ mol/L}$

Le concentrazioni dopo 15 secondi saranno pertanto

$$[A]_{15} = [RCOOR']_t = 0.2 - x = 0.2 - 0.041 = 0.159 \text{ M}$$

$$[B]_{15} = [OH^-]_t = 0.1 - x = 0.1 - 0.041 = 0.059 \text{ M}$$

14.2.3 Reazioni di ordine zero (cinetiche di ordine zero)

Presentano una cinetica di ordine zero quelle reazioni in cui la velocità è indipendente della concentrazione, secondo una legge del tipo

$$v = k[A]^0 = k$$

L'equazione di velocità integrata (ottenuta integrando la relazione precedente) che mette in funzione la concentrazione con il tempo di reazione t , ha la seguente forma

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

Si noti che, se la reazione segue una cinetica di ordine zero, riportando in un grafico l'andamento della concentrazione in funzione del tempo si ottiene una retta di pendenza $-k$

Il tempo di dimezzamento dipende dalla concentrazione iniziale. Ponendo infatti $[A]_t = \frac{1}{2} [A]_0$ si ottiene

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

Un esempio di reazione di ordine zero è dato dalla decomposizione dell'ammoniaca su di un filo di platino riscaldato $2\text{NH}_3 \xrightarrow{\text{Pt}} \text{N}_2 + 3\text{H}_2$. La velocità di decomposizione dell'ammoniaca rimane costante per tutto il processo.

Esempio

La reazione di decomposizione dell'acido iodidrico HI in iodio I_2 ed idrogeno H_2 su di una superficie d'oro è una reazione di ordine zero rispetto ad HI. Sapendo che la costante cinetica vale 0.050 M s^{-1} e che la concentrazione iniziale è $[\text{HI}]_0 = 0.500 \text{ M}$, calcoliamo la concentrazione di HI dopo 5 secondi

Usiamo l'equazione integrata di velocità

$$[\text{HI}]_t = [\text{HI}]_0 - kt = 0.500 - 0.050 \times 5 = 0.250 \text{ M}$$

14.3 Determinazione dell'ordine di reazione

La determinazione sperimentale degli ordini di reazione segue sostanzialmente quattro tecniche.

14.3.1 Metodo dell'isolamento

Questo metodo, introdotto da Ostwald, usa un grande eccesso della concentrazione dei reagenti tranne uno. Per semplicità consideriamo due reagenti A e B per i quali dovrà valere la legge di velocità

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

Se $[B] \gg [A]$ si può ritenere che la concentrazione di B non vari considerevolmente nel tempo e quindi si può concludere che la velocità di reazione sia funzione soltanto della concentrazione di A, scrivendo che

$$v = k[A]^m[B]_{\text{cost}}^n = k_{\text{app}}[A]^m$$

La quantità $k_{\text{app}} = k[B]_{\text{cost}}^n$ è la costante di velocità apparente della reazione. Da questa relazione si determina l'ordine m misurando la velocità di reazione a due concentrazioni di A:

$$\frac{v_1}{v_2} = \left\{ \frac{[A]_1}{[A]_2} \right\}^m$$

da cui passando ai logaritmi

$$m = \frac{\ln v_1 / v_2}{\ln [A]_1 / [A]_2}$$

Esempio

A $518 \text{ }^\circ\text{C}$ la velocità di decomposizione di un campione di acetaldeide gassosa, inizialmente alla pressione di 363 Torr, è risultata pari a $1,07 \text{ Torr s}^{-1}$ (quando aveva reagito il 5.0%) e 0.76 Torr s^{-1} (quando aveva reagito il 20.0%). Stabilire l'ordine e il tempo di emivita della reazione. Determinare infine dopo quanto tempo l'acetaldeide gassosa sarà stata decomposta al 98%

Esprimiamo la concentrazione dell'acetaldeide al tempo t_1 come pressione parziale. Per la legge di Dalton delle pressioni parziali essa è pari alla pressione totale per la frazione molare. Se dunque inizialmente la glicer aldeide aveva una pressione di 363 Torr, al tempo t_1 , quando la sua frazione molare è pari a 0.95 (essendo diminuita del 5%), la sua pressione parziale sarà

$$P_1 = 363 \times 0,95 = 344,85 \text{ Torr}$$

Mentre al tempo t_2 , quando la sua frazione molare è pari a 0.80 (essendo diminuita del 20%), la sua pressione parziale sarà

$$P_2 = 363 \times 0,80 = 290,4 \text{ Torr}$$

Andando a sostituire tali concentrazioni e le relative velocità nella formula, otteniamo

$$m = \frac{\ln(v_1 / v_2)}{\ln(p_1 / p_2)} = \frac{\ln(1,07 / 0,76)}{\ln(344,85 / 290,4)} = 2$$

Dunque la cinetica è di secondo ordine, del tipo

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

Calcoliamo ora la costante di velocità specifica k . Dalla relazione precedente si ha

$$k = \frac{v}{[A]^2}$$

sostituendo i valori calcolati al tempo t_1 (ma possiamo usare anche quelli calcolati al tempo t_2), otteniamo

$$k = \frac{v}{[A]^2} = \frac{1,07}{(344,85)^2} = 9 \cdot 10^{-6} \text{ Torr}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

Usiamo ora la relazione di velocità integrata per una cinetica di secondo ordine.

$$\frac{1}{[A]_t} = \frac{1}{[A]_0} + k \cdot t$$

per calcolare il tempo di emivita poniamo la concentrazione al tempo t pari a metà della concentrazione iniziale
 $[A]_t = [A]_0/2$

La relazione integrata diventa

$$\frac{2}{[A]_0} = \frac{1}{[A]_0} + k \cdot t_{1/2}$$

esplicitiamo il tempo e sostituiamo

$$t_{1/2} = \frac{\frac{2}{[A]_0} - \frac{1}{[A]_0}}{k} = \frac{\frac{2}{363} - \frac{1}{363}}{9 \cdot 10^{-6}} = 306,09 \text{ s} = 5,1 \text{ min}$$

Infine calcoliamo il tempo t in corrispondenza del quale la concentrazione è diminuita del 98%. La concentrazione dell'acetaldeide (sempre espressa come pressione parziale) sarà il 2% della sua pressione iniziale e quindi pari a $363 \times 0,02 = 7,26 \text{ Torr}$. Sostituendo opportunamente i valori nella relazione di velocità integrata

$$t_{98\%} = \frac{\frac{1}{[A]_t} - \frac{1}{[A]_0}}{k} = \frac{\frac{1}{7,26} - \frac{1}{363}}{9 \cdot 10^{-6}} = 14998,5 \text{ s} = 250 \text{ min}$$

14.3.2 Metodo delle velocità iniziali

Si determina la velocità all'inizio della reazione dalla misura della variazione di concentrazione in un breve intervallo di tempo, $v_{iniz} = -\Delta A / \Delta t$. Dato che la concentrazione in questo piccolo intervallo di tempo varia di poco si può considerare approssimativamente uguale a quella iniziale e dunque la legge di velocità si scrive così

$$v_{iniz} = k[A]_0^m [B]_0^n$$

Ripetendo l'esperimento con una diversa concentrazione iniziale $[A]_0'$ mantenendo invariata la concentrazione iniziale di B si ha

$$v'_{iniz} = k[A]_0'^m [B]_0^n$$

Dal rapporto tra le due misure si ottiene

$$\frac{v}{v'} = \left\{ \frac{[A]_0}{[A]_0'} \right\}^m$$

da cui si determina l'ordine di reazione di A:

$$m = \frac{\ln v / v'}{\ln [A]_0 / [A]_0'}$$

Lo stesso procedimento si ripete per determinare l'ordine n di B.

Esempio 1

Per la reazione in fase gassosa fra ossido di azoto NO e idrogeno H_2 si hanno le seguenti misure, della velocità iniziale di reazione con concentrazioni (pressioni parziali) diverse di NO e la medesima concentrazione (pressione parziale) di H_2 .

NO	p_{iniz}	$v_{iniz} = -\Delta p / \Delta t$
	359 torr	1.50 torr/s
	148 torr	0.25 torr/s

L'ordine di reazione m rispetto a NO sarà

$$m_{NO} = \frac{\ln v / v'}{\ln [NO]_0 / [NO]_0'} = \frac{\ln (1.5 / 0.25)}{\ln (359 / 148)} = 2$$

Mantenendo invece costante la concentrazione iniziale di NO ed eseguendo la misura della velocità con concentrazioni (pressioni parziali) diverse di H₂ si ottengono le seguenti misure

H ₂	p _{iniz}	v _{iniz} = -Δp/Δt
	289 torr	1.60 torr/s
	147 torr	0.79 torr/s

L'ordine di reazione n rispetto ad H₂ sarà

$$n_{H_2} = \frac{\ln v / v'}{\ln [H_2]_0 / [H_2]_0'} = \frac{\ln (1.6 / 0.79)}{\ln (289 / 147)} = 1$$

Esempio 2

La velocità della reazione $2NO_{(g)} + O_{2(g)} \rightarrow 2NO_{2(g)}$ è stata misurata a 25°C a varie concentrazioni iniziali di NO e O₂. Sono stati ottenuti i seguenti risultati riguardanti la velocità iniziale

N. Esperimento	Concentrazione iniziale (mol dm ⁻³)		Velocità iniziale (mol dm ⁻³ s ⁻¹)
	NO	O ₂	
1	0,020	0,010	0,028
2	0,020	0,020	0,057
3	0,020	0,040	0,114
4	0,040	0,020	0,227
5	0,010	0,020	0,014

Trovare l'ordine di reazione rispetto a ciascun reagente e la costante di velocità specifica

Per calcolare l'ordine della reazione rispetto ad NO dobbiamo individuare due concentrazioni iniziali di NO diverse in corrispondenza delle quali la concentrazione di O₂ rimane costante. I valori delle righe 2 e 4 fanno al caso nostro. Scriviamo la relazione per il calcolo dell'ordine e sostituiamo i valori

$$m = \frac{\ln(v_0 / v_0')}{\ln([A_0] / [A_0'])} = \frac{\ln(0,057 / 0,227)}{\ln(0,020 / 0,040)} = 2$$

Per calcolare l'ordine della reazione rispetto ad O₂ dobbiamo individuare due concentrazioni iniziali di O₂ diverse in corrispondenza delle quali la concentrazione di NO rimane costante. I valori delle righe 1 e 3 fanno al caso nostro. Scriviamo la relazione per il calcolo dell'ordine e sostituiamo i valori

$$m = \frac{\ln(v_0 / v_0')}{\ln([A_0] / [A_0'])} = \frac{\ln(0,028 / 0,114)}{\ln(0,010 / 0,040)} = 1$$

La velocità di reazione è dunque

$$v = k [NO]^2 [O_2]$$

La costante di velocità specifica si può calcolare esplicitandola dalla reazione precedente e sostituendo opportunamente i valori di concentrazione e velocità scelti da una riga qualsiasi della tabella dei dati forniti dal problema

$$k = \frac{v}{[NO]^2 [O_2]} = \frac{0,028}{0,02^2 \cdot 0,01} = 7,0 \cdot 10^3 \text{ L}^2 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$$

