

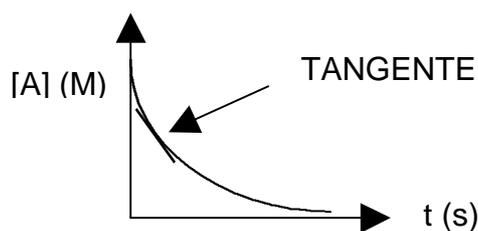
## CINETICA

La termodinamica dà informazioni sulla **possibilità** che un processo avvenga in determinate condizioni, ma non dice nulla sulla **velocità** con cui un processo possibile avviene in realtà. La cinetica dei processi è importante sia nel caso in cui si sia interessati a che il processo avvenga e si desideri quindi accelerare il raggiungimento dell'equilibrio, sia qualora un processo spontaneo sia invece da evitare (es. degradazione ossidativa di materiali come i metalli o la plastica) e si voglia ostacolarlo.

### Definizioni

La velocità di una reazione si definisce come la variazione nel tempo della concentrazione delle specie presenti: ovviamente, i reagenti diminuiscono e i prodotti aumentano. La definizione, per una generica reazione  $A + B \rightarrow C$ , è quindi la seguente, basata sul concetto matematico di **derivata della concentrazione rispetto al tempo**, che graficamente è rappresentata dalla tangente al grafico della concentrazione rispetto al tempo.

$$v = - \frac{d[A]}{dt} = \frac{d[C]}{dt}$$



si può considerare sia la velocità di scomparsa del reagente A, solitamente più usata, sia la velocità di comparsa del prodotto C. Com'è intuitivo, la velocità di una reazione dipende anche dalle concentrazioni dei reagenti. Per la reazione prima indicata, una tipica EQUAZIONE CINETICA avrà la seguente forma:

$$v = k [A]^\alpha [B]^\beta$$

in cui  $\alpha$  e  $\beta$  NON NECESSARIAMENTE COINCIDONO CON I COEFFICIENTI STECHIOMETRICI!  $\alpha$  viene chiamato **ordine di reazione** rispetto al reagente A,  $\beta$  è l'ordine di reazione rispetto a B e  $(\alpha + \beta)$  è l'ordine di reazione totale. I valori di  $\alpha$  e  $\beta$  in generale si ottengono per via SPERIMENTALE, e non sono facilmente prevedibili.

### Determinazione sperimentale della velocità

Come si è visto più sopra, la tangente alla curva di scomparsa del reagente nel tempo rappresenta la derivata della velocità rispetto al tempo. Occorre allora misurare la concentrazione del reagente a due istanti successivi e dividere questo dato per il tempo

intercorso. Tanto più vicino all'istante iniziale si compie la misura, tanto più il dato è affidabile; infatti si nota anche dal grafico che la velocità diminuisce nel tempo man mano che  $[A]$  diminuisce, com'è ovvio data la dipendenza diretta di  $v$  da  $[A]$ . *Esempio:*  $[A] = 2,32 \text{ M}$  all'inizio, mentre  $[A] = 2,01 \text{ M}$  dopo 200 s. Allora  $v = (2,32 - 2,01) \text{ M} : 200 \text{ s} = 1,6 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Si notino le dimensioni in cui è espressa la velocità, che sono quelle di una concentrazione divisa per un tempo. Le misure di concentrazione si possono fare usando tecniche diverse a seconda della sostanza da misurare; molto usate per molecole organiche sono le tecniche spettroscopiche, come l'assorbimento di radiazione ultravioletta (UV) o infrarossa (IR), che possono essere fatte in continuo senza dover interrompere la reazione. La luce che attraversa la soluzione colpisce un rivelatore che genera un segnale elettrico, e ciascuna delle sostanze in soluzione assorbe determinate lunghezze d'onda, caratteristiche della loro struttura: man mano che A reagisce e scompare, la quantità di luce trasmessa alla lunghezza d'onda caratteristica dell'assorbimento di A, e quindi il relativo segnale elettrico, diminuiscono. L'ampiezza del segnale elettrico è proporzionale alla quantità di sostanza.

