



## **VELOCITA' E MECCANISMI DI REAZIONE: LA CINETICA**



### **VELOCITA' E MECCANISMI DI REAZIONE: LA CINETICA**



#### **10.A PRE-REQUISITI**

#### **10.B PRE-TEST**

#### **10.C OBIETTIVI**



### **10.1 LA VELOCITA' DI REAZIONE**



#### **10.1.1 SIGNIFICATO DELLA VELOCITA' DI REAZIONE E FATTORI CHE LA INFLUENZANO**

#### **10.1.2 ORDINE DI REAZIONE**

#### **10.1.3 EFFETTO DELLA TEMPERATURA: GLI URTI TRA PARTICELLE**



### **10.2 MECCANISMI DI REAZIONE E AZIONE DEI CATALIZZATORI**



### **10.3 ESEMPI DI CATALISI**

#### **10.3.1 CATALISI OMOGENEA**



#### **10.3.2 CATALISI ETEROGENEA**

#### **10.3.3 CATALISI ENZIMATICA**

### **10.V VERIFICA SE HAI CAPITO**

#### **ESERCIZI**



## VELOCITA' E MECCANISMI DI REAZIONE: LA CINETICA



### 10.A PRE-REQUISITI

Prima di iniziare a lavorare su questa Unità, dovresti essere in grado di:

- valutare la spontaneità di una reazione dal punto di vista termodinamico;
- distinguere una reazione esotermica da una reazione endotermica e rappresentarle graficamente;
- spiegare il significato di una reazione chimica e del simbolo che la rappresenta;
- enunciare gli aspetti di base della teoria cinetica dei gas;
- distinguere tra miscele omogenee ed eterogenee.

### 10.B PRE-TEST

1. Data l'espressione della velocità di una reazione:

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

indica l'ordine di reazione rispetto ad A, rispetto a B, e l'ordine totale.

2. Distingui nei seguenti casi tra catalisi omogenea, eterogenea ed enzimatica.

- $N_{2(g)} + 3H_{2(g)} \rightarrow 2NH_{3(g)}$  in presenza di ferro
- uso della papaina per eliminare la torbidità della birra
- $2H_2O_{2(l)} \rightarrow 2H_2O_{(l)} + O_{2(g)}$  in presenza di biossido di Mn

[Soluzione](#)

### 10.C OBIETTIVI

Al termine di questa Unità dovrai essere in grado di:

- affiancare un criterio cinetico al criterio termodinamico nella valutazione della spontaneità di una reazione;
- definire la velocità di reazione ed i fattori che la influenzano;
- data una certa reazione chimica, comprendere l'equazione che esprime la velocità in funzione delle concentrazioni dei reagenti di reazione ed individuare l'ordine di reazione;
- mettere in relazione la velocità di reazione con gli urti tra le particelle;



## VELOCITA' E MECCANISMI DI REAZIONE: LA CINETICA



- giustificare l'effetto della temperatura sulla velocità in base alla teoria cinetica dei gas e agli urti tra le particelle;



- comprendere il significato generale del meccanismo di reazione e rappresentarlo graficamente;



- definire l'energia di attivazione, individuandola sul grafico che rappresenta il meccanismo di reazione, e comprendere il significato del complesso attivato;



- spiegare cos'è un catalizzatore e come agisce in una reazione chimica;

- descrivere alcuni esempi di catalisi omogenea, eterogenea ed enzimatica.



### 10.1 LA VELOCITA' DI REAZIONE



Abbiamo visto che la spontaneità delle reazioni chimiche può essere valutata dal punto di vista termodinamico: per fare questo, non si considera il meccanismo della reazione, ma soltanto l'energia degli stati iniziale e finale.



Le reazioni verranno ora esaminate da un punto di vista cinetico, concentrando l'attenzione sul meccanismo di reazione e sulla velocità con cui una

reazione avviene.