14.3.3 Metodo dei tempi di dimezzamento.

Necessita della conoscenza di due valori diversi della concentrazione iniziale e dei relativi tempi di dimezzamento

Questo metodo è applicabile solo nel caso in cui l'espressione della velocità sia del tipo $v = k[A]^m$ con $m > 1$

Per $m = 1$ (cinetiche di primo ordine) abbiamo infatti visto che l'espressione della velocità integrata è

$$\ln \frac{[A_o]}{[A_t]} = k \cdot t$$

ed il tempo di dimezzamento risulta indipendente dalla concentrazione iniziale $t_{1/2} = \frac{0,693}{k}$

Se invece $m > 1$ l'espressione integrata della velocità diviene

$$\frac{1}{m-1} \left(\frac{1}{[A_t]^{m-1}} - \frac{1}{[A_o]^{m-1}} \right) = k \cdot t$$

da cui, al tempo di dimezzamento, per $[A_t] = [A_o]/2$

$$\frac{1}{m-1} \left(\frac{2^{m-1}}{[A_o]^{m-1}} - \frac{1}{[A_o]^{m-1}} \right) = k \cdot t_{1/2}$$

$$\frac{2^{m-1}}{m-1} \left(\frac{1}{[A_o]^{m-1}} \right) = k \cdot t_{1/2}$$

$$\frac{2^{m-1}}{m-1} [A_o]^{1-m} = k \cdot t_{1/2}$$

Scrivendo quest'ultima relazione per due diverse concentrazioni iniziali $[A_o]$ e $[A_o']$ con i relativi tempi di dimezzamento e dividendo membro a membro, si ottiene

$$\frac{[A_o]^{1-m}}{[A_o']^{1-m}} = \frac{t_{1/2}}{t'_{1/2}}$$

e passando infine ai logaritmi

$$(1-m) \cdot \ln \frac{[A_o]}{[A_o']} = \ln \frac{t_{1/2}}{t'_{1/2}}$$

$$m = 1 - \frac{\ln \left(\frac{t_{1/2}}{t'_{1/2}} \right)}{\ln \left(\frac{[A_o]}{[A_o']} \right)}$$

Una espressione analoga può essere scritta per tempi di frazionamento generici t_y in cui y è la frazione reagita al tempo t_y , che è il tempo necessario per fare passare la concentrazione del reagente da $[A_o]$ ad $[A_o] (1 - y)$.

Esempio

Le cinetiche di decomposizione di un farmaco in soluzione acquosa sono state studiate impiegando una serie di soluzioni con concentrazioni iniziali C_0 diverse. Per ciascuna soluzione è stata determinata l'emivita di decomposizione del farmaco e sono stati ottenuti i risultati seguenti

C_0 (mol L ⁻¹)	4,625	1,698	0,724	0,288
$t_{1/2}$ (min)	87,17	240,1	563,0	1414,4

Determinare l'ordine di reazione e calcolare la costante di velocità

Consideriamo i valori delle prime due colonne e calcoliamo l'ordine di reazione

$$m = 1 - \frac{\ln\left(\frac{t_{1/2}}{t'_{1/2}}\right)}{\ln\left(\frac{[A_0]}{[A_0']}\right)} = 1 - \frac{\ln\left(\frac{87,17}{240,1}\right)}{\ln\left(\frac{4,625}{1,698}\right)} = 1 - \frac{-1,0132}{1,0020} \approx 2$$

Usiamo ora la relazione integrata della velocità per le reazioni di secondo ordine per calcolare la costante di velocità

$$\frac{1}{[A_t]} = \frac{1}{[A_0]} + k \cdot t$$

Usiamo come concentrazione iniziale una delle concentrazioni riportate in tabella (ad esempio quella della prima colonna) e come concentrazione al tempo t la relativa concentrazione al tempo di dimezzamento che sarà ovviamente $[A_t] = [A_0]/2 = (4,625)/2 = 2,3125 \text{ mol L}^{-1}$

$$k = \left(\frac{1}{[A_t]} - \frac{1}{[A_0]} \right) / t = \left(\frac{1}{2,3125} - \frac{1}{4,625} \right) / 87,17 = 2,48 \cdot 10^{-3} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

14.3.4 Uso dell'equazione cinetica integrata

Se si possiedono una serie di misure di concentrazione C a tempi diversi è possibile riportarli in un diagramma come $\ln(C)$ in funzione del tempo e come $1/C$ in funzione del tempo. Quello dei due grafici che si presenta come una retta permette di discriminare il tipo di cinetica e la pendenza della retta ci fornisce il valore della costante cinetica k.

Ovviamente la semplice osservazione dei grafici ci fornisce una risposta di tipo qualitativo e non sempre è possibile distinguere "ad occhio" quale dei due insiemi di punti si allinea meglio su di una retta.

Un approccio più rigoroso e quantitativo prevede il calcolo del **coefficiente di determinazione R^2** per i due insiemi di dati. Il coefficiente di determinazione (il quadrato del *coefficiente di correlazione lineare* R) può infatti essere utilizzato come una misura della bontà dell'adattamento dei dati ad una retta (regressione lineare). In altre parole ci dice quale dei due gruppi di dati viene più efficacemente rappresentato da una retta.

R^2 può assumere valori compresi tra 0 ed 1. Più il valore di R^2 si avvicina all'unità e maggiore è l'allineamento dell'insieme di punti analizzato su di una retta.

$$R^2 = \frac{[N \cdot \sum xy - (\sum x)(\sum y)]^2}{[N \cdot \sum x^2 - (\sum x)^2] \cdot [N \cdot \sum y^2 - (\sum y)^2]}$$

dove

x = variabile indipendente (nel nostro caso il tempo t)

y = variabile dipendente (nel nostro caso $\ln C$ o $1/C$)

N = numero di dati sperimentali

$\sum x$ = Sommatoria di tutti i valori di x

$\sum y$ = Sommatoria di tutti i valori di y

$\sum xy$ = Sommatoria di tutti i valori dei prodotti xy

$\sum x^2$ = Sommatoria di tutti i valori di x^2

$\sum y^2$ = Sommatoria di tutti i valori di y^2

$(\sum x)^2$ = Quadrato della sommatoria di tutti i valori di x

$(\sum y)^2$ = Quadrato della sommatoria di tutti i valori di y

Una volta determinato l'insieme di dati che meglio si allinea su di una retta è possibile calcolarne in modo rigoroso la pendenza, e quindi il valore della costante cinetica k , applicando il **metodo dei minimi quadrati**.

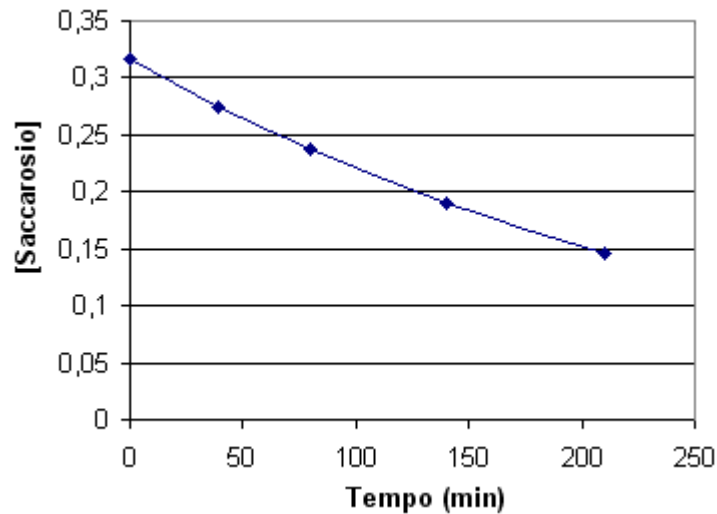
$$pendenza = \frac{N \cdot \sum xy - (\sum x)(\sum y)}{N \cdot \sum x^2 - (\sum x)^2}$$

Esempio

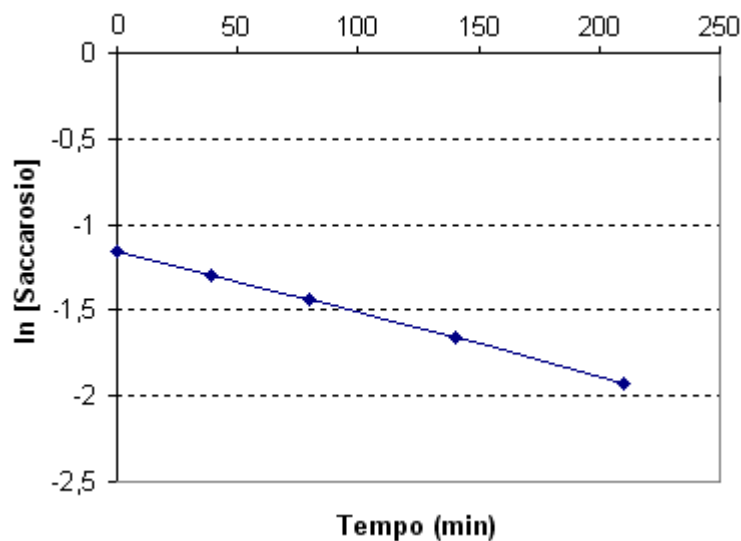
Il saccarosio, in una soluzione acida diluita si idrolizza per dare glucosio e fruttosio. I dati sperimentali della velocità della reazione sono raccolti nella seguente tabella:

t (min)	C = [Saccarosio] mol/L	Ln C	1/C
0	0,316	-1,152	3,16
39	0,274	-1,294	3,65
80	0,238	-1,435	4,20
140	0,190	-1,661	5,26
210	0,146	-1,924	6,85

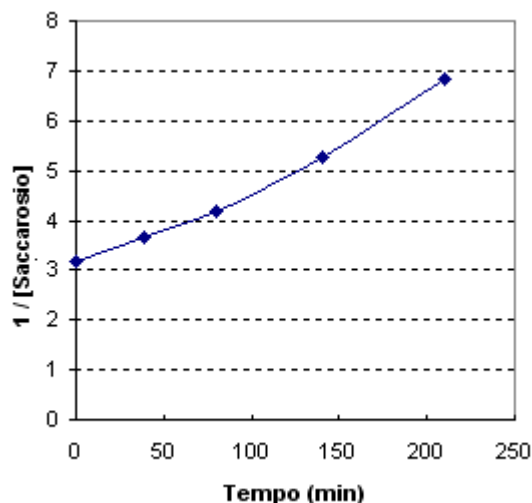
Se ora riportiamo in un grafico la concentrazione in funzione del tempo otteniamo



Se riportiamo in un grafico il logaritmo della concentrazione in funzione del tempo otteniamo



Riportando infine in un grafico il reciproco della concentrazione in funzione del tempo, si ottiene invece