#### *Determinazione dell'ordine di reazione*

Mentre la forma della  $K$  di equilibrio (vedi) dipende dai coefficienti stechiometrici, che a loro volta si ricavano semplicemente bilanciando l'equazione chimica, i valori degli ordini di reazione si possono solo ricavare **sperimentalmente**: è infatti molto difficile prevederli a priori, perché dipendono dal **meccanismo** della reazione. Se la reazione è un atto semplice, che nel caso della reazione considerata sarebbe un urto fra una molecola di A e una di B con immediata formazione di una molecola di C, allora ordini di reazione e coefficienti stechiometrici certamente coincidono. Se invece la reazione avviene in diversi stadi (ad esempio, A si decompone a dare D e D reagisce successivamente con B a dare C: D è un intermedio instabile che non si riesce a isolare, ma si forma e sparisce), allora la forma dell'equazione cinetica dipende dalla velocità relativa dei diversi stadi: sarà lo stadio più lento a determinare la cinetica complessiva. Infatti, il tempo globalmente impiegato da A a trasformarsi in C è dato dalla somma del tempo in cui A diventa D e del tempo in cui D reagisce dando C. Se, ad esempio, il primo stadio richiede 12 h e il secondo 2 minuti, la velocità complessiva del processo sarà in pratica quella del primo stadio, dato che nella somma dei due il contributo del secondo è trascurabile.

A seconda dell'ordine di reazione, l'effetto della concentrazione iniziale dei reagenti sulla velocità è maggiore o minore; quindi, misurando la velocità iniziale a diverse concentrazioni iniziali di A, si può ricavare sperimentalmente l'ordine di reazione rispetto ad A.

### Reazioni di primo ordine

Supponiamo che, per la reazione  $A + B \rightarrow C$ , l'equazione cinetica sia  $v = k [A]$ . In questo caso, quindi,  $\alpha = 1$  e la reazione è del primo ordine, sia rispetto ad A che complessivamente. Si può subito notare che, se la reazione ha velocità  $v_1$  per una data concentrazione iniziale  $[A]_1$ , ripetendo l'esperimento con una concentrazione iniziale  $[A]_2 = 2 [A]_1$  la velocità che si osserva sarà  $v_2 = k (2 [A]_1) = 2 v_1$ . Si deduce quindi la regola per cui *in una reazione di primo ordine rispetto ad un dato reagente, il raddoppio della concentrazione iniziale di quel reagente porta ad un raddoppio della velocità*. Si può anche ricavare la forma del grafico, nel senso che, se l'equazione cinetica è quella indicata, per definizione si ha:

$$v = - \frac{d[A]}{dt} = k [A] \quad \text{quindi} \quad - \frac{d[A]}{[A]} = k dt$$

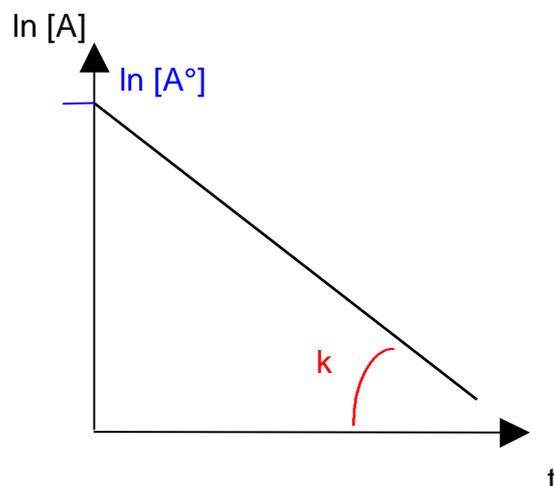
Integrando fra  $[A^\circ]$  e  $[A]$  e fra  $t^\circ$  e  $t$  rispettivamente

$$- \int d[A] / [A] = \int k dt$$

si ha

$$\ln [A] = \ln [A^\circ] - kt$$

in cui  $[A^\circ]$  è la concentrazione di A nell'istante iniziale  $t^\circ$ . Questo significa che, se si riporta in grafico  $\ln[A]$  rispetto a  $t$ , si ottiene una retta, la cui pendenza è uguale alla costante cinetica  $k$  e la cui intercetta con l'asse delle ordinate corrisponde a  $\ln[A^\circ]$ .