#### 10.1.1 SIGNIFICATO DELLA VELOCITA' DI REAZIONE E FATTORI CHE LA INFLUENZANO

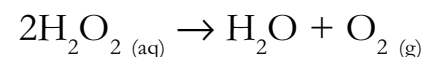
La VELOCITÀ DI UNA REAZIONE CHIMICA è la velocità con cui varia la

concentrazione di un certo reagente o prodotto nel tempo e può essere espressa come:

$$\text{velocità} = \frac{\Delta c}{\Delta t}$$

Quanto all'unità di misura, la velocità viene spesso espressa in  $\text{moli l}^{-1} \text{sec}^{-1}$ , ma, a seconda della reazione, si possono usare unità di tempo più ampie (minuti, ore, anni, ecc.).

Se consideriamo, ad esempio, la decomposizione del perossido di idrogeno in soluzione acquosa:



possiamo misurare ad intervalli regolari la

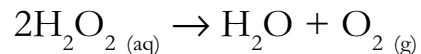


## VELOCITA' E MECCANISMI DI REAZIONE: LA CINETICA



concentrazione di  $\text{H}_2\text{O}_2$  e ricavare la velocità  $v = - \Delta[\text{H}_2\text{O}_2] / \Delta t$ . Essendo la variazione di  $\text{H}_2\text{O}_2$  negativa (il reattivo si consuma progressivamente), il segno negativo è necessario per avere un valore di velocità positivo. Ciò non è necessario se si segue, invece, la variazione di concentrazione di un prodotto, per il quale la variazione ha segno positivo.

La velocità di scomparsa dei prodotti (e di formazione dei reagenti) può essere messa in relazione con i loro coefficienti stechiometrici. Ad esempio, per la reazione



$$v_{\text{H}_2\text{O}_2} = 2v_{\text{H}_2\text{O}}$$

$$v_{\text{H}_2\text{O}} = v_{\text{O}_2}$$

La velocità ricavata sperimentalmente seguendo la variazione nel tempo di una certa proprietà (ad esempio, la concentrazione di una o più specie) è la VELOCITÀ MEDIA relativa all'intervallo di tempo considerato  $\Delta t$ ; per ottenere la VELOCITÀ ISTANTANEA, è necessario considerare intervalli di tempo sempre più piccoli. Per la stessa reazione e per  $\Delta t \rightarrow 0$  possiamo scrivere:

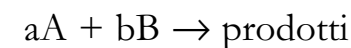
$$v = - \frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt}$$

Riportando in un diagramma i dati di concentrazione in funzione del tempo, si ottiene una curva; la velocità istantanea al tempo  $t$  si ottiene tracciando la tangente nel punto della curva corrispondente al tempo  $t$  e calcolando il coefficiente angolare della tangente.

Riportando su un diagramma la velocità di reazione in funzione della concentrazione della specie considerata (ad esempio, un generico reattivo  $A$ ), si osserva una relazione di proporzionalità, per cui possiamo scrivere:

$$\text{velocità di reazione} \propto [A]$$

Generalizziamo questo risultato considerando una generica reazione chimica:



( $a$ ,  $b$  sono i coefficienti stechiometrici dell'equazione



## VELOCITA' E MECCANISMI DI REAZIONE: LA CINETICA



bilanciata)

Per la reazione possiamo determinare sperimentalmente la velocità di reazione ed esprimerla come:



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

**EQUAZIONE CINETICA** DELLA REAZIONE



- i termini in parentesi quadra sono le concentrazioni dei reagenti

- n ed m sono in genere numeri interi e piccoli e solitamente non dipendono dai coefficienti stechiometrici; indicano il cosiddetto **ordine di reazione**, che verrà trattato tra poco.



- k è una costante di proporzionalità, il cui valore dipende dal tipo di reazione.



La velocità di reazione può essere modificata da vari fattori.



