

LA CINETICA DELLE REAZIONI CHIMICHE

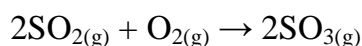
Nel paragrafo sulla termodinamica e termochimica abbiamo sottolineato che esistono reazioni spontanee ed altre che non lo sono. Inoltre, alcune reazioni sono spontanee solo a determinate condizioni ambientali e cambiando queste ultime, non avvengono.

Una reazione spontanea però, può avvenire così lentamente da far sembrare che nulla stia accadendo. Ad esempio, il complesso di reazioni che porta alla formazione dei combustibili fossili, come petrolio e carboni fossili, avviene in tempi stimabili in milioni di anni. Invece, la reazione fortemente esotermica di decomposizione della nitroglicerina avviene in frazioni di secondo, in modo esplosivo.

Appare evidente quindi che i concetti di **spontaneità** e di **velocità** di una reazione chimica sono completamente indipendenti l'uno dall'altro.

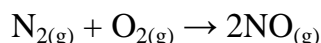
Facciamo ancora degli esempi:

La reazione seguente:



è spontanea, ma a temperatura ambiente possiamo mescolare biossido di zolfo e ossigeno senza osservare una apprezzabile formazione di anidride solforica, anche dopo ore o giorni. In realtà, a temperatura ambiente, la velocità di questa reazione è estremamente bassa. Tuttavia, aumentando la temperatura, e mettendo i due gas in presenza di un *catalizzatore*, quale il **pentossido di vanadio**, la velocità di reazione aumenta a tal punto che questa reazione può essere sfruttata industrialmente per la produzione di acido solforico a partire dalla sua anidride (triossido di zolfo: SO_3).

Un'altra reazione:



che descrive la formazione di ossido di azoto a partire da azoto e ossigeno elementari entrambi allo stato gassoso, in realtà non avviene: il composto NO è infatti meno stabile dei reagenti. La reazione *non è spontanea* e per farla avvenire c'è bisogno di fornire una grande quantità di energia, ad esempio mediante un arco voltaico. Nella nostra atmosfera che è in sostanza, una miscela di N_2 e O_2 , in effetti si osservano piccole quantità di NO formatosi a causa delle scariche elettriche dei fulmini.

Lo studio della velocità di una reazione chimica e dei fattori che la influenzano e dei meccanismi che la descrivono, prende il nome di cinetica chimica.

Per velocità di una reazione chimica si intende in generale, la variazione della quantità dei reagenti o dei prodotti al trascorrere del tempo. Durante una reazione chimica infatti, i

reagenti si trasformano progressivamente in prodotti e quindi, la quantità dei primi diminuisce e contemporaneamente quella dei secondi aumenta.

È possibile schematizzare questo concetto nel modo seguente:

$$V = -\Delta[C]_{\text{reagenti}}/t$$

Oppure

$$V = \Delta[C]_{\text{prodotti}}/t$$

Dove Δ indica come al solito una variazione, $[C]$ è la concentrazione molare dei reagenti o dei prodotti, e t è il tempo di reazione. Da notare che se si utilizza nella formula la concentrazione molare dei reagenti, poiché la sua variazione è negativa, essa deve essere preceduta dal segno meno in modo da ottenere una velocità maggiore di zero.

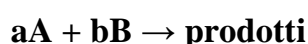
Dalle due formule precedenti si ricava che la velocità di una reazione è espressa in $\text{mol L}^{-1} \text{t}^{-1}$.

Da quanto detto finora, è intuibile che le quantità e quindi le concentrazioni delle sostanze coinvolte nella reazione, debbano giocare un ruolo importante nella determinazione della velocità di una data reazione.

In effetti, si vede sperimentalmente che:

la velocità di una reazione chimica aumenta all'aumentare delle concentrazioni dei reagenti.

Data una equazione chimica generale del tipo:



è possibile scrivere la seguente relazione che prende nome di **equazione cinetica** o **legge cinetica**:

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

Dove V è la velocità di reazione, k è una costante che prende il nome di **costante specifica di velocità**, $[A]$ e $[B]$ sono rispettivamente le concentrazioni molari dei reagenti A e B ed m ed n sono due esponenti che possono essere determinati solo sperimentalmente e talvolta possono essere frazionari o valere 0.

