

Sintesi - Capitolo 5

Cinetica delle reazioni

Se la termodinamica ci dà informazioni sulla spontaneità e sulla resa delle reazioni chimiche, consentendoci di valutare le costanti di equilibrio, per conoscere la velocità con la quale l'equilibrio viene raggiunto occorre lo studio della **cinetica chimica**.

Equazione della velocità di reazione

Si definisce la *velocità di reazione* come la quantità di reagente (espressa come variazione di concentrazione molare) consumata nell'unità di tempo (di solito, in secondi), oppure come la quantità di prodotto che si forma nell'unità di tempo.

Per esempio, data la semplice reazione $A \rightarrow B$, si ha:

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

L'esperienza mostra che la velocità di reazione dipende dalla natura dei reagenti e aumenta con la loro concentrazione, con l'area della superficie di separazione tra le loro fasi, con la temperatura (raddoppia mediamente ogni 10 °C di aumento) e con la presenza di catalizzatori.

Inoltre, si trova che per una reazione del tipo $aA + bB \rightarrow cC$ vale l'equazione:

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

dove k è la **costante specifica di velocità della reazione**, o **costante cinetica**, m e n sono coefficienti che si possono ricavare solo sperimentalmente, che possono assumere qualunque valore intero, frazionario o zero, e che definiscono l'**ordine della reazione** rispetto a ciascun reagente, mentre la loro somma esprime l'ordine della reazione globale, il quale consente anche di operare una classificazione delle reazioni.

Il motivo per cui risulta impossibile prevedere m e n , che dunque occorre sempre misurare, dipende dal fatto che una reazione non consiste quasi mai di un unico evento, ma prevede invece una serie di processi elementari, i quali, a loro volta, producono una serie di intermedi instabili (**meccanismo di reazione**).

Moleolarità

Il numero di specie chimiche coinvolte in ogni singolo processo viene detto *moleolarità*. Raramente supera il valore di due, e mai quello di tre.

Capita sovente che uno dei processi elementari sia molto più lento degli altri e determini la velocità dell'intera reazione. In tal caso la moleolarità determina anche l'ordine di reazione, il quale spesso non coincide con la somma dei coefficienti stechiometrici.

Reazioni di ordine zero

Si definiscono così le reazioni la cui velocità è indipendente dalla concentrazione del reagente, e, quindi, si mantiene costante nel tempo:

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

che, integrata, dà

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

Tale equazione, in un grafico $[A]$ in funzione di t , è rappresentata da una retta con pendenza negativa.

Reazioni del primo ordine

Per le *reazioni del primo ordine* si ha:

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

che, integrata, dà

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

o anche

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

Tale equazione, in un grafico $[A]$ in funzione di t , è rappresentata da una curva esponenziale.

Un altro parametro importante per verificare se ci troviamo di fronte a una reazione del primo ordine è il **tempo di dimezzamento**, o **periodo di emivita** ($t_{1/2}$), vale a dire il tempo necessario per dimezzare la concentrazione di un reagente.

Dato che a $t_{1/2}$ il rapporto $[A]_0/[A] = 2$, ne viene che

$$\ln 2 = kt_{1/2}$$

e anche

$$t_{1/2} = \frac{0,693}{k}$$

Un'applicazione particolare di tale equazione riguarda la datazione dei reperti archeologici con isotopi radioattivi (^{14}C e altri). Poiché il loro tempo di dimezzamento risulta noto, è possibile ricavare k e, conoscendo la concentrazione iniziale naturale dell'isotopo e misurandone la quantità residua, calcolare l'età del campione.

Reazioni del secondo ordine

Per una *reazione del secondo ordine* $aA + bB \rightarrow$ prodotti, l'**equazione cinetica in forma integrata** è:

$$k = \frac{2,303}{t(b[A]_0 - a[B]_0)} \log \left(\frac{[B]_0[A]}{[A]_0[B]} \right)$$

Il tempo di dimezzamento risulta in genere inversamente proporzionale alla concentrazione iniziale del reagente.

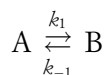
Reazioni del terzo ordine

Le reazioni di questo tipo sono molto rare. La loro integrazione dell'equazione cinetica si rivela difficile e variabile da caso a caso; e, il loro tempo di dimezzamento, in genere inversamente proporzionale al quadrato della concentrazione iniziale.

Reazioni con meccanismi complessi

Alcune reazioni con meccanismi più complessi possono complicare l'equazione cinetica. Esse si possono distinguere in:

- **Reazioni reversibili, o di equilibrio:** consideriamo, per esempio, la reazione:



In questo caso si ha:

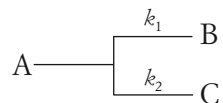
$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k_1[A] - k_{-1}[B]$$

e, poiché in ogni istante $[B] = [A]_0 - [A]$, integrando si ottiene:

$$[A] = [A]_0 \frac{k_{-1} + k_1 e^{-(k_1+k_{-1})t}}{k_1 + k_{-1}}$$

- **Reazioni parallele, o competitive:** si verificano quando la sostanza può dare contemporaneamente più reazioni.

Nel caso, per esempio, di

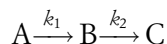


si ottiene

$$v_{\text{tot}} = -\frac{d[A]}{dt} = k_1[A] + k_2[A] = (k_1 + k_2)[A]$$

- **Reazioni consecutive:** si tratta di due o più reazioni in cui il prodotto della prima diventa il reagente nella successiva.

Per esempio:



Se una delle costanti è molto più piccola delle altre, si ritorna al caso in cui una sola reazione determina la velocità dell'intero processo. Se invece le costanti sono confrontabili, i calcoli diventano complessi e si approssimano considerando $[B]$ costante nel tempo, eccetto che negli istanti iniziali e finali della reazione (**ipotesi dello stato stazionario**).

- **Reazioni a catena:** si tratta di una lunga serie reazioni, una delle quali avvia il processo (stadio di **inizio o attivazione**), altre lo continuano (stadio di **propagazione**) e altre ancora lo arrestano (stadio di **arresto o terminazione**).

Può capitare che durante lo stadio di propagazione si formino più specie reattive di quante se ne consumino: in tal caso abbiamo una **ramificazione** e la velocità di reazione aumenta esponenzialmente portando spesso a un'**esplosione**.