### 1. SUPERFICIE DI CONTATTO TRA I REAGENTI.

La velocità aumenta al crescere dell'area superficiale disponibile per la reazione; generalmente, la reazione è più rapida se i reagenti sono costituiti da particelle più piccole. Nel caso di reazioni eterogenee, che comprendono più fasi, l'ampiezza della superficie di contatto ha grande influenza sulla velocità di reazione: per questo, si usano spesso solidi finemente suddivisi. Questo fattore non influisce, invece, nei sistemi omogenei, in cui i reagenti sono già più suddivisi possibile, sotto forma di singole particelle.

### 2. CONCENTRAZIONE DEI REAGENTI

Come espresso dall'equazione della velocità, la velocità di reazione dipende dalla concentrazione di uno o più reagenti, per cui un aumento di concentrazione provoca sovente (ma non sempre) un aumento di velocità. L'effetto dell'aumento di concentrazione dei vari reagenti può avere effetti diversi sulla velocità di reazione.





## VELOCITA' E MECCANISMI DI REAZIONE: LA CINETICA



### 3. TEMPERATURA E LUCE



In generale, un aumento di temperatura provoca un aumento della velocità di reazione; come verrà spiegato tra poco, questo può essere messo in relazione con gli urti tra le particelle e con la loro energia cinetica.



Alcune reazioni avvengono soltanto in presenza di radiazioni luminose: ad esempio, la fotosintesi clorofilliana delle piante e le reazioni fotochimiche che avvengono nell'atmosfera in presenza di specie inquinanti.



### 4. PRESENZA DI CATALIZZATORI

I catalizzatori sono sostanze in grado di modificare la velocità di reazione senza subire trasformazioni nel corso di essa. Essi non vengono consumati e si recuperano tali e quali alla fine della reazione. Come verrà illustrato negli esempi, la loro azione è determinante in molti processi industriale ed in molte reazioni di natura biochimica.



#### 10.1.2 ORDINE DI REAZIONE

Per una generica equazione cinetica:

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

l'esponente n esprime il cosiddetto ORDINE DI REAZIONE e può assumere diversi valori.

•  $n = 0$  ORDINE ZERO

essendo  $[A]^0 = 1$ , si ottiene: velocità di reazione = k; la velocità di reazione è indipendente dalla concentrazione di A.

•  $n = 1$  PRIMO ORDINE

La velocità è proporzionale a  $[A]$

•  $n = 2$  SECONDO ORDINE

La velocità è proporzionale a  $[A]^2$

Analogamente, si possono avere reazioni di ordine superiore.

Nell'equazione cinetica in cui compaiono due reagenti:

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



## VELOCITA' E MECCANISMI DI REAZIONE: LA CINETICA



gli esponenti m ed n esprimono rispettivamente l'ordine della reazione rispetto ad A e l'ordine della reazione rispetto a B. L'ordine totale della reazione è dato, invece, dalla somma (m+n).



ORDINE DI REAZIONE RISPETTO AD UN SINGOLO REAGENTE: dato dall'esponente cui è elevata la concentrazione di quel reagente nell'equazione cinetica determinata sperimentalmente.



ORDINE GLOBALE DELLA REAZIONE: dato dalla somma degli esponenti delle concentrazioni dei reagenti nell'equazione cinetica.



Ad esempio, se l'espressione della velocità per la generica reazione vista in precedenza è

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

La reazione è del secondo ordine rispetto ad A, del primo ordine rispetto a B e globalmente del terzo ordine.