Per le reazioni del primo ordine, la  $k$  cinetica ha dimensioni ( $s^{-1}$ ), dato che le dimensioni di  $k [A] = v$  devono essere (vedi sopra)  $\text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1}$ .

Per reazioni di questo tipo, fra cui si annoverano le decomposizioni di sostanze instabili, come ad esempio il decadimento di isotopi radioattivi, è importante notare che il **tempo di dimezzamento**,  $t_{1/2}$ , non dipende da  $[A^\circ]$ : infatti,  $t_{1/2}$  si definisce come il tempo necessario perché la concentrazione di A assuma un valore pari alla metà di quello iniziale,  $A^\circ$ .

Quindi,  $\ln([A^\circ]/2) = \ln[A^\circ] - k t_{1/2}$ , che per le proprietà dei logaritmi ( $\ln([A^\circ]/2) = \ln([A^\circ] - \ln 2)$ ) diventa  $t_{1/2} = \ln 2 / k$ . Questo significa che, nota la  $k$  di velocità della reazione, è possibile calcolare il tempo di dimezzamento indipendentemente dalla concentrazione iniziale. Un'importante applicazione di questo principio è quello della datazione dei reperti archeologici al radiocarbonio. Nota la  $k$  di velocità di decadimento dell'isotopo radioattivo  $^{14}\text{C}$ , e nota la sua quantità iniziale, che è in relazione all'abbondanza isotopica naturale, è possibile calcolare, in base alla quantità residua, da quanto tempo l'oggetto (reperito animale, carta, stoffa, legno) è sepolto fuori dal contatto con l'aria (lo scambio con la  $\text{CO}_2$  dell'aria da parte degli esseri viventi mantiene costante la % di  $^{14}\text{C}$ ).

### Reazioni di secondo ordine

Per questo tipo di reazioni, l'equazione cinetica è del tipo  $v = k [A]^2$ , e questo significa che un raddoppio della concentrazione iniziale  $[A^\circ]$  fa quadruplicare la velocità. Infatti, se  $[A] = 2 [A^\circ]$ ,  $v = k (2[A^\circ])^2 = 4 k [A^\circ]^2 = 4 v^\circ$ .

Poiché inoltre

$$v = - \frac{d[A]}{dt} = k [A]^2 \quad \text{quindi} \quad \frac{d[A]}{[A]^2} = k dt$$

integrando fra  $[A]^\circ$  e  $[A]$  e fra  $t^\circ$  e  $t$ :

$$-\int d[A] / [A]^2 = \int k dt \quad \text{da cui risulta} \quad [A]^{-1} = kt + \text{costante.}$$

In questo caso,  $t_{1/2}$  dipende dalla concentrazione iniziale:

$$t_{1/2} = \frac{1}{k} \left[ \frac{2}{[A]^\circ} - \frac{1}{[A]^\circ} \right] = \frac{1}{k [A]^\circ}$$

com'è prevedibile per il fatto che, se  $v$  dipende da  $[A]^2$ , probabilmente il meccanismo richiede l'urto fra due molecole di  $A$ . La  $k$  cinetica ha in questo caso dimensioni  $\text{mol}^{-1} \text{L s}^{-1}$ .