Sommando gli esponenti attribuiti alle concentrazioni molari dei reagenti è possibile determinare l'ordine di una reazione.

Ad esempio, una reazione con legge cinetica $V = k [A]$ è di primo ordine,

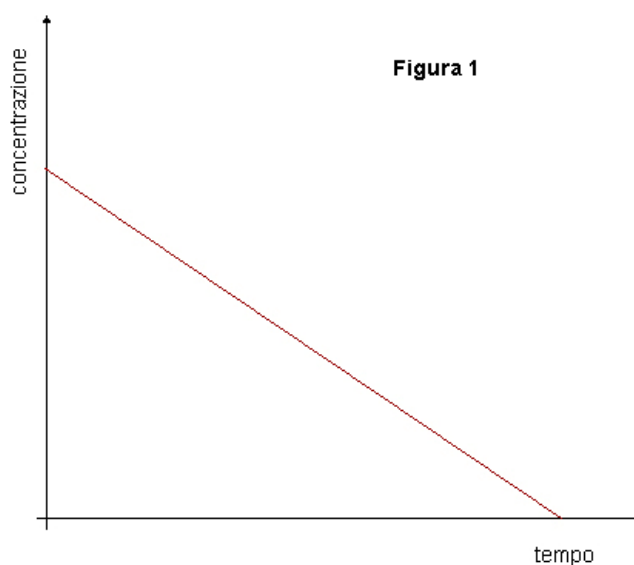
come pure $V = k [A]^{1/2} [B]^{1/2}$

Reazioni con leggi cinetiche, $V = k [A] [B]$ oppure $V = k [A]^2$ sono quindi del secondo ordine. Infine, è possibile avere anche reazioni del terzo ordine, che mostreranno equazioni cinetiche di questo tipo:

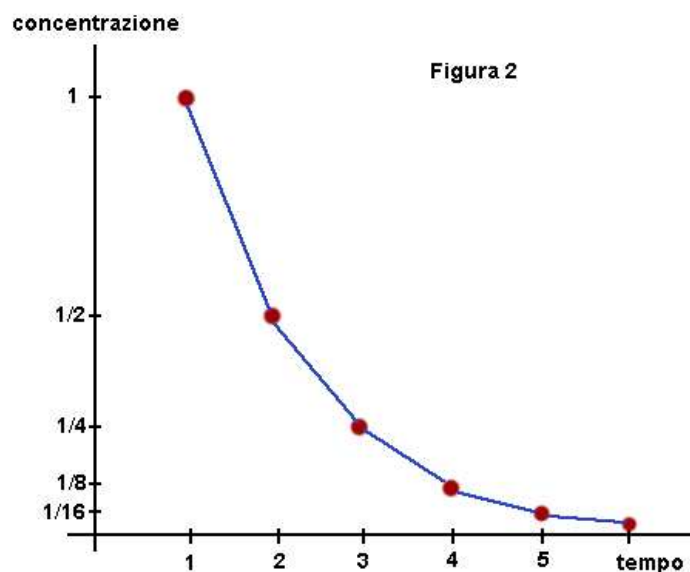
$V = k [A] [B] [C]$ oppure $V = k [A]^2 [B]$ o ancora $V = k [A]^3$

Reazioni di questo ultimo tipo sono tuttavia rare per motivi che vedremo in seguito.

Naturalmente, una reazione di ordine 0 è descritta da una legge cinetica del tipo $V = k$ e quindi risulta indipendente dalle concentrazioni dei reagenti. Reazioni di questo tipo avvengono a velocità costante fino alla completa scomparsa delle sostanze reagenti, secondo quanto descritto dal seguente diagramma (Fig. 1):



In una reazione del primo ordine invece, la velocità dipende dalla concentrazione molare dei reagenti secondo le seguenti leggi cinetiche: $V = k [A]$, oppure $V = k [A]^{1/2} [B]^{1/2}$. Se la concentrazione si dimezza, anche la velocità risulterà dimezzata. In pratica, rimane costante in **tempo di semitrasformazione**, come si può comprendere facilmente dal seguente diagramma (Fig. 2):



Man mano che aumenta l'ordine di reazione, l'azione della concentrazione sulla velocità di reazione diventa sempre maggiore. E quindi, variazioni di concentrazione relativamente contenute possono provocare anche rallentamenti notevoli nel procedere della reazione.