### 10.1.3 EFFETTO DELLA TEMPERATURA: GLI URTI TRA PARTICELLE

Secondo la teoria cinetica dei gas, le particelle in movimento si urtano continuamente tra loro ed è possibile calcolare il numero di collisioni che interessa le molecole in determinate condizioni. Confrontando l'elevato numero di collisioni calcolato con la velocità realmente osservata in molte reazioni dei gas, si conclude che non tutti gli urti sono efficaci per far avvenire la reazione chimica. Se pensiamo che l'urto tra particelle comprende spesso una rottura dei legami, si comprende come le particelle dovranno possedere un'energia sufficientemente elevata per dare luogo ad urti efficaci. Si definisce ENERGIA DI ATTIVAZIONE ( $E_A$ ) di una certa reazione chimica la minima energia che le particelle devono possedere quando si urtano affinché la reazione avvenga. In base alla distribuzione dell'energia delle particelle prevista dalla teoria cinetica, si individua una frazione di molecole con energia sufficiente, che potranno dare luogo ad urti efficaci; se l'energia di attivazione di una reazione è elevata, la frazione di



## VELOCITA' E MECCANISMI DI REAZIONE: LA CINETICA



molecole con energia sufficiente sarà piccola, e la reazione sarà probabilmente molto lenta. Si comprende, quindi, perché la velocità di reazione aumenti generalmente con la temperatura: ad una temperatura più elevata, sarà maggiore l'energia cinetica media delle particelle, e quindi la frazione di particelle con energia sufficientemente elevata; di conseguenza, si avranno un numero maggiore di urti efficaci ed una velocità di reazione più elevata.

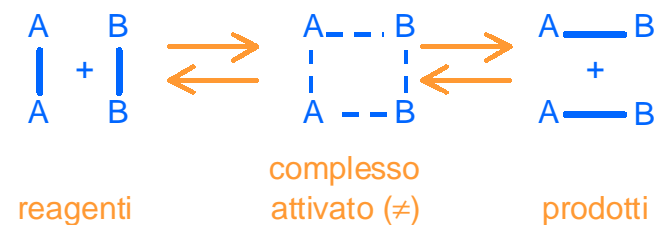
Un altro fattore che condiziona l'efficacia degli urti è l'orientamento delle molecole: se in una reazione si ha rottura e formazione di legami, le molecole devono urtarsi secondo un'orientazione favorevole perché la reazione avvenga.

### 10.2. MECCANISMI DI REAZIONE E AZIONE DEI CATALIZZATORI

Uno dei principali scopi per cui vengono determinate le velocità di reazione è l'individuazione del meccanismo con cui una reazione avviene. I meccanismi di reazione possono essere semplici, cioè ad un solo stadio, o complessi, se comprendono più

stadi. Quando la reazione comprende più stadi ed uno degli stadi è lento, sarà quest'ultimo a determinare la velocità complessiva della reazione. Il decorso di una reazione può essere rappresentato graficamente mediante un PROFILO DI REAZIONE.

Rappresentazione del complesso attivato per la reazione generica:



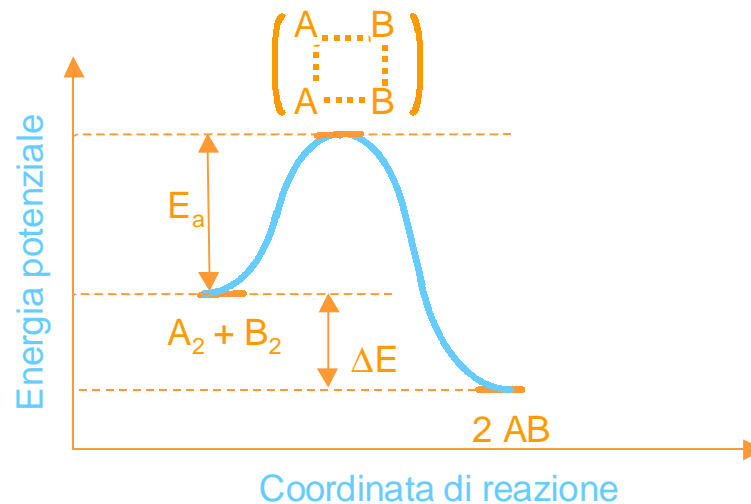




## VELOCITA' E MECCANISMI DI REAZIONE: LA CINETICA



Andamento dell'energia potenziale per la reazione  
 $A_2 + B_2 = 2 AB$



Il profilo in figura si riferisce ad una generica reazione  $A_2 + B_2 \rightarrow 2AB$ ; la differenza di energia tra i reagenti ed il complesso attivato è l'energia di attivazione, mentre dalla differenza di energia tra reagenti e prodotti si può comprendere se la reazione è endotermica o esotermica (in questo caso, esotermica, in quanto il contenuto energetico dei prodotti è inferiore a quello dei reagenti).