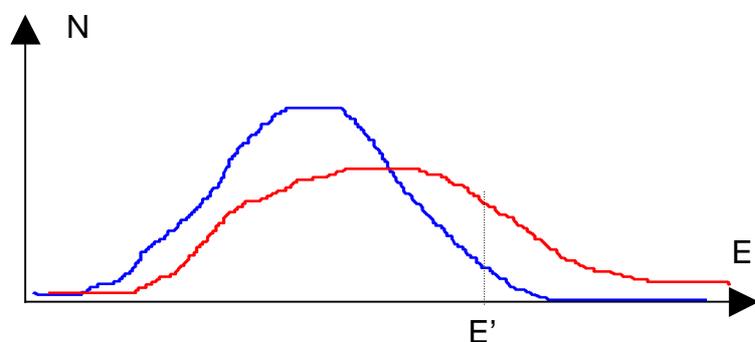
### Energia di attivazione

Perché un processo avvenga, occorre che le particelle che vi prendono parte si incontrino.

Due molecole che si avvicinano fra loro dapprima si attraggono ma poi, a distanze più ridotte, le loro nubi elettroniche cominciano a dar luogo a repulsioni; perché le nubi elettroniche riescano a compenetrarsi in modo che gli elettroni interagiscano e si formino

nuovi legami, occorre che le particelle non solo si avvicinino, ma si urtino con energia sufficiente. In molti casi, specie se sono coinvolte molecole relativamente complesse, è anche importante che l'urto avvenga nell'opportuna zona della molecola, e con la corretta geometria per avere la sovrapposizione degli orbitali molecolari che devono interagire.

La temperatura di una data sostanza è una diretta misura dell'energia cinetica delle particelle che la costituiscono: più è alta la temperatura, maggiore è l'energia cinetica media delle molecole. Dato che il numero di molecole presenti è molto grande, è possibile trattare la distribuzione delle energie con metodi statistici. Il grafico in Fig.1 presenta la distribuzione dei valori dell'energia cinetica (riportati in ascissa) contro il numero di molecole caratterizzate da ciascun valore di energia ( $N$ , in ordinata).



Come si nota, la curva **gaussiana** è centrata intorno a una serie di valori più probabili, vicini al valor medio, mentre solo poche molecole hanno energie molto alte o molto basse.

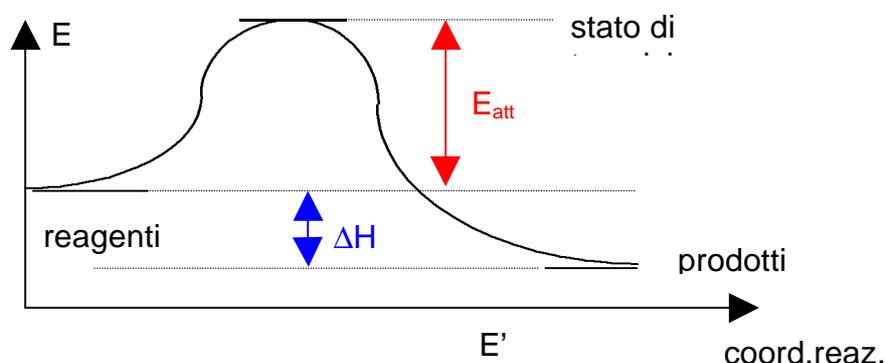
**Figura 1. Distribuzione statistica delle energie (curva di Maxwell-Boltzmann)**

La curva in rosso è relativa ad una temperatura  $T$  maggiore di quella della curva in blu.

L'area sottesa da ciascuna curva rappresenta il totale delle molecole ed è uguale per entrambe le curve; la distribuzione delle energie è però più diffusa a  $T$  più alta mentre è più concentrata intorno al valor medio a  $T$  più bassa. Inoltre, l'area sottesa dalla curva a partire da un valore di temperatura pari a  $T'$  (vedi grafico), che corrisponde al totale delle molecole aventi energia cinetica  $\geq E'$ , è superiore quando  $T$  è maggiore. Questo significa che, se per far avvenire una data reazione le molecole che si urtano devono avere energia almeno pari a  $E'$ , il numero delle molecole in possesso di questo requisito e quindi in grado di dar luogo alla reazione è maggiore a  $T$  maggiore. Vedremo più avanti che esiste un'equazione che quantifica la dipendenza della velocità di reazione dalla temperatura. **Attenzione: vi sono equilibri (vedi) che sono tanto più spostati a sinistra quanto più è alta  $T$  (reazioni esotermiche). Anche questi equilibri vengono accelerati da un aumento di  $T$ , nel senso che la situazione di equilibrio viene raggiunta più rapidamente, però sarà più spostata verso i reagenti. Spesso è necessario adottare una  $T$  di compromesso, più alta di quella che sarebbe ottimale**