Altri fattori che possono influenzare la velocità di una reazione chimica sono la natura dei reagenti, la temperatura, la superficie di contatto dei reagenti solidi, l'agitazione della miscela di reazione, l'irraggiamento con radiazioni elettromagnetiche e la presenza di un catalizzatore.

Vediamo brevemente uno per uno questi fattori:

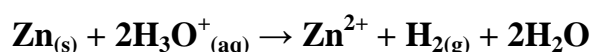
Natura dei reagenti. È noto che ci sono reagenti che reagiscono più velocemente di altri. Ad esempio, nelle reazioni di ossidazione dei metalli, il sodio reagisce con l'ossigeno molto velocemente mentre il ferro forma ossidi, molto più lentamente. Il carbone in presenza di ossigeno invece, non reagisce affatto a temperatura ambiente, tuttavia, innescando la reazione mediante una fiamma, essa procede piuttosto velocemente. Un altro esempio è dato dalle due forme allotropiche del fosforo: il fosforo bianco e il fosforo rosso. Essi differiscono soltanto per la disposizione degli atomi di fosforo nel reticolo cristallino. Tuttavia, a temperatura ambiente, il fosforo bianco reagisce istantaneamente con l'ossigeno incendiandosi, mentre il fosforo rosso è inerte e reagisce con l'ossigeno solo se riscaldato a 250°C.

Azione della temperatura. Tutti siamo a conoscenza che i processi di decomposizione degli alimenti sono più rapidi quando fa caldo e mettiamo i cibi in frigorifero per rallentarne l'alterazione. Anche i processi metabolici come l'ossidazione del glucosio e la fotosintesi aumentano la loro intensità quando la temperatura è più elevata.

È possibile quindi affermare che qualsiasi tipo di reazione chimica aumenta la propria velocità all'aumentare della temperatura. In genere, un aumento di 10°C provoca una velocità di reazione doppia.

La superficie di contatto dei reagenti solidi. Se i reagenti solidi sono suddivisi in frammenti sempre più piccoli, la velocità di reazione aumenta. Ciò accade perché aumentando la frammentazione aumenta la superficie di contatto tra i reagenti. Un cubo di ferro di 1cm di lato ha un volume di 1cm³ e una superficie di 6cm². Se si divide questo cubo in 1000 cubetti di 1mm di lato, il loro volume complessivo sarà sempre di 1cm³, ma la superficie complessiva è data da 1000 x 6mm² = 6000mm² = 60cm², cioè 10 volte la superficie di partenza. Questo è il motivo per cui in ambienti dove sono presenti forti concentrazioni di materiali polverulenti potenzialmente infiammabili in sospensione nell'aria, come nei depositi di cereali o negli antichi cotonifici, si verificano o si sono verificate talvolta delle esplosioni: la combustione di questi materiali finemente frammentati è infatti rapidissima. Un altro modo per aumentare la frammentazione di alcuni reagenti solidi è di portarli in soluzione. È noto infatti che le reazioni che avvengono in soluzione sono generalmente molto rapide.

Agitazione della miscela di reazione. Per far sciogliere più rapidamente lo zucchero nel caffè, sappiamo che dobbiamo agitare il contenuto della tazzina con un cucchiaino. La dissoluzione sarà tanto più rapida quanto più caldo è il caffè e quanto più energicamente agitiamo la miscela. L'agitazione serve a redistribuire più velocemente i reagenti e quindi a facilitarne il contatto. Un altro esempio può essere la dissoluzione eterogenea (più fasi) dello zinco (fase solida) in acido, secondo la reazione ionica:



Questa reazione avviene molto più rapidamente se lo zinco è usato sottoforma di piccoli grani invece di una barretta indivisa. Inoltre, è possibile accelerare ulteriormente la reazione agitando la miscela in modo da evitare che nell'intorno di ogni granello di zinco si abbassi la concentrazione di ioni H₃O⁺ e la reazione rallenti.

