Cinetica Chimica

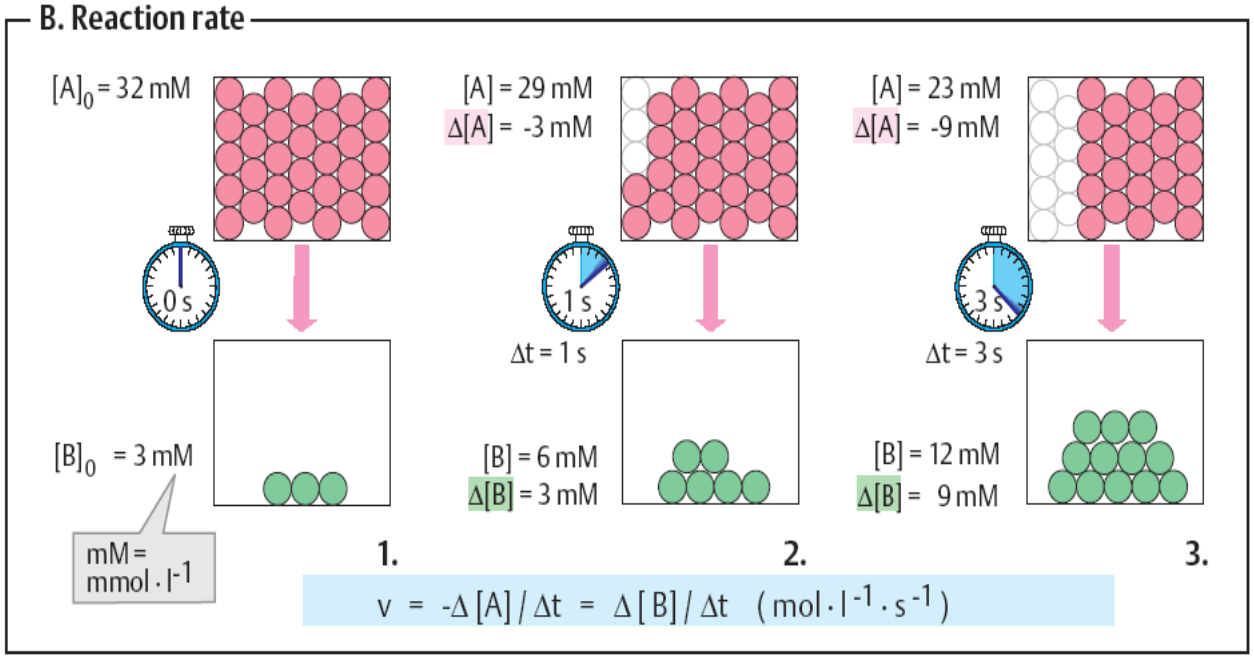
La cinetica chimica è quella branca della chimica che studia la velocità di reazione e i fattori che la influenzano. Il suo campo di studio si estende anche ai meccanismi di reazione, ossia alla particolare sequenza di eventi che portano i reagenti a trasformarsi nei prodotti finali.

Richiami di Cinetica Chimica

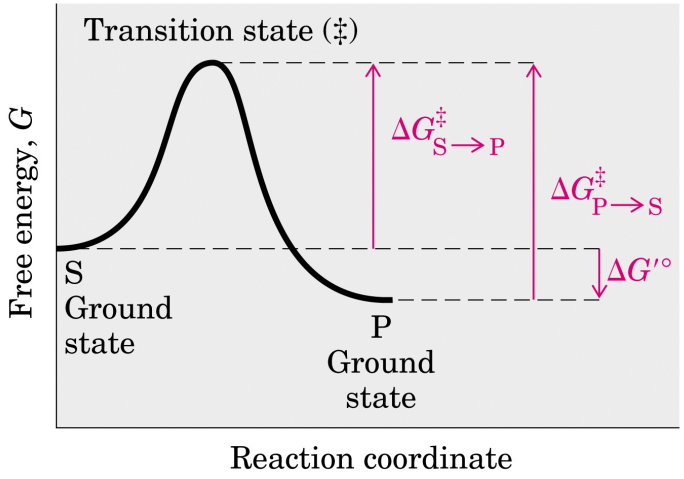
La cinetica chimica studia la velocità e il meccanismo con cui procede una reazione chimica.

La velocità di reazione è la velocità di trasformazione di questo o quel reagente (equivalente alla velocità di formazione di questo o quel prodottoI.

$$V = -\frac{d[R_i]}{dt} = \frac{d[Pi]}{dt}$$



Stabilità termodinamica e stabilità cinetica



$$\Delta G^{\ddagger} = G_{S^{\ddagger}} - G_S$$

Reazioni elementari e molecolarità di reazione

La maggior parte delle reazioni si prestano ad essere analizzate in una successione di fasi (reazioni elementari, o eventi reattivi) a ciascuna delle quali partecipano, una, due, o, molto più raramente, tre molecole.