Perché si possa avere la rottura dei legami nei reagenti e la formazione di nuovi legami nei prodotti, le molecole devono possedere energia sufficiente per superare la barriera energetica dell'energia di attivazione. Alla sommità della curva, i reagenti formano una specie intermedia chiamata COMPLESSO ATTIVATO, ad alto contenuto energetico, che poi si decompone per formare i prodotti.

Come ricordato, se una reazione chimica comprende uno stadio lento, questo determinerà la velocità di reazione; nel caso visto, lo stadio critico è rappresentato dalla formazione del complesso attivato, superando la barriera energetica rappresentata dall'energia di attivazione. Se si vuole aumentare la velocità di una reazione, una delle possibilità è quella di ricorrere ad un CATALIZZATORE, che interviene a questo livello.

Il catalizzatore è una sostanza che:

- fa variare la velocità di una reazione
- si ritrova chimicamente inalterato alla fine della reazione
- non compare nel simbolo della reazione chimica



## VELOCITA' E MECCANISMI DI REAZIONE: LA CINETICA



(se non dove vengono indicate le condizioni di reazione)



- non provoca variazioni della costante di equilibrio, né spostamento dell'equilibrio.



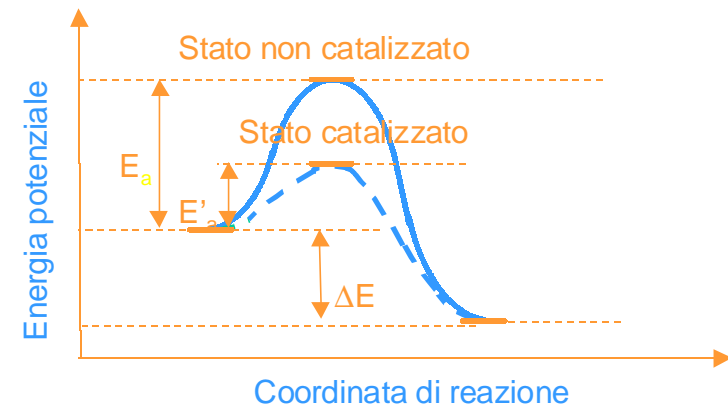
Il catalizzatore aumenta generalmente la velocità di reazione facendo avvenire la reazione secondo un diverso cammino, caratterizzato da una minore energia di attivazione, e permette di giungere più agevolmente al complesso attivato; essendo l'energia di attivazione più bassa, sarà più elevata la frazione di molecole con energia sufficiente, e quindi sarà più elevata la velocità. D'altra parte, il catalizzatore lascia invariata la differenza di energia tra reagenti e prodotti e non produce modifiche sull'equilibrio.



Il grafico rappresenta l'effetto di un catalizzatore sul meccanismo di reazione.



Curva dell'energia potenziale per la reazione non catalizzata e per la reazione catalizzata



### 10.3 ESEMPI DI CATALISI

In una reazione catalizzata, se il catalizzatore è nella stessa fase dei reagenti (ad esempio, catalizzatore solubile in una reazione in soluzione o catalizzatore gassoso in una reazione tra gas) si parla di CATALISI OMOGENEA; se esso è in una fase diversa (ad esempio, un solido in una reazione in soluzione) di CATALISI ETEROGENEA (o di



## VELOCITA' E MECCANISMI DI REAZIONE: LA CINETICA



contatto).