Irraggiamento con radiazioni elettromagnetiche. Alcune reazioni avvengono o sono accelerate solo in presenza di radiazioni elettromagnetiche. Ad esempio, una miscela di idrogeno e cloro allo stato gassoso, rimane inalterata per moltissimo tempo se tenuta a temperatura ambiente e al buio. Se al contrario si espone la miscela gassosa alla luce blu, si verifica una reazione esplosiva con formazione di acido cloridrico HCl. Altro esempio ci proviene dall'arte. I pittori che utilizzano colori ad olio fanno bene che i dipinti vengano seccati correttamente in ambiente luminoso e mai al buio. Infatti, le reazioni di ossidazione che determinano il passaggio della pittura allo stato solido sono favorite dalle radiazioni elettromagnetiche (luce).

Presenza di un catalizzatore. Esistono alcune sostanze che pur non partecipando alla stechiometria della reazione, cioè rimanendo inalterate durante il processo di trasformazione, ne modificano la velocità, aumentandola. Queste sostanze sono dette *catalizzatori* ed il processo è detto *catalisi*.

La catalisi è quindi un fenomeno chimico-fisico in cui alcune sostanze dette catalizzatori, anche in minime quantità provocano un aumento della velocità di reazione pur apparentemente non prendendovene parte, e senza modificare gli aspetti termodinamici della reazione stessa.

Esistono inoltre dei *catalizzatori negativi* detti anche **inibitori**, che agiscono aumentando l'energia di attivazione e provocando di conseguenza un rallentamento della reazione. Sono ad esempio inibitori, le sostanze antidetonanti presenti nelle benzine, che hanno il compito di rallentare le reazioni che avvengono in un motore a scoppio. All'inizio di questo capitolo abbiamo già incontrato un esempio di catalisi ad opera del pentossido di vanadio (V_2O_5). Questa sostanza, determina la produzione veloce di anidride solforica a partire dall'anidride solforosa, tuttavia, rimane inalterato alla fine della reazione. Esistono vari tipi di catalisi. La catalisi è *omogenea* se il catalizzatore e i reagenti sono nella stessa fase; è *eterogenea* se sono in fasi differenti. Inoltre la catalisi è *enzimatica* se è operata da particolari e specifici catalizzatori biologici detti enzimi. Gli **enzimi** sono proteine fondamentali per la vita, in grado di accelerare, a temperatura ambiente moltissime reazioni chimiche che avvengono negli organismi viventi. Ad esempio, se si vuole decomporre una proteina nei suoi costituenti fondamentali, gli amminoacidi, bisogna aggiungere acidi forti e bollire per lungo tempo. La stessa reazione di *digestione delle proteine* avviene nello stomaco umano a temperatura ambiente in presenza dell'enzima **pepsina**.

L'impiego dei catalizzatori riveste grande importanza nei processi industriali, come ad esempio nella produzione delle materie plastiche o di sostanze acide o dell'ammoniaca. Inoltre, il processo di catalisi è alla base del meccanismo di depurazione dei gas di scarico degli autoveicoli mediante la marmitta catalitica.