Nel secondo grafico (logaritmo della concentrazione contro tempo) i punti presentano un andamento lineare (si allineano lungo una retta) e dunque l'idrolisi del saccarosio presenta una cinetica del 1° ordine $v = k [\text{Saccarosio}]$

Proviamo ora ad analizzare i dati in modo quantitativo, calcolando il coefficiente di determinazione per ciascuno di essi

x	t (min)	0	39	80	140	210	$\Sigma x = 469$
y	Conc.	0,316	0,274	0,238	0,190	0,146	$\Sigma y = 1,164$
xy		0	10,686	19,04	26,6	30,66	$\Sigma xy = 86,986$
x²		0	1521	6400	19600	44100	$\Sigma x^2 = 71621$
y²		0,099856	0,075076	0,056644	0,0361	0,021316	$\Sigma y^2 = 0,288992$

$$R^2 = \frac{[N \cdot \Sigma xy - (\Sigma x)(\Sigma y)]^2}{[N \cdot \Sigma x^2 - (\Sigma x)^2] \cdot [N \cdot \Sigma y^2 - (\Sigma y)^2]} = \frac{[5 \cdot 86,986 - 469 \cdot 1,164]^2}{[5 \cdot 71621 - (469)^2] \cdot [5 \cdot 0,288992 - (1,164)^2]} = 0,99004$$

	t (min)	0	39	80	140	210	$\Sigma x = 469$
y	Ln C	-1,1520131	-1,2946272	-1,4354846	-1,6607312	-1,9241487	$\Sigma y = -7,46700048$
xy		0	-50,490461	-114,83877	-232,50237	-404,07123	$\Sigma xy = -801,90283$
x²		0	1521	6400	19600	44100	$\Sigma x^2 = 71621$
y²		1,32713410	1,67605952	2,06061605	2,75802814	3,70234805	$\Sigma y^2 = 11,52418586$

$$R^2 = \frac{[N \cdot \Sigma xy - (\Sigma x)(\Sigma y)]^2}{[N \cdot \Sigma x^2 - (\Sigma x)^2] \cdot [N \cdot \Sigma y^2 - (\Sigma y)^2]} = \frac{[5 \cdot (-801,90283) - 469 \cdot (-7,46700048)]^2}{[5 \cdot 71621 - (469)^2] \cdot [5 \cdot 11,52418586 - (-7,46700048)^2]} = 0,99976$$

x	t (min)	0	39	80	140	210	$\Sigma x = 469$
y	1/C	3,1645569	3,6496350	4,2016806	5,2631578	6,8493150	$\Sigma y = 23,12834563$
xy		0	142,33576	336,13445	736,84210	1438,3561	$\Sigma xy = 2653,66849$
x²		0	1521	6400	19600	44100	$\Sigma x^2 = 71621$
y²		10,014420	13,319835	17,654120	27,700831	46,913116	$\Sigma y^2 = 115,602325$

$$R^2 = \frac{[N \cdot \Sigma xy - (\Sigma x)(\Sigma y)]^2}{[N \cdot \Sigma x^2 - (\Sigma x)^2] \cdot [N \cdot \Sigma y^2 - (\Sigma y)^2]} = \frac{[5 \cdot (2653,66849) - 469 \cdot (23,12834563)]^2}{[5 \cdot 71621 - (469)^2] \cdot [5 \cdot 115,602325 - (23,12834563)^2]} = 0,98474$$

L'analisi quantitativa conferma quanto già evidenziato dall'analisi grafica: il secondo gruppo di dati (ln(C) in funzione del tempo) presenta infatti un coefficiente di determinazione più elevato e dunque la reazione è di primo ordine.

Usando ora i medesimi dati possiamo stimare la costante cinetica k della reazione applicando il metodo dei minimi quadrati che ci permette di calcolare la pendenza della retta $\ln(C) = \ln(C_0) - kt$

$$pendenza = \frac{N \cdot \sum xy - (\sum x)(\sum y)}{N \cdot \sum x^2 - (\sum x)^2} = \frac{5 \cdot (-801,90283) - 469 \cdot (-7,4670048)}{5 \cdot 71621 - (469)^2} = -3,674 \cdot 10^{-3}$$

la costante cinetica vale quindi $k = 3,674 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$

Per una stima più rapida, ma approssimata della costante cinetica è possibile calcolare la pendenza della retta che unisce il punto iniziale ($t = 0$; $C = 0,316$) al punto finale ($t = 210$; $C = 0,146$)

$$k = \frac{1}{\Delta t} \cdot \ln \frac{C_o}{C_t} = \frac{1}{210} \cdot \ln \frac{0,316}{0,146} = 3,677 \cdot 10^{-3}$$

Suggerimento

Il calcolo del coefficiente di determinazione R^2 , della pendenza e dell'intercetta possono essere effettuati usando le opportune funzioni di **Excel**. Nell'immagine successiva, i valori della y sono stati riportati nelle celle A2:A6 ed i valori della x nelle celle B2:B4.

	A	B	C	D	E	F
1	y	x		R²	Pendenza	Intercetta
2	-1,1520131	0		0,9997599	-0,00367362	-1,1488152
3	-1,2946272	39				
4	-1,4354846	80				
5	-1,6607312	140				
6	-1,9241487	210				

Nella cella D2 si è calcolato il coefficiente di determinazione, usando la funzione **CORRELAZIONE(Matrice1;Matrice2)** elevata al quadrato (^2). La funzione fornisce infatti il coefficiente di correlazione R. Per il calcolo è necessario sostituire a Matrice1 l'intervallo di celle corrispondenti ai valori della y ed a Matrice2 l'intervallo di celle corrispondenti ai valori della x. Nella cella D2 è dunque contenuta la seguente istruzione

$$=CORRELAZIONE(A2:A6;B2:B6)^2$$

Nella cella E2 si è calcolato la Pendenza della retta usando la funzione **PENDENZA(y_nota;x_nota)**. Nella cella E2 è dunque contenuta la seguente istruzione

$$=PENDENZA(A2:A6;B2:B6)$$

Nella cella F2 si è calcolato l'intercetta della retta con l'asse delle ordinate usando la funzione **INTERCETTA(y_nota;x_nota)**. Nella cella F2 è dunque contenuta la seguente istruzione

$$=INTERCETTA(A2:A6;B2:B6)$$

14.4 Costante di velocità specifica ed equazione di Arrhenius

Nel 1889 il chimico svedese Svante Arrhenius propose la seguente relazione empirica per calcolare il valore della costante cinetica k di una reazione che decorra in un unico stadio (**reazione elementare**)

$$\ln(k) = \ln(A) - \frac{E_{att}}{RT}$$

ed in forma esponenziale

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

dove

A è una costante che dipende dalla natura dei reagenti

e = 2,718 è la base dei logaritmi naturali o neperiani

E_{att} è l'energia di attivazione della reazione

R è la costante universale dei gas

T è la temperatura assoluta

La relazione di Arrhenius afferma che la costante cinetica k si ottiene come prodotto di due fattori:

- il **fattore esponenziale** $e^{\frac{-E_{att}}{RT}}$, fortemente dipendente dalla **temperatura assoluta T** e da una componente energetica E_{att} , detta **Energia di attivazione**, caratteristica di ogni reazione. Il fattore esponenziale è un numero puro.
- il **fattore pre-esponenziale A**, anch'esso caratteristico per ogni reazione, rappresenta il valore più elevato che la costante cinetica può assumere. Si osservi infatti come, per T che tende ad infinito, il fattore esponenziale tenda ad 1 e quindi $k = A$. Per questo motivo il fattore pre-esponenziale A viene anche definito *costante cinetica a temperatura infinita*. Il fattore pre-esponenziale ha le medesime dimensioni (e dunque anche la medesima unità di misura) della costante cinetica. Nella formulazione originaria di Arrhenius A risulta indipendente da T. Nelle formulazioni successive (teoria degli urti e teoria dello Stato di Transizione) il fattore pre-esponenziale evidenzia una debole dipendenza dalla temperatura T.

Il fatto che nel fattore esponenziale la temperatura T e l'energia di attivazione E_{att} siano presenti ad esponente ci suggerisce come piccole variazioni nel loro valore possano generare forti variazioni di k e quindi della velocità della reazione.

La velocità di una reazione risulta dunque essere estremamente sensibile alle variazioni sia di T che di E_{att} .

In particolare, a parità di altre condizioni, una reazione che presenta un'energia di attivazione molto elevata risulta essere estremamente lenta. In alcuni casi essa può essere talmente lenta da risultare impercettibile. Naturalmente un modo per accelerare una reazione è quello di aumentare la temperatura. A parità di altre condizioni un aumento di temperatura accelera infatti una reazione.

Si tenga comunque presente che l'aumento della velocità di reazione al crescere della temperatura è tanto più evidente:

- quanto maggiore è l'energia di attivazione (le reazioni caratterizzate da un'elevata energia di attivazione risultano più sensibili alle variazioni di temperatura)
- quanto minore è la temperatura (a bassa temperatura le reazioni sono più sensibili alle variazioni di temperatura)..

In altre parole, un aumento di Temperatura ha un effetto maggior sulla velocità di reazione ad elevata Energia di Attivazione e a bassa Temperatura

Esempio

Calcoliamo l'aumento di velocità generato da un aumento di temperatura di 10°C a basse temperature ($T = 300K$) e ad alte temperature ($T = 1000 K$), per una reazione con $E_{att} = 50 \text{ kJ/mol}$,

Calcoliamo il rapporto delle costanti cinetiche per un aumento di 10° a bassa temperatura da 300K a 310K

$$\frac{k_2}{k_1} = \frac{A \cdot e^{-E_{Att}/RT_2}}{A \cdot e^{-E_{Att}/RT_1}} = e^{-\frac{E_{Att}}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)} = 2,7183 \cdot \frac{50.000}{8,3145} \cdot \left(\frac{1}{310} - \frac{1}{300} \right) = 1,91$$

Calcoliamo il rapporto delle costanti cinetiche per un aumento di 10° ad alta temperatura da 1000K a 1010K

$$\frac{k_2}{k_1} = e^{-\frac{E_{Att}}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)} = 2,7183 \cdot \frac{50.000}{8,3145} \cdot \left(\frac{1}{1010} - \frac{1}{1000} \right) = 1,06$$

Mentre a basse temperature un aumento di 10°C produce quasi un raddoppio della velocità (1,91), ad alte temperature lo stesso aumento di temperatura produce un aumento di velocità del 6% (1,06)

Esempio

Calcoliamo l'aumento di velocità generato da un aumento di temperatura di 10°C ad alte temperature ($T = 1000\text{K}$), per una reazione con $E_{\text{att}} = 50 \text{ kJ/mol}$ e per una reazione con energia di attivazione elevata pari a $E_{\text{att}} = 600 \text{ kJ/mol}$. Calcoliamo il rapporto delle costanti cinetiche per un aumento di 10° da 1000K a 1010K per la reazione con bassa $E_{\text{att}} = 50 \text{ kJ/mol}$

$$\frac{k_2}{k_1} = e^{-\frac{E_{\text{Att}}}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)} = 2,7183^{-\frac{50.000}{8,3145} \cdot \left(\frac{1}{1010} - \frac{1}{1000} \right)} = 1,06$$

Calcoliamo il rapporto delle costanti cinetiche per un aumento di 10° da 1000K a 1010K per la reazione con alta $E_{\text{att}} = 600 \text{ kJ/mol}$

$$\frac{k_2}{k_1} = e^{-\frac{E_{\text{Att}}}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)} = 2,7183^{-\frac{600.000}{8,3145} \cdot \left(\frac{1}{1010} - \frac{1}{1000} \right)} = 2,04$$

Mentre per la reazione con bassa E_{att} un aumento di 10°C produce un aumento del 6% (1,06) della costante cinetica (e quindi della velocità), per la reazione ad alta E_{att} lo stesso aumento di temperatura produce un raddoppio (100%) della velocità (2,04).