**per avere la massima formazione di prodotti ma che consente di formarne comunque una certa quantità in un tempo ragionevole.**

Il grafico di Fig.2 mostra invece il profilo energetico di una reazione esotermica col procedere della reazione stessa (la *coordinata di reazione*, in ascissa, rappresenta il grado di avanzamento della reazione, da reagenti a prodotti. In ordinata le energie.



Si nota che il processo è esotermico perché i prodotti hanno un contenuto energetico minore dei reagenti. In rosso è indicata con  $E_{att}$  l'ENERGIA DI ATTIVAZIONE del processo, cioè la barriera energetica da superare perché il processo possa avvenire.

**Figura 2. Profilo energetico di un processo esotermico.)**

Chiaramente, l'energia di attivazione è la minima energia che le molecole devono avere quando si urtano perché l'urto possa risultare efficace, cioè dar luogo a reazione.

Il punto massimo del grafico corrisponde alla formazione del cosiddetto "complesso attivato", un aggregato di atomi in cui i legami che c'erano nei reagenti sono già in parte rotti, mentre i nuovi legami si stanno formando: si tratta di uno *stato di transizione* non isolabile, instabile perché appunto corrispondente ad un massimo di energia, superato il quale si va velocemente verso i prodotti.

*Come influenzare la velocità di reazione.*

La dipendenza della costante cinetica dalla temperatura è espressa dall'EQUAZIONE DI ARRHENIUS:

$$\ln k = \ln A - E_{att} / RT$$

dove A è detto **fattore preesponenziale** e dipende dalla geometria molecolare e dalla frequenza di collisione delle particelle,  $E_{att}$  è l'energia di attivazione della reazione, R è la costante universale dei gas, qui espressa, a seconda dell'unità di misura usata per  $E_{att}$ , con il valore **8,31 J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>** oppure **1,987 cal mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>** (fattore di conversione 4,184 J/cal). Il significato di quest'equazione è che, essendo  $E_{att}$  normalmente una quantità positiva (una barriera di energia da fornire al sistema per spezzare i legami dei reagenti), all'aumentare di T il valore di k aumenta sempre. Qualitativamente, questo si può prevedere sulla base del fatto che la velocità dipende dal numero di urti efficaci fra le

molecole, e che il numero di urti aumenta al crescere dell'agitazione termica, e inoltre che all'aumentare di T è più probabile che l'energia cinetica delle molecole che entrano in collisione sia superiore all'energia di attivazione.