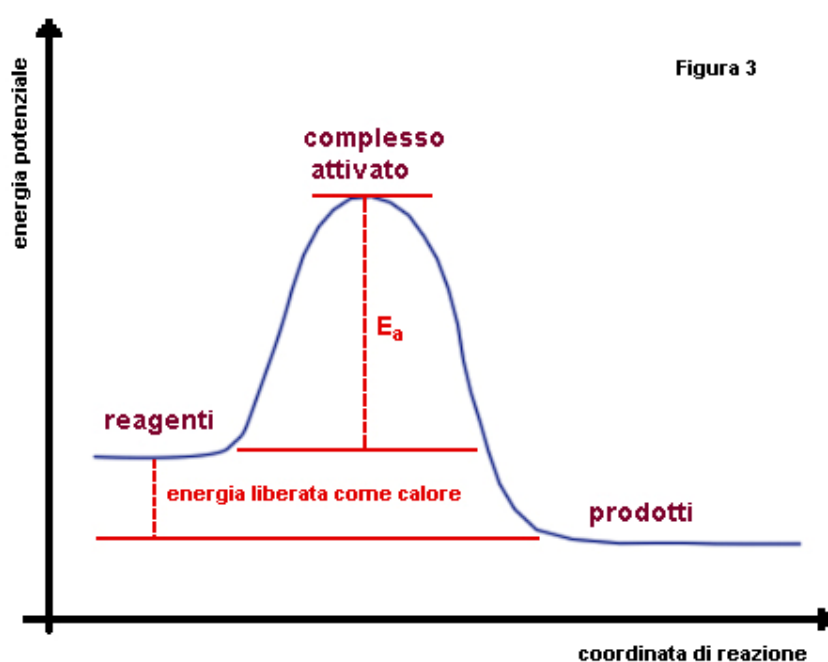
Le osservazioni effettuate finora possono trovare spiegazione accettando la ragionevole ipotesi che due molecole per reagire debbano collidere. In questo modo, la probabilità che una molecola del composto A collida con una del composto B è proporzionale al numero delle molecole di B, cioè alla sua concentrazione molare [B]. Viceversa, anche la probabilità che una molecola del composto B urti una molecola del composto A risulta proporzionale alla concentrazione molare di A: [A]. In definitiva, il numero totale di collisioni per unità di volume che avvengono nell'unità di tempo è direttamente proporzionale al prodotto delle concentrazioni molari dei due composti. Ecco quindi che si giustifica l'equazione cinetica del tipo $V = k [A] [B]$.

In base alla teoria delle collisioni, una reazione chimica per verificarsi ha bisogno che si verifichino degli urti tra le particelle reagenti. Tuttavia, non tutti gli urti tra le molecole

reagenti sono efficaci e portano quindi alla formazione di prodotti. Lo sono solo quelli che avvengono con energia sufficiente e con una corretta orientazione.

L'energia necessaria perchè la reazione avvenga prende il nome di **energia di attivazione** e si indica con E_a . In pratica, quando due molecole di reagenti collidono, le loro nuvole elettroniche si compenetrano l'una nell'altra dando origine ad un composto intermedio ad elevato contenuto energetico, che viene definito complesso attivato. Quest'ultimo, si scinde rapidamente dando origine ai prodotti della reazione.

L'energia di attivazione può essere definita come differenza tra l'energia del complesso attivato e l'energia contenuta nelle molecole di reagenti (Fig. 3).



In effetti, il fatto che il complesso attivato si scinda dando origine ai prodotti e non nuovamente alle molecole reagenti, determina la direzione della reazione chimica che a sua volta dipende dalla variazione di energia libera (vedi paragrafi sulla termodinamica e termochimica).

L'energia di attivazione agisce in pratica, come una *barriera energetica* che le molecole reagenti devono superare per formare i prodotti, determinando per questo la velocità della reazione chimica. Se E_a è bassa, il numero di urti efficaci sarà molto elevato e di conseguenza lo sarà pure la velocità della trasformazione dei reagenti nei prodotti. Viceversa se l'energia di attivazione è elevata, determinerà una bassa velocità di reazione a causa del basso numero di urti efficaci. Quando strofiniamo un fiammifero per accenderlo, non facciamo altro che fornire ad una parte delle particelle l'energia necessaria per innescare la reazione.

In base alla teoria delle collisioni è possibile spiegare gli effetti dei fattori che influenzano la velocità di reazione.

La **natura dei reagenti** influenza la velocità di reazione, in quanto da essa dipende l'energia necessaria per rompere i legami durante la formazione del complesso attivato.

L'aumento di **temperatura** provoca un aumento di velocità della reazione perché aumenta la velocità delle particelle reagenti e quindi la frequenza delle collisioni e la loro efficacia. L'effetto della temperatura sulla velocità di una reazione chimica è descritto dall'**equazione di Arrhenius** che mette in relazione la costante specifica di velocità k , la temperatura assoluta e l'energia di attivazione, mentre A è un parametro specifico per ogni reazione ed e è la base dei logaritmi naturali e vale 2,72:

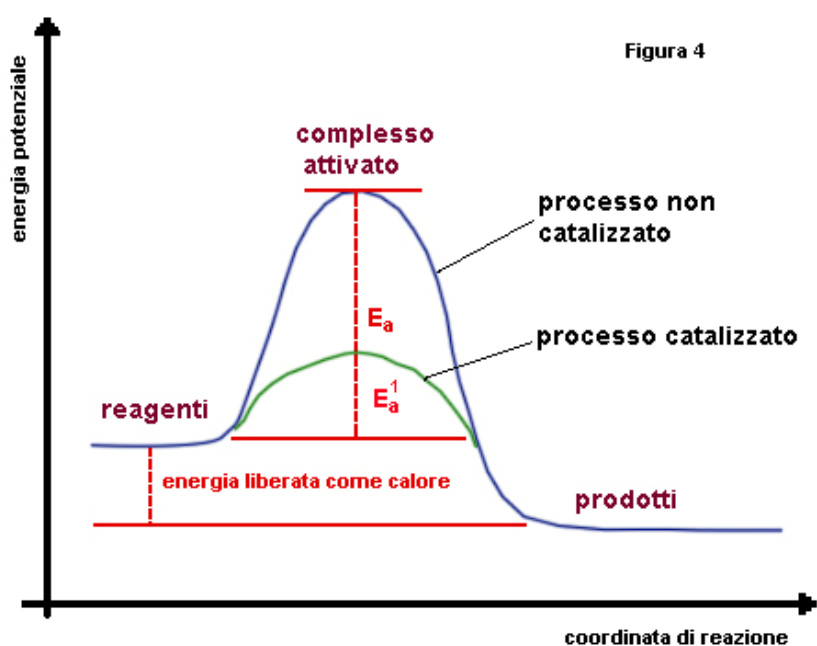
$$k = Ae^{-E_a/RT}$$

Poiché la temperatura assoluta compare nell'esponente, un suo aumento anche di lieve entità, provoca un aumento notevole di k .

Un aumento di **concentrazione** delle molecole delle sostanze reagenti rende ovviamente più frequenti gli urti tra di esse e si traduce quindi in un aumento della velocità di reazione.

Sei i reagenti si presentano finemente suddivisi, aumentando la loro **superficie di contatto**, la velocità di reazione aumenta perché diviene maggiore il numero di particelle che possono collidere.

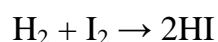
Infine, un **catalizzatore** aumenta la velocità di reazione, abbassando il valore dell'energia di attivazione e consentendo a più molecole di reagente di trasformarsi in prodotto (Fig. 4).



Inoltre, la teoria delle collisioni ci permette di comprendere anche per quale motivo, reazioni di ordine elevato, cioè multimolecolari, hanno probabilità quasi nulla di verificarsi. In effetti, una reazione cosiddetta monomolecolare, in cui collidono due molecole identiche, sono molto comuni, come d'altronde lo sono reazioni bimolecolari in cui a collidere sono due molecole di composti differenti. Reazioni trimolecolari in cui avviene un urto contemporaneo efficace di tre molecole sono molto rare, mentre di reazioni multimolecolari, in cui a collidere contemporaneamente sono più di tre molecole, non se ne parla neppure.

In effetti, le reazioni che coinvolgono più reagenti avvengono secondo un processo a tappe detto **meccanismo di reazione**, che prevede più stadi intermedi successivi.

Ad esempio, una reazione semplice come la formazione di acido iodidrico, da idrogeno e iodio:



Avviene in un unico stadio in cui si forma il complesso attivato H_2I_2 (Fig. 5). Quest'ultimo si scinde rapidamente nei prodotti. La velocità di reazione è pertanto data dalla equazione cinetica $V = k [\text{H}_2] [\text{I}_2]$.

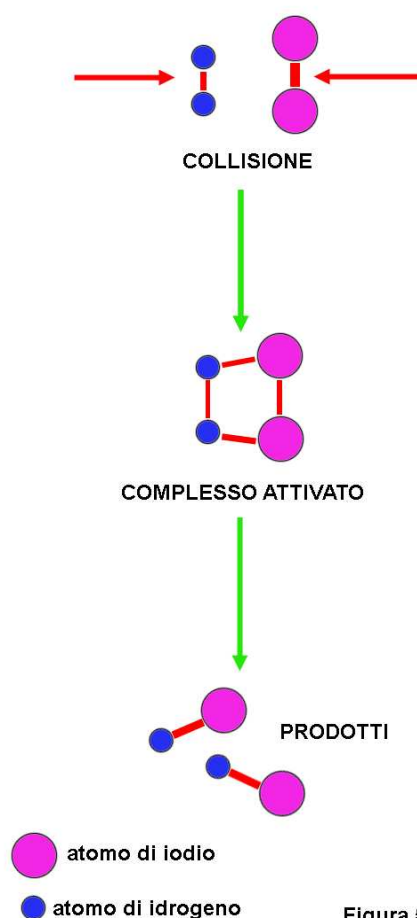
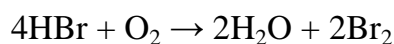
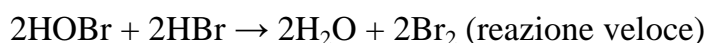