* * * * *

Un altro modo di aumentare la velocità di una reazione è quello di usare un **catalizzatore**. I catalizzatori sono sostanze che, aggiunte in piccole quantità ad una reazione chimica, la accelerano senza venir consumati durante la reazione stessa, diminuendo l' E_{att} .

Esempio

Ad una reazione che a 303 K presenta $E_{\text{att}} = 30 \text{ kJ/mol}$, viene aggiunto un catalizzatore che ne dimezza l'energia di attivazione. Calcoliamo l'aumento di velocità.

Indichiamo con k^* la costante cinetica della reazione catalizzata e con E_{Att}^* l'energia di attivazione della reazione catalizzata

$$E_{\text{Att}}^* = \frac{1}{2} E_{\text{Att}}$$

Scriviamo la relazione di Arrhenius per i due casi e dividiamo membro a membro

$$\frac{k^*}{k} = \frac{A \cdot e^{-E_{\text{Att}}^*/RT}}{A \cdot e^{-E_{\text{Att}}/RT}} = \frac{e^{-E_{\text{Att}}/2RT}}{e^{-E_{\text{Att}}/RT}} = e^{\frac{E_{\text{Att}}}{2RT}} = 2,7183^{\frac{30.000}{2 \cdot 8,3145 \cdot 303}} = 385$$

la reazione catalizzata risulta dunque 385 volte più veloce della reazione non catalizzata

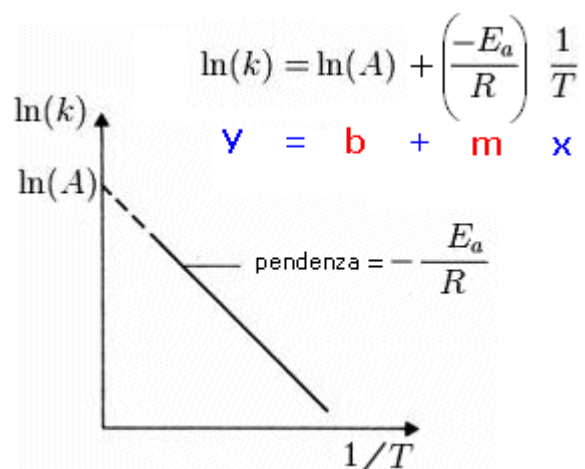
* * * * *

14.4.1 Determinazione dei parametri di Arrhenius

A ed E_{att} sono i due parametri, caratteristici di ogni reazione, che devono essere stimati attraverso dati sperimentali

Si noti come, utilizzando la relazione di Arrhenius in forma logaritmica e diagrammando $\ln(k)$ in funzione di $1/T$, si ottiene un grafico lineare di pendenza $-\frac{E_{\text{att}}}{R}$ e di intercetta con l'asse delle ordinate

pari a $\ln(A)$. Disponendo di un numero sufficiente di valori della costante cinetica a temperature diverse è dunque possibile stimare la pendenza della retta e la sua intercetta, ricavando da queste il valore dell'energia di attivazione e del fattore pre-esponenziale A .



Si tenga comunque presente che il valore di A stimato in questo modo è poco significativo in quanto si determina per estrapolazione a $1/T = 0$ (e dunque per $T = \infty$) e l'incertezza è in genere elevata.

Esempio

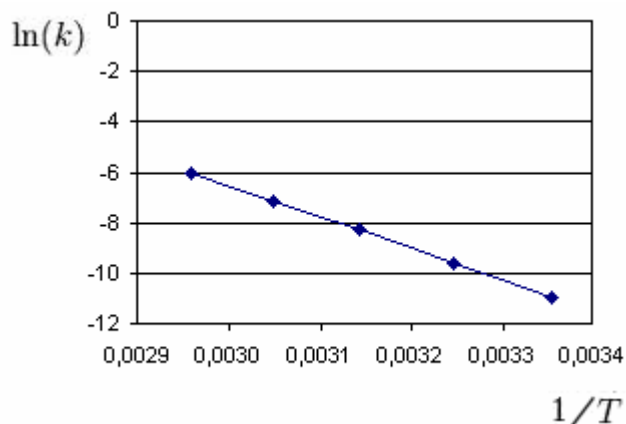
La costante cinetica della reazione di primo ordine $2\text{N}_2\text{O}_5(\text{g}) \rightarrow 2\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$ è stata misurata a temperature diverse, fornendo i risultati mostrati nella tabella successiva. Determiniamo l'equazione di Arrhenius per tale reazione.

T (K)	k (s ⁻¹)
298	1.74×10^{-5}
308	6.61×10^{-5}
318	2.51×10^{-4}
328	7.59×10^{-4}
338	2.40×10^{-3}

Calcoliamo il reciproco della temperatura $1/T$ ed il logaritmo naturale della costante cinetica $\ln(k)$.

T (K)	$1/T$	k (s ⁻¹)	$\ln(k)$
298	$3,356 \cdot 10^{-3}$	$1.74 \cdot 10^{-5}$	-10,959
308	$3,247 \cdot 10^{-3}$	$6.61 \cdot 10^{-5}$	-9,624
318	$3,145 \cdot 10^{-3}$	$2.51 \cdot 10^{-4}$	-8,290
328	$3,049 \cdot 10^{-3}$	$7.59 \cdot 10^{-4}$	-7,184
338	$2,959 \cdot 10^{-3}$	$2.40 \cdot 10^{-3}$	-6,032

Riportando i dati su di un grafico vediamo che si allineano su di una retta della quale possiamo stimare graficamente la pendenza



Tuttavia, per una stima più precisa del valore della pendenza e dell'intercetta possiamo applicare ai dati il metodo dei minimi quadrati, per il quale

$$pendenza = \frac{N \cdot (\Sigma xy) - (\Sigma x)(\Sigma y)}{N \cdot \Sigma x^2 - (\Sigma x)^2} \quad intercetta = \frac{(\Sigma y) \cdot (\Sigma x^2) - (\Sigma x)(\Sigma xy)}{N \cdot \Sigma x^2 - (\Sigma x)^2}$$

dove

- x = variabile indipendente (nel nostro caso il reciproco della temperatura 1/T)
- y = variabile dipendente (nel nostro caso il logaritmo della costante cinetica ln(k))
- N = numero di dati sperimentali
- Σx = Sommatoria di tutti i valori di x
- Σy = Sommatoria di tutti i valori di y
- Σxy = Sommatoria di tutti i valori dei prodotti xy
- Σx^2 = Sommatoria di tutti i valori di x^2
- $(\Sigma x)^2$ = Quadrato della sommatoria di tutti i valori di x

costruiamo dunque la seguente tabella

x	1/T	$3,356 \cdot 10^{-3}$	$3,247 \cdot 10^{-3}$	$3,145 \cdot 10^{-3}$	$3,049 \cdot 10^{-3}$	$2,959 \cdot 10^{-3}$	$\Sigma x = 0,0157545$
y	ln(k)	-10,959	-9,624	-8,290	-7,184	-6,032	$\Sigma y = -42,089$
xy		-0036775	-0,031247	-0,026069	-0,021902	-0,017846	$\Sigma xy = -013384$
x²		$1,126 \cdot 10^{-5}$	$1,054 \cdot 10^{-5}$	$9,889 \cdot 10^{-6}$	$9,295 \cdot 10^{-6}$	$8,753 \cdot 10^{-6}$	$\Sigma x^2 = 4,9739 \cdot 10^{-5}$

$$pendenza = -\frac{E_{att}}{R} = \frac{N \cdot \Sigma xy - (\Sigma x)(\Sigma y)}{N \cdot \Sigma x^2 - (\Sigma x)^2} = \frac{5 \cdot (-0,13384) - (0,0157545) \cdot (-42,089)}{5 \cdot (4,9739 \cdot 10^{-5}) - (0,0157545)^2} = -12448,5$$

$$E_{att} = -R \cdot pendenza = -8,3145 \cdot (-12448,5) = 103503 \text{ J/mol}$$

$$intercetta = \ln(A) = \frac{(\Sigma y) \cdot (\Sigma x^2) - (\Sigma x)(\Sigma xy)}{N \cdot \Sigma x^2 - (\Sigma x)^2} = \frac{(-42,089) \cdot (4,9739 \cdot 10^{-5}) - (0,0157545) \cdot (-0,13384)}{5 \cdot (4,9739 \cdot 10^{-5}) - (0,0157545)^2} = 30,8062$$

$$A = e^{30,8062} = 2,39 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$$

L'equazione di Arrhenius per la reazione è dunque

$$k = 2,39 \cdot 10^{13} \cdot e^{\frac{-103503}{RT}}$$

La relazione di Arrhenius può essere utilizzata per calcolare l'energia di attivazione anche effettuando solo due misure della costante di velocità specifica di una reazione a due temperature diverse T_1 e T_2 . Dividendo membro a membro, si ottiene

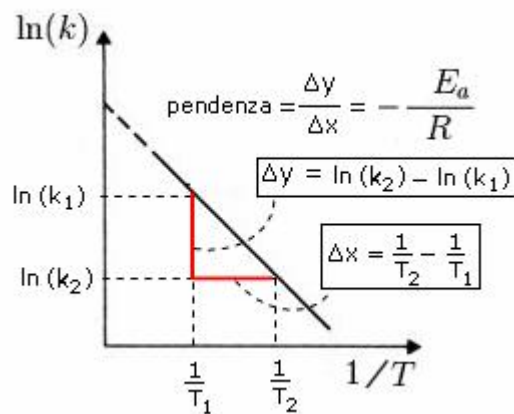
$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{A \cdot e^{-E_{att}/RT_1}}{A \cdot e^{-E_{att}/RT_2}}$$

da cui

$$E_{att} = \frac{R \cdot \ln \frac{k_1}{k_2}}{\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)}$$

si noti che il procedimento equivale a stimare la pendenza della retta passante per i due punti considerati, calcolata come rapporto tra la differenza delle ordinate Δy e la differenza delle ascisse Δx

$$pendenza = \frac{\Delta y}{\Delta x} = \frac{\ln k_2 - \ln k_1}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}} = \frac{\ln \frac{k_2}{k_1}}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}} = -\frac{E_{att}}{R}$$