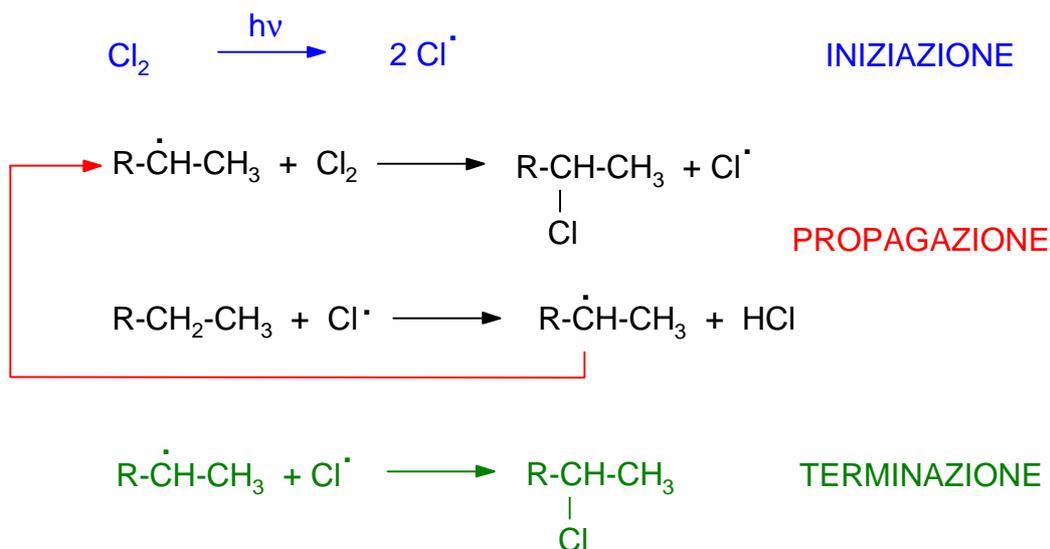
Altri modi per influenzare la velocità di reazione comprendono: aumentare la concentrazione dei reagenti che compaiono nell'equazione cinetica, e quest'azione è tanto più efficace quanto maggiore è l'ordine di reazione rispetto al reagente di cui si aumenta la concentrazione; diminuire il volume totale (se il sistema è gassoso, questo corrisponde ad aumentare la concentrazione di tutti i reagenti); diminuire l'energia di attivazione. Quest'ultimo approccio significa *far avvenire il processo secondo un meccanismo diverso*, spesso in più stadi, ad energia di attivazione minore, e si ottiene per aggiunta di un **catalizzatore** (vedi).

### Processi radicalici

Un particolare meccanismo di reazione è quello a **catena**, caratterizzato da tre fasi:

- INIZIAZIONE** in cui si forma una specie reattiva
- PROPAGAZIONE** in cui la specie reattiva agisce e si riforma
- TERMINAZIONE** in cui la specie reattiva scompare

Spesso la specie reattiva ha un elettrone spaiato (**radicale libero**). Un esempio di processo di questo tipo può essere dato dalla clorurazione radicalica degli alcani.

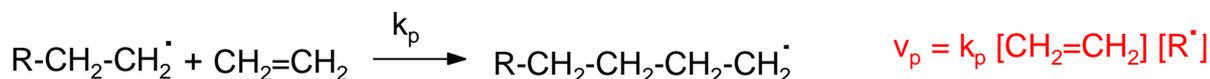


[Cl<sup>·</sup>] rimane molto piccola e circa costante nel corso dell'intero processo.

Reazioni di questo tipo sono impiegate in alcuni processi di polimerizzazione, come la produzione di polietilene.



PROPAGAZIONE



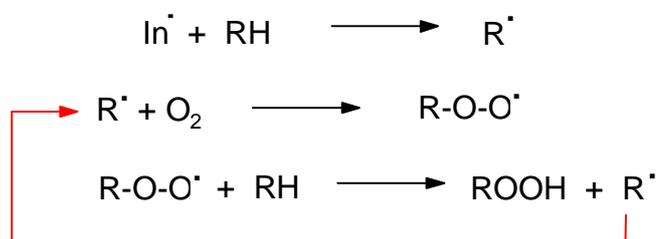
TERMINAZIONE

$$v_t = k_t [R_1^\cdot] [R_2^\cdot]$$

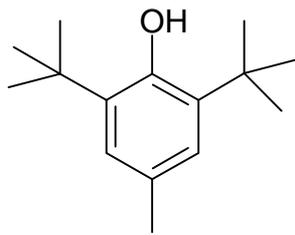
Il polimero sarà tanto più lungo, quanto maggiore è la velocità di propagazione  $v_p$  e quanto minore la velocità di terminazione  $v_t$ . Quindi, per ottenere catene lunghe conviene avere alta concentrazione di monomero (etilene) e concentrazione di radicali non troppo alta (quindi non troppo iniziatore).