Figura 5

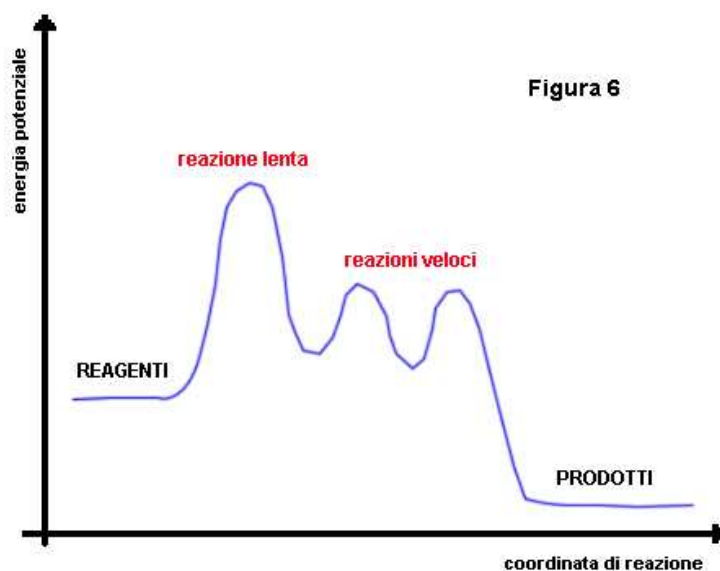
Altre reazioni presentano meccanismi più complessi. Ad esempio, la reazione seguente:



In cui 4 molecole allo stato gassoso di acido bromidrico, reagiscono con ossigeno gassoso per formare 2 molecole di vapore acqueo e 2 molecole di bromo (la reazione avviene a 400°C, in fase gassosa), non prevede un urto contemporaneo di ben 5 molecole, ma avviene secondo una successione di tre stadi che prevedono quindi più prodotti intermedi:



Come si vede, in ogni reazione intermedia avviene la collisione di due particelle.

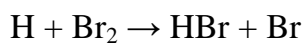
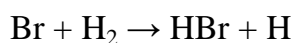
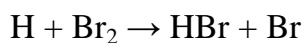
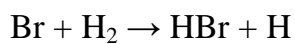


Inoltre, la cinetica di questa reazione, come di tutte le reazioni multistadio è determinata dalla velocità dello stadio lento che ovviamente presenta la più elevata energia di attivazione (Fig. 6).

Anche le cosiddette *reazioni a catena* possono avere meccanismi di reazione complessi. È ad esempio il caso della formazione di composti come HCl e HBr, che a differenza della formazione di HI, hanno leggi cinetiche complesse.

Ad esempio, la reazione seguente: $\text{H}_{2(g)} + \text{Br}_{2(g)} \rightarrow 2\text{HBr}_{(g)}$ è data da $V = k [\text{H}_2] [\text{Br}_2]^{1/2}$

La prima reazione del meccanismo è la dissociazione di una molecola di bromo in due atomi: $\text{Br}_2 \rightarrow 2\text{Br}$, reazione che può essere indotta dalla luce o dall'agitazione termica. Dopo di che si susseguono una serie di reazioni a catena:



..... ecc.

La catena si blocca se reagiscono due atomi di bromo per formare una molecola di bromo gassoso: $2\text{Br} \rightarrow \text{Br}_2$

Lo stadio lento è dato dalla reazione $\text{H}_2 + \text{Br} \rightarrow \text{HBr} + \text{H}$, giustificando in tal modo la legge cinetica di questa reazione.