Ad esempio, sapendo che per la reazione di primo ordine $2N_2O \rightarrow 2N_2 + O_2$, la costante di velocità specifica a 1000 K vale $0,76 \text{ s}^{-1}$, mentre a 1050 K diventa $3,4 \text{ s}^{-1}$, calcoliamo l'energia di attivazione

$$E_{att} = \frac{R \cdot \ln \frac{k_1}{k_2}}{\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)} = \frac{8,31 \cdot \ln \frac{0,76}{3,4}}{\left(\frac{1}{1050} - \frac{1}{1000}\right)} = 260 \text{ KJ/mol}$$

Ovviamente la relazione di Arrhenius può servire anche a calcolare la costante di velocità ad una temperatura diversa, conoscendo il valore della costante cinetica ad un'altra temperatura e dell'energia di attivazione:

$$k_2 = k_1 \cdot e^{-\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)}$$

Esempio

Per la reazione in fase gassosa $H_2 + I_2 \rightarrow 2 HI$ a 373,15 K, la costante cinetica vale $k = 8,74 \times 10^{-15} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Calcoliamo il valore della costante cinetica a 473,15 K sapendo che l'energia di attivazione della reazione è $E_{att} = 1,7 \cdot 10^5 \text{ J mol}^{-1}$

$$k_2 = k_1 \cdot e^{-\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)} = 8,74 \cdot 10^{-15} \cdot 2,7183^{-\frac{170.000}{8,314} \left(\frac{1}{473,15} - \frac{1}{373,15}\right)} = 9,36 \cdot 10^{-10}$$

* * * * *

Come abbiamo già detto, l'equazione di Arrhenius fu proposta in modo empirico, lasciando sostanzialmente indefinito e piuttosto vago il significato fisico dei due parametri (fattore pre-esponenziale ed energia di attivazione). Tale significato venne esplorato negli anni successivi attraverso due modelli teorici:

- Teoria degli urti (M. Trautz - W.Lewis, 1916)
- Teoria dello stato di transizione (H.Eyring - M.Polanyi, 1935)

14.4.2 Teoria degli Urti

La Teoria degli urti (o Teoria delle collisioni) è un approccio teorico che si fonda sulla teoria cinetica dei gas (meccanica statistica) e dunque fornisce risultati accettabili soprattutto per reazioni in fase gassosa.

Secondo tale modello, affinché le molecole dei reagenti possano produrre una reazione chimica, esse devono urtarsi. In generale dunque la velocità di una reazione deve essere proporzionale alla frequenza degli urti. Tuttavia non tutti gli urti saranno in grado di trasformare i reagenti nei prodotti, ma solo quelli che avverranno con una corretta orientazione e con un'energia cinetica sufficientemente elevata, superiore ad un valore critico, detto energia di attivazione, tale da rompere i vecchi legami e da formare i nuovi.

In altre parole solo una piccola frazione degli urti tra le molecole dei reagenti risulterà possedere le caratteristiche necessarie a produrre la reazione. Gli urti in grado di trasformare i reagenti in prodotti sono definiti **urti efficaci**.

Urti efficaci = urti totali x frazione urti correttamente orientati x frazione urti sufficientemente energetici

La velocità della reazione dipende quindi dalla frequenza degli urti efficaci (sufficientemente energetici e correttamente orientati). In tal modo possiamo anche spiegarci il motivo per cui la velocità della reazione aumenti in genere all'aumentare della concentrazione dei reagenti. Infatti una maggior concentrazione accresce la probabilità che le particelle si urtino e aumenta quindi anche la frequenza degli urti tra particelle sufficientemente energetiche e correttamente orientate.

Nella teoria degli urti le molecole che partecipano alla reazione sono viste come **sfere rigide** (hard spheres) le cui dimensioni (diametro d di sfera rigida) e massa influenzano la frequenza degli urti. Vi sono diverse modalità per stimare le dimensioni di sfera rigida di una molecola, tuttavia il modo più semplice è calcolarne il raggio di van der Waals a partire dal valore tabulato della **costante b** (covolume) di van der Waals, che compare nell'equazione di stato dei gas reali (equazione di van der Waals). La relazione tra covolume b e dimensione di sfera rigida d delle molecole di un gas è, come abbiamo già visto, la seguente

$$b = N \cdot \frac{2}{3} \pi d^2$$

con N numero di Avogadro

Una buona stima del covolume si può ottenere conoscendo la densità dell'aeriforme liquefatto

Esempio

Stimiamo le dimensioni di sfera rigida della CO_2 , sapendo che la densità dell'anidride carbonica liquida è $1032 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$

Calcoliamo la concentrazione della CO_2 liquefatta (numero di moli per unità di volume), dividendo la densità per la massa molare della CO_2 .

$$[\text{CO}_2] = \frac{\rho}{P_M} = \frac{1032 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}}{44 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 23,45 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

calcolando ora il reciproco della concentrazione otteniamo il volume molare del liquido (volume occupato da una mole) che risulta essere una buona stima del covolume b (il covolume tabulato per la CO₂ è b = 0,04267 L mol⁻¹)

$$\frac{1}{[CO_2]} = \frac{1}{23,45} = 0,04264 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} = 4,264 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

Stimiamo ora il diametro di sfera rigida della CO₂

$$d_{CO_2} = \sqrt[3]{\frac{3b}{2\pi N}} = \sqrt[3]{\frac{3 \cdot 4,264 \cdot 10^{-5}}{2\pi \cdot 6,022 \cdot 10^{23}}} = 3,23 \cdot 10^{-10} \text{ m} = 323 \text{ pm}$$

* * * * *

La teoria degli urti da un significato fisico ai parametri dell'equazione di Arrhenius e dimostra che il fattore esponenziale rappresenta, ad una data temperatura T, la frazione di urti sufficientemente energetici (con energia superiore a E_{att}), mentre il fattore pre-esponenziale A viene espresso come prodotto di altri due fattori **A = Z·P**, dove:

- **Z** è il **fattore di frequenza** correlato alla frequenza totale degli urti. Dipende dalle dimensioni delle particelle (diametro di sfera rigida), dalla loro massa e dalla loro temperatura. Le variazioni di temperatura incidono comunque, come vedremo, in modo trascurabile sulla frequenza degli urti rispetto all'elevata influenza che manifestano sul *fattore esponenziale*

- **P** è il **fattore sterico** (o fattore di probabilità) che dipende essenzialmente dalla geometria delle molecole e misura la probabilità che i reagenti, aventi una certa struttura geometrica, si scontrino con un opportuno orientamento.

L'equazione di Arrhenius può dunque essere riscritta nella forma

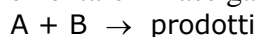
$$k = Z \cdot P \cdot e^{\frac{-E_{att}}{RT}}$$

Per ricavare tale relazione procediamo per passi successivi.

Iniziamo ipotizzando che ogni urto tra molecole dei reagenti sia efficace e generi i prodotti di reazione (**urto semplice**). Questa ipotesi semplificatrice ci permetterà di definire il fattore di frequenza Z.

Fattore di frequenza Z (urto semplice → tutti gli urti sono efficaci → k = Z)

Per semplicità consideriamo la reazione elementare in fase gassosa



L'ipotesi è che la velocità di reazione sia proporzionale alla frequenza degli urti di A con B.

Si consideri allora un contenitore di volume V in cui siano presenti n moli di B. La teoria cinetica dei gas (Meccanica statistica) dimostra che la frequenza Z_A degli urti di una molecola A con le nN molecole B (N = numero di Avogadro) è

$$Z_A = \sigma \bar{v} \rho_B \quad (s^{-1})$$

dove

- $\rho_B = \frac{n_B N}{V} = N[B]$ è la **densità particellare** di B (numero di particelle per unità di volume)

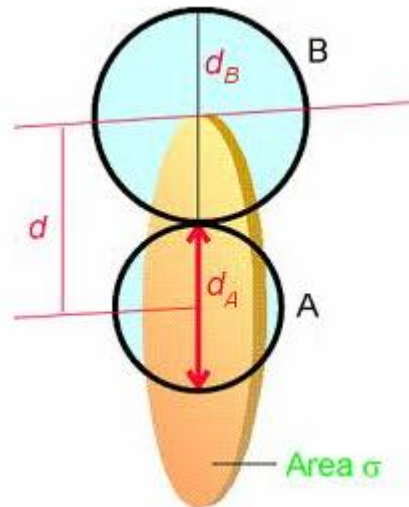
- $\bar{v} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi P_\mu}}$ è la **velocità relativa media** delle molecole A e B. P_μ è la massa molare ridotta delle

molecole A e B, definita come $\frac{1}{P_\mu} = \frac{1}{P_{m_A}} + \frac{1}{P_{m_B}}$. La teoria cinetica dimostra infatti che, alla

medesima temperatura T, molecole di massa diversa presentano diversa velocità media. Tuttavia si dimostra anche che il comportamento dinamico del sistema è equivalente se

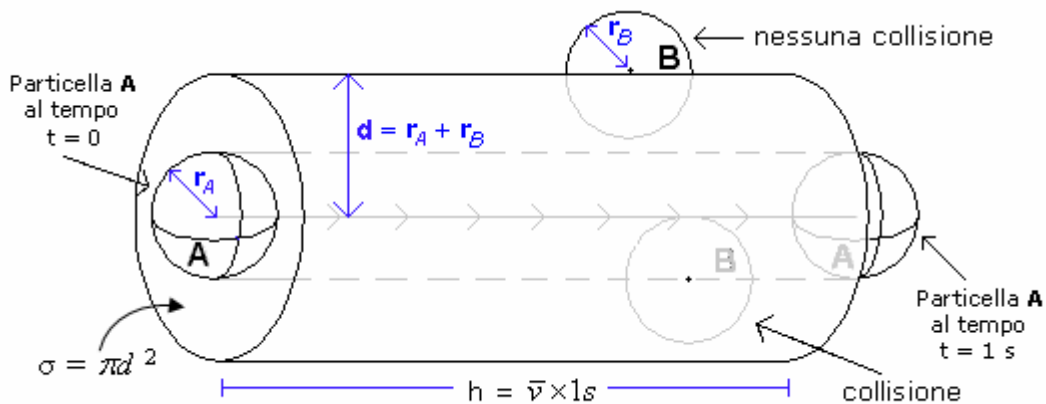
assumiamo che tutte le molecole si muovano con la velocità media di una particella di massa pari alla loro massa ridotta.

- σ è la **sezione d'urto**. La sezione d'urto relativa a due molecole A e B è l'area attorno alla molecola A in cui deve trovarsi il centro di una molecola B perché avvenga una collisione. Se i diametri delle due molecole sono d_A e d_B il raggio della sezione d'urto è $d = \frac{1}{2}(d_A + d_B) = (r_A + r_B)$ e la sua area è $\sigma = \pi d^2$.