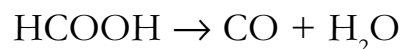
La CATALISI ENZIMATICA si riferisce, invece, alle reazioni catalizzate da enzimi che avvengono in campo biologico e che possono essere sfruttate anche in altri campi di applicazione.



### 10.3.1 CATALISI OMOGENEA



- Decomposizione dell'acido formico

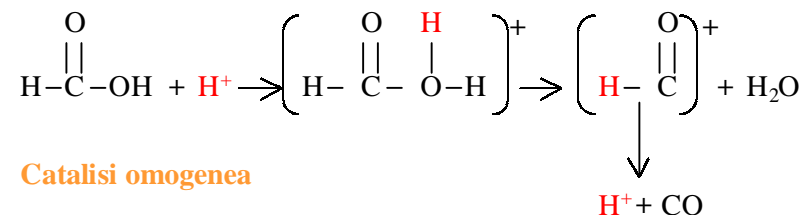


La reazione viene effettuata in ambiente acido ed è catalizzata dagli ioni  $\text{H}^+$ ; essendo tutti i reagenti ed i prodotti presenti in soluzione, questo è un esempio di catalisi omogenea. Nella reazione non catalizzata un atomo di H deve essere trasferito dalla parte opposta della molecola, con successiva rottura del legame C-O; a questa operazione è associata un'elevata energia di attivazione, per cui la reazione è lenta.



Come si vede dallo schema, nella reazione catalizzata

da acidi un  $\text{H}^+$  si lega all'ossigeno legato al C con legame singolo, si rompe il legame C-O e si forma un intermedio  $(\text{HCO})^+$  che restituisce alla soluzione un  $\text{H}^+$ . Questo percorso di reazione, che non richiede un trasferimento di H nella molecola, ha energia di attivazione più bassa e procede a velocità superiore rispetto alla reazione non catalizzata.



- Ossidazione di  $\text{SO}_2$  nella sintesi dell'acido solforico con il processo delle camere di piombo

Il primo passaggio nella sintesi dell'acido solforico, consiste nell'arrostimento dei solfuri con produzione di  $\text{SO}_2$  che deve essere ossidato ad  $\text{SO}_3$ . La reazione:

$$2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{SO}_3$$



## VELOCITA' E MECCANISMI DI REAZIONE: LA CINETICA



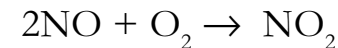
in assenza di catalizzatore è estremamente lenta; dal momento che un catalizzatore solido verrebbe rapidamente avvelenato, si utilizza una catalisi omogenea con NO gassoso, che non subisce modificazioni irreversibili e può essere rigenerato e riutilizzato in modo ciclico. La reazione iniziale viene sostituita da due reazioni diverse (che portano allo stesso prodotto) caratterizzate da energia di attivazione inferiore.



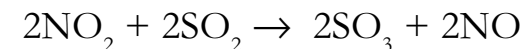
La miscela gassosa  $\text{SO}_2 + \text{NO} + \text{aria}$  viene inviata nelle camere di piombo:



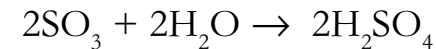
NO reagisce con l' $\text{O}_2$  dell'aria e forma  $\text{NO}_2$



$\text{NO}_2$  ossida  $\text{SO}_2$  ad  $\text{SO}_3$ , riducendosi ad NO



$\text{SO}_3$  reagisce con acqua e forma  $\text{H}_2\text{SO}_4$



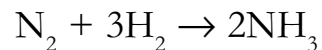


## VELOCITA' E MECCANISMI DI REAZIONE: LA CINETICA



### 10.3.2 CATALISI ETEROGENEA

- Sintesi dell'ammoniaca



La reazione è esotermica, per cui viene fatta avvenire a 450-650 °C e 250 atm. Si utilizza un catalizzatore di ferro metallico a struttura porosa, sulla cui superficie si ha adsorbimento da parte di  $\text{N}_2$ . A livello industriale, una miscela di azoto e idrogeno in rapporto 1:3 viene fatta passare sul catalizzatore e l' $\text{NH}_3$  che si forma viene via via eliminata per condensazione. I reagenti che non hanno reagito vengono rimessi in ciclo.