La molecolarità di un singolo evento reattivo è il numero di molecole che vi prendono parte. Un evento monomolecolare vede la scissione di una sola molecola o il riordinarsi dei suoi atomi in una nuova disposizione. Se l'evento è bimolecolare, saranno due molecole ad urtarsi, scambiandosi energia, atomi, gruppi di atomi o subendo qualche altgro tipo di trasformazione.

$$A \xrightarrow{k_1} P$$

$$A + B \xrightarrow{k_2} P$$

Il meccanismo cinetico di una reazione è la sequenza di reazioni elementari che vi prendono parte.

Teoria della collisione

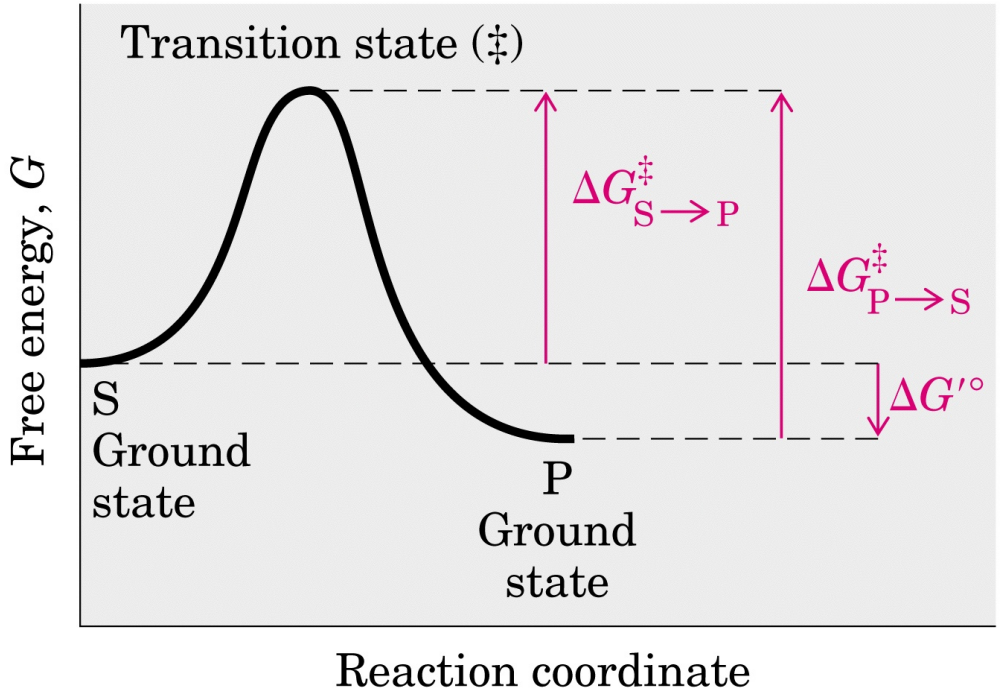
Considerando un singolo evento reattivo bi-molecolare:

$$A + B \xrightarrow{k_2} P$$

Perché A e B reagiscano occorre:

1. Che A e B si urtino;

2. Che l'urto sia efficace, cioè che (i) le molecole posseggano energia sufficiente e che (ii) l'urto avvenga in zone reattive (effetto sterico)



La reazione avrà luogo solo se le molecole reagenti posseggono un'energia cinetica superiore ad un valore minimo, detta **energia di attivazione** E_{att}
Detta E_{att} è il dislivello energetico tra l'energia libera dei reagenti e lo stato di transizione, che corrisponde al punto più alto del grafico dell'energia libera del sistema di reazione.

In altre parole, lo stato di transizione è lo stadio più energetico della reazione, in cui i reagenti stanno rompendo i legami per diventare prodotti e, nello stesso tempo, si stanno formando i nuovi legami che permettono la formazione dei prodotti.

Meccanismo di reazione

Data una determinata reazione chimica:

$$A + B \leftrightarrows P$$

Il meccanismo cinetico con cui procede è la sequenza di reazioni elementari che dai reagenti portano ai prodotti. Per es.,

$$A \rightarrow I$$

Prima reazione elementare, monomolecolare

$$I + B \rightarrow P$$

Seconda reazione elementare, bimolecolare

Equazione cinetica di reazione

La dipendenza funzionale della velocità di una reazione dalle concentrazioni delle specie reagenti è espressa dall'equazione cinetica:

$$V = f([A], [B], \ldots)$$

La cui forma esplicita può essere di vario tipo e deve essere caso per caso determinata sperimentalmente. Almeno nelle fasi iniziali, quando i prodotti non si sono ancora sufficientemente accumulati, la velocità della reazione risulta direttamente proporzionale al prodotto delle concentrazioni dei reagenti elevate ad opportuni esponenti, interi o frazionari (e talora anche negativi):

$$V_0 = k[A]^a[B]^b$$

Costante cinetica e ordine di reazione

$$V_0 = k[A]^a[B]^b$$

La costante di proporzionalità dell'equazione cinetica è funzione della temperatura ed è chiamata **costante cinetica** (è numericamente uguale alla velocità di reazione quando tutte le concentrazioni dei componenti sono unitarie). Si definisce **ordine totale** della reazione la somma degli esponenti a cui sono elevate le concentrazioni dei componenti; mentre i singoli esponenti rappresentano gli ordini parziali della reazione rispetto a ciascun componente.