In un secondo la particella A percorrerà uno spazio $\bar{v} (m/s) \times 1(s) = \bar{v}$ metri ed urterà tutte le particelle il cui centro si trova all'interno del cilindro disegnato dalla sua sezione d'urto (**cilindro d'urto**), avente base $\sigma = \pi d^2$ e altezza $h = \bar{v}$.

Il cilindro d'urto è il volume spazzato dalla sezione d'urto nell'unità di tempo.



Per calcolare il numero di particelle che si trovano all'interno del cilindro, e dunque il numero di particelle B che la particella A urta nell'unità di tempo (Z_A), è sufficiente moltiplicare il volume del cilindro spazzato dalla sezione d'urto ($\sigma \cdot \bar{v}$) per il numero di molecole di B che si trovano nell'unità di volume (densità particellare di B = ρ_B).

$$Z_A = V_{\text{cilindro d'urto}} \times \rho_B = \sigma \bar{v} \cdot \rho_B$$

Per calcolare il numero di urti Z_{AB} che subiscono tutte le molecole di A con tutte le molecole di B, nell'unità di tempo e nell'unità di volume è necessario moltiplicare Z_A (urti per particella per secondo) per la densità particellare di A, pari a $\rho_A = \frac{n_A N}{V} = N[A]$.

$$Z_{AB} = \sigma \bar{v} \rho_A \rho_B = \sigma \bar{v} \cdot N^2 [A][B] \quad (\text{s}^{-1} \text{m}^{-3})$$

Poiché abbiamo ipotizzato che tutti gli urti siano reattivi, Z_{AB} rappresenta il numero di molecole che reagiscono al secondo per unità di volume e dunque rappresenta la velocità v della reazione.

Per trasformare il numero di molecole che reagiscono nel corrispondente numero di moli è sufficiente dividere la densità degli urti Z_{AB} per il numero di Avogadro

$$v = \frac{Z_{AB}}{N} = \sigma \bar{v} N [A][B]$$

Confrontando la relazione precedente con la legge cinetica

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

si ottiene

$$k = \sigma \bar{v} N$$

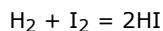
La quantità $\sigma \bar{v} N$ è definita *fattore di frequenza Z*.

In definitiva, se ipotizziamo che tutti gli urti siano efficaci, la costante cinetica k risulta essere uguale al fattore di frequenza Z , il quale può essere calcolato usando la seguente espressione

$$Z = \sigma \bar{v} N = \pi d^2 \cdot \sqrt{\frac{8RT}{\pi P_\mu}} \cdot N$$

Esempio.

Calcoliamo la costante di velocità per la reazione elementare



alla temperatura di 300°C, sapendo che i diametri di sfera rigida $d(\text{H}_2) = 272 \text{ pm}$ e $d(\text{I}_2) = 635 \text{ pm}$ e nella ipotesi che ogni urto dia luogo ad un atto reattivo ($k = Z$)

La massa molare ridotta per il sistema idrogeno-iodio è data da

$$P_\mu = \frac{P_m(\text{H}_2) \times P_m(\text{I}_2)}{P_m(\text{H}_2) + P_m(\text{I}_2)} = \frac{2,016 \times 253,8}{2,016 + 253,8} = 2 \text{ g mol}^{-1} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1}$$

Il diametro medio è

$$d = \frac{1}{2} (272 + 635) \times 10^{-12} \text{ m} = 453.5 \times 10^{-12} \text{ m}$$

e dunque la sezione d'urto è

$$\sigma = \pi d^2 = 3.14 \times (4.535 \times 10^{-10})^2 \text{ m}^2 = 6.461 \times 10^{-19} \text{ m}^2$$

La velocità media relativa si ottiene dall'espressione

$$\sqrt{\frac{8RT}{\pi \mu}} = \sqrt{\frac{8 (8.314 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1})(573.15 \text{ K})}{3.142 (2.0 \times 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1})}} = 2463 \text{ m s}^{-1}$$

Infine la costante di velocità è il prodotto

$$k = \sigma \sqrt{\frac{8RT}{\pi \mu}} N = (6.461 \times 10^{-19} \text{ m}^2) (2463 \text{ m s}^{-1}) (6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}) =$$

$$= 9.58 \times 10^8 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1} = 9.58 \times 10^{11} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Questo numero è enormemente superiore al valore sperimentale di $k = 1.15 \times 10^{-4} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

* * * * *

Fattore esponenziale (urto attivato → solo gli urti attivati sono efficaci → $k = Z \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}$)

I valori teorici di k che si ottengono nell'ipotesi che ogni urto sia efficace (reattivo) sono enormemente più elevati (come abbiamo visto dall'esempio precedente) dei valori sperimentali della costante cinetica. Si ipotizza pertanto che un urto sia efficace a patto che sia attivato, cioè tale che la somma delle energie cinetiche di A e B non sia inferiore ad una soglia detta **energia di attivazione**:

$$E_A + E_B \geq E_{att}$$

La frazione di urti che soddisfano tale condizione si calcola (Boltzmann) come $e^{-\frac{E_a}{RT}}$
 Quindi la costante di velocità diventa

$$k = Z \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} = \sigma \sqrt{\frac{8kT}{\pi\mu}} N \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

Esempio

Calcoliamo la costante di velocità dell'esempio precedente nell'ipotesi che l'energia di attivazione sia di 170 kJ mol⁻¹. Il fattore esponenziale si calcola come

$$e^{-\frac{E_a}{RT}} = e^{-\frac{170000}{(8.314)(573.15)}} = 3.21 \times 10^{-16}$$

Quindi la costante di velocità è data dal prodotto

$$k = (9.58 \times 10^{11} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}) (3.21 \times 10^{-16}) = 3.07 \times 10^{-4} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Questo numero approssima abbastanza il valore sperimentale di $k = 1.15 \times 10^{-4} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, ma tuttavia risulta ancora maggiore.

Esempio

Calcoliamo la frazione di urti sufficientemente energetici a 30°C in una reazione avente $E_{att} = 15 \text{ kJ/mol}$

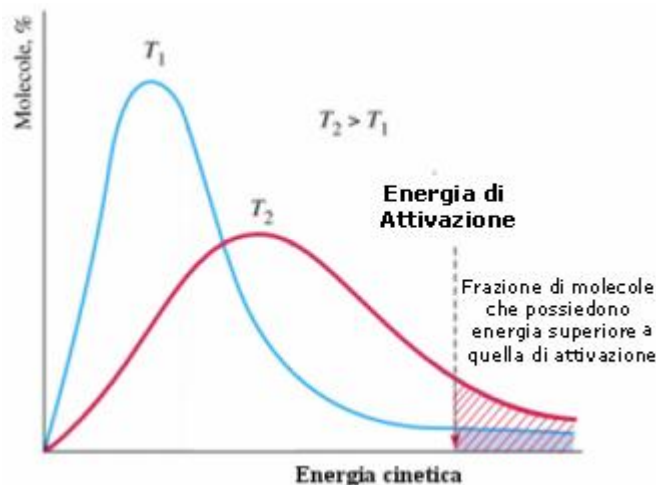
$$e^{-\frac{E_{att}}{RT}} = 2,7183^{\frac{-15.000}{8,31 \cdot 303}} = 2,6 \cdot 10^{-3}$$

26 urti su 10.000 risultano sufficientemente energetici

* * * * *

Il significato fisico attribuito dalla teoria degli urti al fattore esponenziale si colloca all'interno della meccanica statistica. Come abbiamo già visto, la meccanica statistica dimostra che, ad una data temperatura, non tutte le particelle possiedono la stessa energia cinetica, ma le energie cinetiche si distribuiscono in modo caratteristico secondo una curva di frequenza detta maxwelliana.

:



Dall'osservazione del grafico si può facilmente comprendere come, all'aumentare della temperatura, aumenti anche la frazione di molecole che possiede energia superiore all'energia di attivazione.

Si noti infine come una variazione di Temperatura modifichi la velocità di una reazione agendo in modo duplice, producendo effetti sia sul fattore esponenziale che sul fattore di frequenza Z. È tuttavia facile verificare che gli effetti su Z sono trascurabili rispetto agli effetti sul fattore esponenziale.

Esempio

Confrontiamo gli effetti sul fattore esponenziale e sul fattore di frequenza di un aumento di temperatura del 50%, da 303 K a 454,5 K, per una reazione con $E_{att} = 15 \text{ kJ/mol}$.

Calcoliamo il rapporto dei fattori esponenziali alle due temperature

$$\frac{e^{\frac{-E_{att}}{RT_2}}}{e^{\frac{-E_{att}}{RT_1}}} = \frac{2,7183^{\frac{-15.000}{8,31 \cdot 454,5}}}{2,7183^{\frac{-15.000}{8,31 \cdot 303}}} = \frac{1,88 \cdot 10^{-2}}{2,59 \cdot 10^{-3}} = 7,3$$

calcoliamo il rapporto dei fattori di frequenza alle due temperature

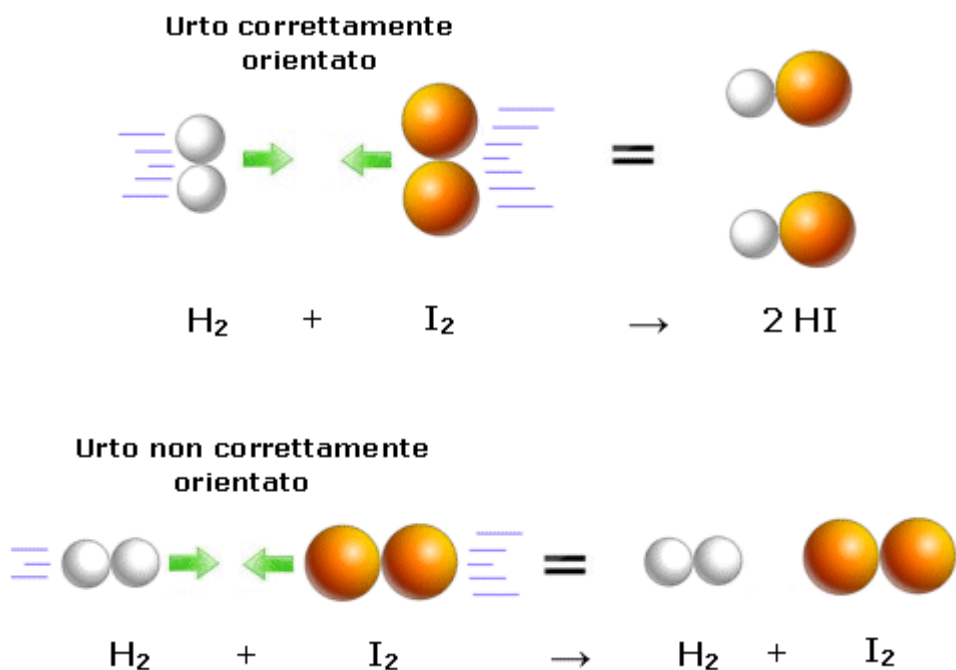
$$\frac{Z_2}{Z_1} = \frac{\sigma \sqrt{\frac{8kT_2}{\pi\mu}} N}{\sigma \sqrt{\frac{8kT_1}{\pi\mu}} N} = \sqrt{\frac{T_2}{T_1}} = \sqrt{\frac{454,5}{303}} = 1,2$$

La velocità aumenta di 7,3 volte per il fattore esponenziale e solo del 20% per il fattore di frequenza

* * * * *

Fattore sterico P (urto attivato ed orientato) $\rightarrow k = P \cdot Z \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}$

I valori teorici delle costanti di velocità, calcolati partendo dall'ipotesi dell'urto attivato, non coincidono in genere (come abbiamo già visto in un esempio precedente) con i valori sperimentali misurati. Tali differenze sono tanto più vistose quanto più complesse sono le molecole dei reagenti e ciò fa ritenere che le discrepanze con i valori attesi siano da imputare alle diverse geometrie delle molecole che si urtano. Se infatti consideriamo la reale geometria delle molecole, non tutti gli urti avverranno con la corretta orientazione.