Processi radicalici a catena sono coinvolti anche in molte reazioni a cui prende parte l'ossigeno molecolare: questo infatti ha due elettroni spaiati (vedi Legame covalente – orbitali molecolari) ed è termodinamicamente molto reattivo, tanto che le reazioni di combustione sono quasi tutte esotermiche, anche se fortunatamente la sua reattività ha importanti ostacoli cinetici.

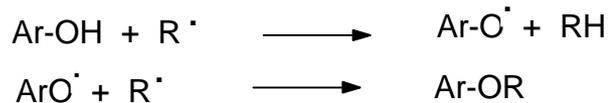
L'ossidazione delle sostanze organiche esposte all'aria prende il nome di AUTOSSIDAZIONE ed è alla base di processi come l'irrancidimento dei grassi o la degradazione delle gomme. Questi processi possono essere iniziati dalla luce o da piccole quantità di impurezze catalitiche, e vengono portati avanti dal radicale *perossido*:



in grado di propagare la catena. Questi processi sono più facili nel caso in cui la catena di atomi di carbonio che si ossida contenga doppi legami, come nel caso delle gomme. Per ovviare a questo tipo di problema, si usano composti ad attività antiossidante, in grado di bloccare i radicali e quindi di interrompere la catena. Fra i più noti e usati, il BHT:

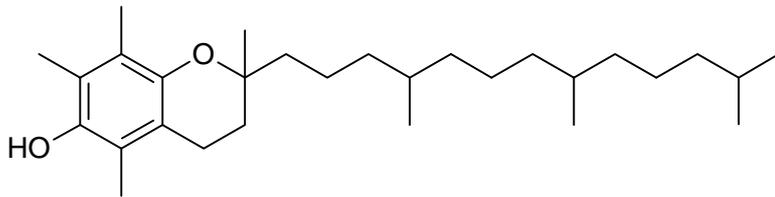


= Ar-OH



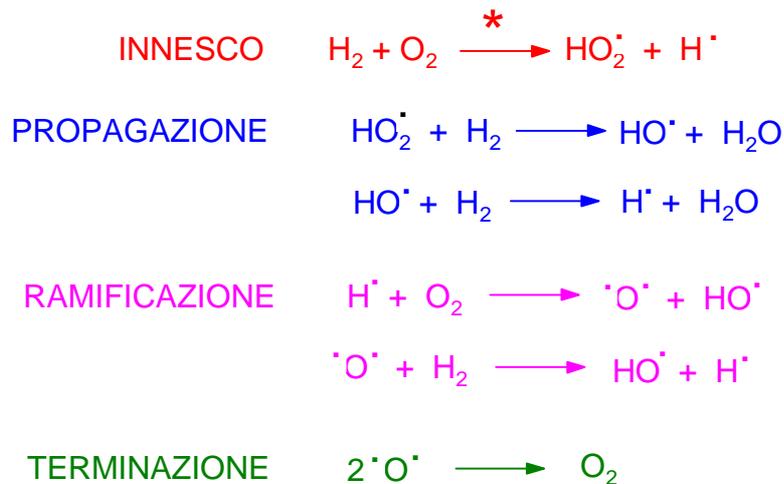
che dà luogo ad un radicale,  $\text{ArO}^\bullet$ , relativamente stabile, non in grado di propagare la catena, ma in grado di dare processi di terminazione; si formano prodotti non radicalici.

Un diffuso antiossidante naturale è la vitamina E ( $\alpha$ -tocoferolo):



adatta a proteggere i grassi in quanto solubile in sostanze apolari.

Le combustioni sono tutte reazioni radicaliche a catena, e se la catena è ramificata (= il numero di radicali presenti tende ad aumentare) si può anche avere decorso esplosivo:



I prodotti usati negli estintori agiscono:

- ✓ riducendo la temperatura del sistema (acqua)
- ✓ separando fisicamente il combustibile dall'aria ( $\text{CO}_2$ )
- ✓ chimicamente, intercettando le catene radicaliche (halon)

Quest'ultimo metodo richiede quantità molto inferiori di sostanza estinguente e garantisce estrema rapidità d'azione.