- Eliminazione degli inquinanti nella marmitta catalitica.



Specie inquinanti, come il monossido di carbonio, gli ossidi di azoto e gli idrocarburi parzialmente incombusti, possono essere trasformati facendoli

passare su un catalizzatore solido che favorisce la loro trasformazione in specie non tossiche.

Ad esempio, si possono avere nella marmitta uno strato OSSIDANTE, che ossida CO ed idrocarburi a  $\text{CO}_2$ , ed uno strato RIDUCENTE, che riduce gli ossidi di azoto ad  $\text{N}_2$  (*reazioni redox*).

Il catalizzatore può essere avvelenato dalla presenza di piombo (di qui la necessità di usare carburanti privi di Pb)

### 10.3.3 CATALISI ENZIMATICA

Alcune proteine ad alta massa molecolare, dette ENZIMI, sono in grado di svolgere un'azione catalitica molto specifica su molte reazioni biochimiche che altrimenti avverrebbero con velocità molto basse; essi svolgono quindi un ruolo essenziale negli organismi viventi. Tra le reazioni catalizzate dagli enzimi, si possono citare le reazioni di idrolisi, in cui molecole complesse vengono scisse in composti più semplici. Ad esempio, nella digestione del latte, il lattosio viene scisso in zuccheri più semplici in presenza dell'enzima lattasi:





## VELOCITA' E MECCANISMI DI REAZIONE: LA CINETICA



lattasi

lattosio → glucosio + galattosio



La catalisi enzimatica viene descritta con un modello “chiave-serratura”, in cui il reagente, o SUBSTRATO (S) si lega all'enzima (E) in un punto detto sito attivo, specifico per quel substrato. Si forma un complesso ES, che in seguito si decompone per dare i prodotti; l'enzima viene recuperato e può essere riutilizzato.



Molte delle reazioni enzimatiche procedono velocemente ad una temperatura intorno ai 37°C; in generale, gli enzimi sono molto sensibili alle alte temperature ed al crescere della temperatura perdono la loro attività catalitica.



Attualmente vengono sintetizzati enzimi artificiali il cui impiego si sta diffondendo in campo industriale.



### 10. V VERIFICA SE HAI CAPITO

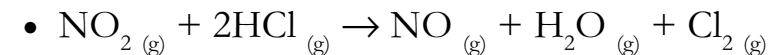
10.V.1 Date le seguenti reazioni, partendo dall'equazione cinetica e dal significato dell'ordine di reazione, individua l'ordine di reazione



$$v = k [\text{N}_2\text{O}_5]$$

Qual è l'ordine di reazione rispetto ad  $\text{N}_2\text{O}_5$ ?

Qual è l'ordine di reazione globale?

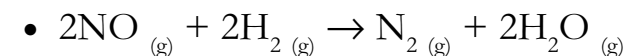


$$v = k [\text{NO}_2] [\text{HCl}]$$

Qual è l'ordine di reazione rispetto ad  $\text{NO}_2$ ?

Qual è l'ordine di reazione rispetto ad  $\text{HCl}$ ?

Qual è l'ordine di reazione globale?



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

Qual è l'ordine di reazione rispetto ad  $\text{NO}$ ?

Qual è l'ordine di reazione rispetto ad  $\text{H}_2$ ?



## *VELOCITA' E MECCANISMI DI REAZIONE: LA CINETICA*



Qual è l'ordine di reazione globale?





## *VELOCITA' E MECCANISMI DI REAZIONE: LA CINETICA*



### Soluzione Pre-Test



1. Secondo grado rispetto ad A, primo grado rispetto a B, terzo grado globale



2. eterogenea  
enzimatica  
eterogenea