Per risolvere questo problema viene introdotto un fattore correttivo P, noto come **fattore sterico** (o fattore di probabilità). P rappresenta la probabilità che le molecole dei reagenti coinvolte in un urto siano correttamente orientate e viene definito come il rapporto tra il valore sperimentale misurato e quello teorico calcolato della costante cinetica..

$$P = \frac{k_{\text{misurato}}}{k_{\text{calcolato}}} = \frac{A \cdot e^{-\frac{E_{\text{att}}}{RT}}}{Z \cdot e^{-\frac{E_{\text{att}}}{RT}}} = \frac{A}{Z}$$

Dalla relazione precedente si osserva come P può essere ottenuto anche come rapporto tra il fattore pre-esponenziale A di Arrhenius ed il fattore di frequenza F definito nella Teoria degli urti. Si avrà pertanto anche

$$A = Z \cdot P$$

In definitiva, la teoria degli urti esprime il fattore pre-esponenziale di Arrhenius come il prodotto tra il fattore sterico P (che tiene conto della geometria delle molecole) e del fattore di frequenza F (correlato alla frequenza complessiva degli urti tra le molecole)

Esempio

Calcoliamo il fattore sterico P per la reazione di sintesi dell'acido iodidrico dai suoi elementi ($\text{H}_2 + \text{I}_2 = 2\text{HI}$) sapendo che il valore sperimentale di $k = 1.15 \times 10^{-4} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, mentre il valore calcolato tramite la teoria degli urti (vedi esempi precedenti) è $k = 3.07 \times 10^{-4} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$

$$P = \frac{A}{Z} = \frac{1,15 \cdot 10^{-4}}{3,07 \cdot 10^{-4}} = 0,37$$

Ogni 100 urti 37 possiedono la giusta orientazione per essere efficaci.

Esempio

Calcoliamo il fattore sterico P a 2500K per la reazione elementare $\text{CO} + \text{O}_2 = \text{CO}_2 + \text{O}$ sapendo che la costante cinetica a 2500K vale $k = 1.22 \times 10^5 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, mentre a 2800K il suo valore diventa $k = 3.66 \times 10^5 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Siano inoltre i diametri di sfera rigida $d(\text{CO}) = 360 \text{ pm}$ e $d(\text{O}_2) = 350 \text{ pm}$

stimiamo l'energia di attivazione della reazione

$$E_{\text{att}} = \frac{R \cdot \ln \frac{k_1}{k_2}}{\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)} = \frac{8,314 \cdot \ln \frac{1,22 \cdot 10^5}{3,66 \cdot 10^5}}{\left(\frac{1}{2800} - \frac{1}{2500}\right)} = 213.120 \text{ J mol}^{-1}$$

stimiamo il fattore pre-esponenziale A

$$A = \frac{k_1}{e^{-\frac{E_{\text{att}}}{RT_1}}} = \frac{1,22 \cdot 10^5}{2,7183 \cdot \frac{213.120}{8,314 \cdot 2500}} = 3,46 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

calcoliamo il fattore di frequenza Z

$$Z = \sigma \bar{v} N = \pi d^2 \cdot \sqrt{\frac{8RT}{\pi P_\mu}} \cdot N$$

La massa molare ridotta per il sistema CO-O₂ è data da

$$P_\mu = \frac{P_m(\text{CO}) \times P_m(\text{O}_2)}{P_m(\text{CO}) + P_m(\text{O}_2)} = \frac{28 \times 32}{28 + 32} = 14,9 \text{ g mol}^{-1} = 14,9 \cdot 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1}$$

Il diametro medio è

$$d = \frac{1}{2} (360 + 350) \times 10^{-12} \text{ m} = 355 \times 10^{-12} \text{ m}$$

e dunque la sezione d'urto è

$$\sigma = \pi d^2 = 3.14 \times (3.55 \times 10^{-10})^2 \text{ m}^2 = 3.96 \times 10^{-19} \text{ m}^2$$

La velocità media relativa si ottiene dall'espressione

$$\sqrt{\frac{8RT}{\pi \mu}} = \sqrt{\frac{8(8.314 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1})(2500\text{K})}{3.142(1,49 \times 10^{-2} \text{ kg mol}^{-1})}} = 1885 \text{ m s}^{-1}$$

Infine il fattore di frequenza Z vale

$$Z = \sigma \bar{v} N = (3.96 \times 10^{-19} \text{ m}^2) (1885 \text{ m s}^{-1}) (6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}) = 4.50 \times 10^8 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1} = 4.50 \times 10^{11} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Calcoliamo infine il fattore di probabilità P

$$P = \frac{A}{Z} = \frac{3,46 \cdot 10^9}{4,11 \cdot 10^{11}} = 0,0084$$

84 urti correttamente orientati ogni 10.000.

* * * * *

Tuttavia, alcune reazioni presentano fattori sterici che assumono valori superiori all'unità. Ciò significa semplicemente che la reazione procede più rapidamente di quanto calcolato in modo teorico attraverso il modello della teoria degli urti. Tipicamente ciò accade per le reazioni in soluzione. Si ricordi infatti che la teoria degli urti è ricavata dalla teoria cinetica dei gas e dunque descrive in modo migliore le reazioni in fase gassosa. Nel caso di reazioni in soluzione, il *solvente* ha infatti l'effetto di aumentare l'efficacia delle collisioni, producendo valori di $P > 1$.

Si tenga comunque presente che tutti gli sforzi effettuati per correlare i valori assunti da tale fattore con la struttura o le proprietà molecolari non hanno avuto successo. Sarebbe dunque preferibile limitarsi a considerare il fattore sterico come un generico "fattore di correzione", senza volergli attribuire particolari significati fisici.

14.4.3 Teoria dello Stato di Transizione

La teoria degli urti riesce a dare una giustificazione fisica del fattore pre-esponenziale (in termini di frequenza totale degli urti e di probabilità di urti correttamente orientati), ma non chiarisce il significato fisico dell'energia di attivazione. È infatti legittimo chiedersi il motivo per il quale le molecole dei reagenti debbano possedere un surplus di energia per potersi trasformare nei prodotti, anche quando i prodotti sono meno energetici (reazioni esoergoniche)

La *Teoria dello Stato di Transizione* (o *Teoria del Complesso Attivato* o *Teoria della velocità assoluta*) non solo fornisce un'interpretazione alternativa e più efficace del fattore pre-esponenziale, ma suggerisce per la prima volta un modello fisico in grado di dar ragione dell'energia di attivazione, attraverso un approccio che combina i metodi della meccanica statistica con considerazioni di tipo termodinamico. La base quantitativa di questa descrizione è data dalla valutazione della variazione dell'energia potenziale del sistema durante la reazione. Il modello ipotizza infatti che, al momento dell'urto tra le molecole dei reagenti, parte della loro energia cinetica si trasformi in energia potenziale, dando luogo ad un cambiamento della struttura molecolare, con la parziale riorganizzazione dei legami.

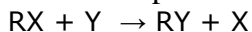
Secondo tale modello i reagenti, per dare i prodotti di reazione, devono trasformarsi in una struttura molecolare intermedia (tra reagenti e prodotti) altamente instabile, con un'energia potenziale (di legame) superiore sia a quella dei reagenti che a quella dei prodotti, caratterizzata da legami in via di rottura e da legami in via di formazione. L'energia di attivazione rappresenta un surplus di energia cinetica che le molecole dei reagenti devono possedere affinché, al momento dell'urto, quest'ultima possa trasformarsi in energia di legame (energia potenziale) del composto intermedio. Il composto instabile che in tal modo si viene a formare prende il nome di **complesso attivato** (perché è solo in queste condizioni che il sistema possiede l'energia necessaria (energia di attivazione) per evolvere verso i prodotti).

Nel passaggio dallo stato iniziale allo stato finale il sistema reagente deve dunque superare una barriera energetica (energia di attivazione), che lo porta a raggiungere una regione del cammino di reazione,

caratterizzata da un picco di energia potenziale, detta **stato di transizione**, in corrispondenza del quale si forma il complesso attivato.

Il modello assegna un ruolo critico allo stato di transizione nel controllo della velocità. L'idea centrale di questa teoria è che, fissata la temperatura, la costante cinetica della reazione dipenda *soltanto* dalla concentrazione dello *complesso attivato* di alta energia, che è in equilibrio con i reagenti.