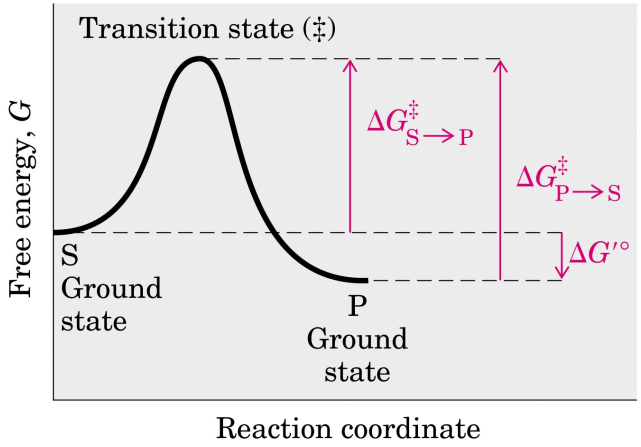
Né l'equazione cinetica, né gli ordini parziali di ciascuna specie partecipante alla reazione sono deducibili dall'equazione stechiometrica. Infatti, la forma dell'equazione cinetica e l'ordine della reazione rispetto a ciascun componente dipendono dal meccanismo con cui la reazione si svolge.

Equazione di Arrhenius

$$V_0 = k[A]^a[B]^b$$

$$k = Ae^{\frac{-E_{att}}{RT}}$$

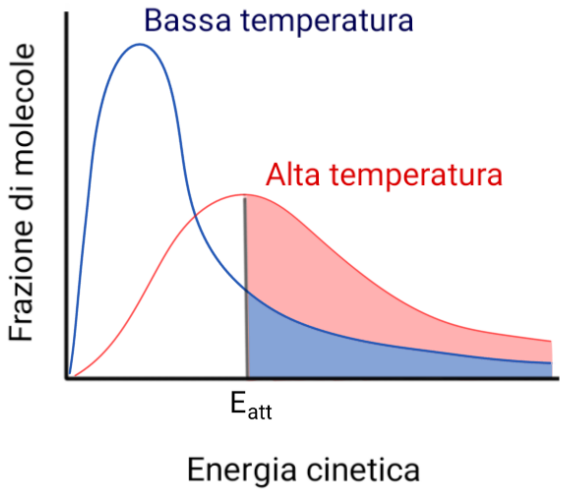
Dove A è il fattore di frequenza (numero di urti per litro per secondo, $M^{-1}s^{-1}$); R è la costante dei gas (8,3 $JK^{-1}mol^{-1}$), T la temperatura assoluta (K) ed E_{att} l'energia di attivazione ($Jmol^{-1}$). In modo semplificato, la k è il numero di collisioni che portano a reazione per secondo, **A** è il numero totale di collisione (che portino o meno a reazione) per secondo e $e^{-E_{att}/RT}$ è la probabilità che ogni data collisione dia luogo alla reazione. Da tale equazione si può dedurre come si possa aumentare in modo esponenziale la velocità di una reazione sia aumentando la temperatura che diminuendo l'energia di attivazione (per es. , mediante l'uso di un catalizzatore).

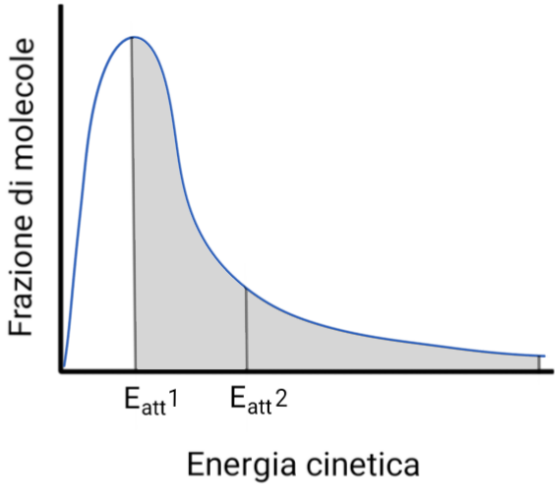


$$V_0 = k[A]^a[B]^b$$

Curve di distribuzione delle energie cinetiche

$$k = Ae^{\frac{-E_{att}}{RT}}$$





A = 10^9 urti al secondo (L mol^{-1} s^{-1})