Considerando ad esempio una reazione generica del tipo

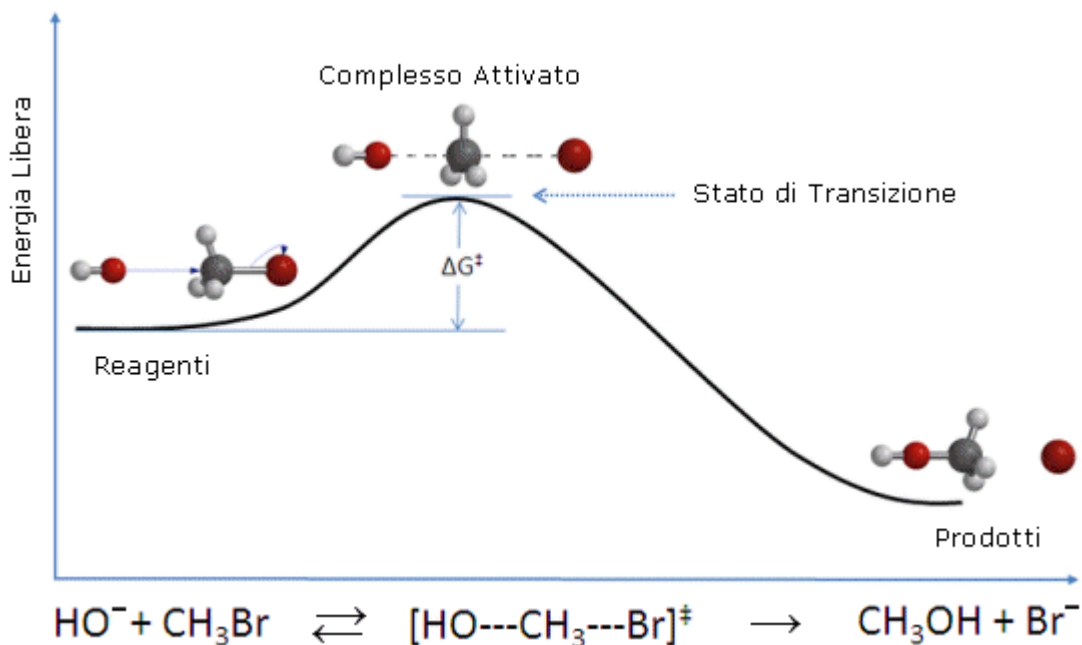


la descrizione diventa la seguente:

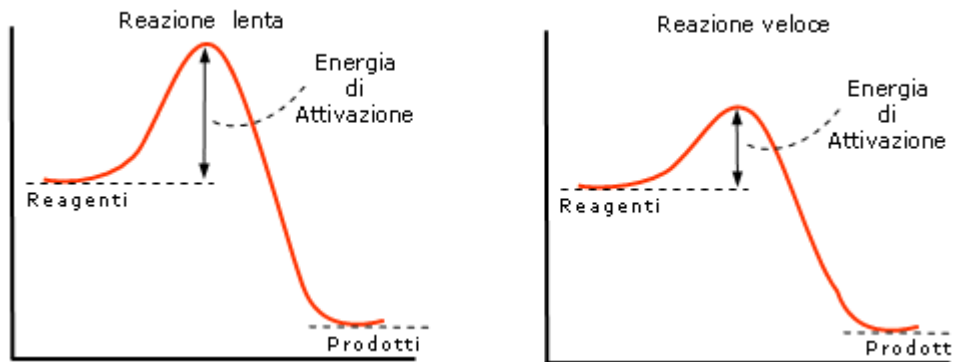


A mano a mano che il reagente Y si avvicina alla molecola RX, si forma gradualmente un legame R–Y (la distanza tra R ed Y diminuisce) mentre contemporaneamente si indebolisce il legame R–X (la distanza tra R ed X aumenta). I legami tratteggiati utilizzati per rappresentare il complesso attivato, descrivono la situazione di legami in via di formazione e di rottura.

Il complesso attivato e le proprietà dello stato di transizione vengono usualmente indicati ponendo, come apice, il simbolo ‡.



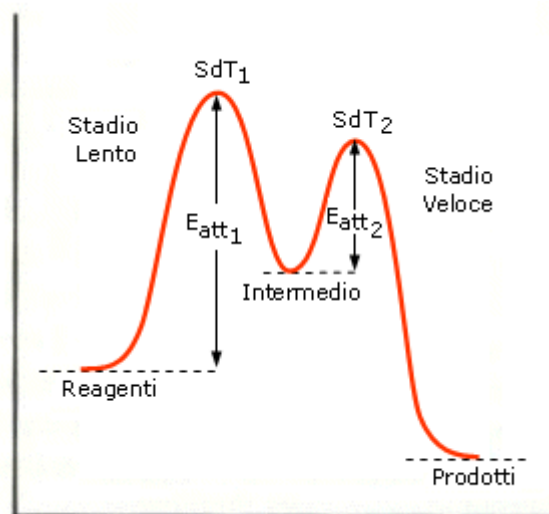
La differenza di energia tra lo stato di transizione ed i reagenti è dunque correlata al valore dell'energia di attivazione della reazione, la quale compare quindi anche quando rappresentiamo la variazione dell'energia potenziale di una reazione rispetto al tempo, permettendoci di effettuare una rapida analisi della velocità di una reazione. Più elevato è il picco energetico che porta allo stato di transizione e più lenta è la reazione.



La struttura del complesso attivato permette inoltre di definire in modo rigoroso la molecolarità della reazione: Per molecolarità si intende infatti il numero di particelle (molecole, atomi, ioni etc) dei reagenti che si uniscono per costituire il complesso attivato.

Reazioni a più stadi (Stadio cineticamente determinante - RDS)

Nelle reazioni a più stadi deve essere superata più di una barriera energetica (si formano diversi stati di transizione e dei composti intermedi) e la velocità complessiva della reazione è condizionata e dipende evidentemente dallo stadio più lento (con maggiore energia di attivazione).



Come abbiamo visto, lo stadio più lento, che determina la velocità complessiva della reazione, è detto **stadio cineticamente determinante** (RDS o Rate Determining Step) o **stadio cineticamente limitante** (RLS o Rate Limiting Step).

Tale stadio determina anche la legge cinetica complessiva della reazione, anche se la correlazione tra la legge cinetica sperimentalmente determinata per la reazione complessiva e la legge cinetica teorica dello stadio più lento non è sempre immediatamente evidente, soprattutto quando lo stadio cineticamente determinante non è il primo.

Esempio (stadio 1 lento – stadio 2 veloce)

La reazione in fase gassosa $O_3 + 2NO_2 \rightarrow O_2 + N_2O_5$ presenta una legge cinetica, sperimentalmente determinata,

$$v = k [O_3][NO_2]$$

La reazione avviene in due stadi



La legge cinetica della reazione elementare dello stadio lento, teoricamente assegnata,

$$v = k_1 [O_3][NO_2]$$

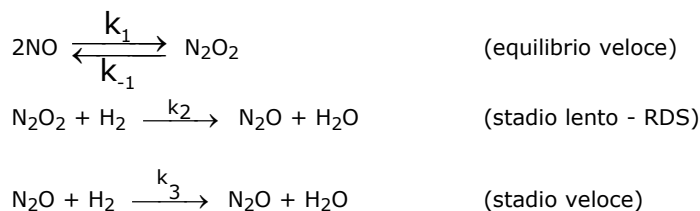
risulta perfettamente congruente con la legge cinetica sperimentalmente determinata. E dunque la costante cinetica k , trovata sperimentalmente per la reazione complessiva, coincide con la costante cinetica k_1 teoricamente assegnata allo stadio lento.

Esempio (stadio 1 veloce – stadio 2 lento)

La reazione in fase gassosa $2\text{H}_2 + 2\text{NO} \rightarrow \text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ presenta la seguente legge cinetica, sperimentalmente determinata,

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

Per la reazione si accetta il seguente meccanismo in tre stadi



In questo caso la legge cinetica della reazione elementare dello stadio lento, teoricamente assegnata,

$$v = k_2 [\text{N}_2\text{O}_2][\text{H}_2]$$

non risulta congruente con la legge cinetica sperimentalmente determinata, poiché contiene degli intermedi chimici (N_2O_2) che non compaiono né tra i reagenti, né tra i prodotti della reazione complessiva. Possiamo comunque esprimere le loro concentrazioni in funzione della concentrazione del reagente NO.

Il primo stadio è caratterizzato da un equilibrio che si instaura rapidamente tra reagenti e prodotti, quando la velocità v_1 della reazione diretta

$$v_1 = k_1 [\text{NO}]^2$$

eguaglia la velocità v_{-1} della reazione inversa

$$v_{-1} = k_{-1} [\text{N}_2\text{O}_2]$$

essendo dunque $v_1 = v_{-1}$, possiamo eguagliare anche i secondi membri ed esplicitare la concentrazione di N_2O_2 .

$$[\text{N}_2\text{O}_2] = \frac{k_1}{k_{-1}} [\text{NO}]^2$$

sostituiamo opportunamente nelle legge cinetica teoricamente attribuita allo stadio lento

$$v = k_2 [\text{N}_2\text{O}_2][\text{H}_2] = k_2 \frac{k_1}{k_{-1}} [\text{NO}]^2 [\text{H}_2]$$

che risulta ora perfettamente consistente con la legge cinetica sperimentalmente determinata. E dunque la costante cinetica k , trovata sperimentalmente per la reazione complessiva, coincide con la costante cinetica $k_2 \frac{k_1}{k_{-1}}$ teoricamente assegnata.

* * * * *

Nella teoria dello Stato di Transizione la costante cinetica viene calcolata tramite l'**equazione di Eyring**, della quale diremo più avanti, dopo aver definito le grandezze termodinamiche necessarie alla sua formulazione.

14.4.4 Altri fattori che influenzano la velocità di una reazione

Finora abbiamo individuato 4 fattori che influiscono sulla velocità di una reazione. Essi sono:

- 1) la concentrazione
- 2) la natura chimica dei reagenti ed il tipo di reazione
- 3) la temperatura
- 4) l'energia di attivazione (che è caratteristica di ogni reazione)

Esistono infine altri due fattori che influenzano la velocità di una reazione. Essi sono:

- 6) il tipo di contatto tra reagenti
- 7) la presenza di catalizzatori

Il tipo di contatto tra reagenti è fondamentale solo nelle reazioni che decorrono in fase eterogenea. Per **fase** si intende una porzione omogenea di un sistema delimitata da una superficie di separazione fisicamente definita (ad esempio del ghiaccio in acqua forma un sistema bifasico)

Se ad esempio immergiamo del rame metallico in una soluzione di acido nitrico, potremo osservare come la reazione risulta notevolmente accelerata se il rame viene preventivamente polverizzato. Così mentre una barra di ferro può essere riscaldata senza incendiarsi a contatto con l'ossigeno atmosferico, la polvere di ferro nelle stesse condizioni di temperatura brucia vivacemente. La ragione della diversa velocità va ricercata nella maggior superficie di contatto che si produce tra reagenti finemente suddivisi che aumenta enormemente la frequenza degli urti.

Naturalmente nelle reazioni che decorrono in fase omogenea (unica fase), come sono tipicamente quelle in cui tutti i reagenti sono in soluzione o si trovano allo stato gassoso, la superficie di contatto è già la massima possibile in quanto la mescolanza tra i reagenti si produce a livello molecolare. In tal caso evidentemente il tipo di contatto viene sostituito da variazioni nelle concentrazioni che, facendo variare l'affollamento molecolare, influiscono direttamente sulla frequenza degli urti.

I catalizzatori sono sostanze che aggiunte in piccole quantità ad una reazione chimica la accelerano senza venir consumati durante la reazione stessa. Un catalizzatore presenta infatti la caratteristica di trovarsi sempre inalterato alla fine di ogni reazione.

I principi di funzionamento di un catalizzatore sono diversi e non sempre perfettamente chiariti. In generale un catalizzatore permette alle molecole di reagire attraverso un meccanismo differente e più conveniente dal punto di vista energetico. In tal modo, grazie all'aggiunta di un catalizzatore, l'energia di attivazione risulta essere minore di quella originaria e ciò ha come diretta conseguenza che un maggior numero di molecole si trova a possedere un'energia superiore a quella di attivazione.