

CINETICA CHIMICA

La cinetica chimica studia la velocità delle reazioni chimiche. Tale studio ha un'utilità pratica, in quanto consente di sapere quanto velocemente un sistema raggiunge l'equilibrio chimico. Inoltre ha una rilevanza teorica in quanto spesso ci dà informazioni sul meccanismo con cui una reazione avviene.

La cinetica è divisa in tre parti: una parte *fenomenologica*, il cui fine è la determinazione sperimentale della velocità di reazione, una parte *interpretativa*, il cui fine è la spiegazione dei dati sperimentali in base a modelli di meccanismi di reazione e una parte *teorica*, il cui fine è la comprensione di come il fenomeno avvenga ed il calcolo dei parametri delle leggi cinetiche sperimentali.

Velocità di reazione

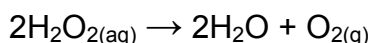
In chimica il concetto di velocità non si definisce diversamente che in altri campi; si tratta della variazione di una proprietà diviso il tempo che la variazione stessa impiega a compiersi. La velocità di un'automobile, per esempio, è il rapporto tra lo spazio percorso e il tempo impiegato. In chimica ci interessa sapere quanti reagenti si consumano o quanti prodotti si formano, per cui il nostro studio della cinetica chimica partirà dalla definizione della velocità in funzione della variazione della concentrazione dei reagenti e dei prodotti nel tempo.

La *velocità di una reazione chimica* è quindi la velocità con cui varia la concentrazione di un certo reagente o prodotto nel tempo e può essere espressa come:

$$\text{Velocità} = - \frac{\Delta(\text{concentrazione reagente})}{\Delta(\text{tempo})}$$

Quanto all'unità di misura, la velocità viene spesso espressa in moli/(l sec), 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:

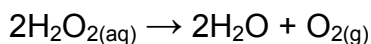


possiamo misurare ad intervalli regolari concentrazione di H_2O_2 e ricavare la velocità

$$\text{Velocità} = - \frac{\Delta[\text{H}_2\text{O}_2]}{\Delta(\text{tempo})}$$

Essendo la variazione di H_2O_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 ora considerata:



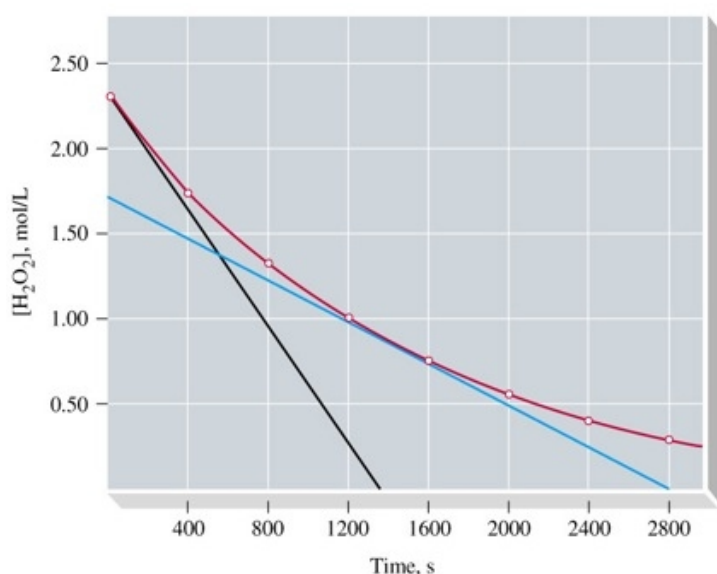
$$\text{Velocità} = - \frac{\Delta[\text{H}_2\text{O}_2]}{\Delta(\text{tempo})} = \frac{\Delta[\text{H}_2\text{O}]}{\Delta(\text{tempo})} = 2 \frac{\Delta[\text{O}_2]}{\Delta(\text{tempo})}$$

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 Δt .

La maggior parte delle reazioni però rallenta a mano a mano che si consumano i reagenti, e la definizione di velocità che abbiamo formulato non tiene conto che la velocità stessa si può modificare durante l'intervallo di tempo durante il quale si misura la variazione di concentrazione; 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:

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

Costruendo un grafico che riporti la diminuzione della concentrazione di $[\text{H}_2\text{O}_2]$ ad una determinata temperatura al variare del tempo, osserviamo che la concentrazione varia più velocemente all'inizio del periodo considerato:



Per misurare la velocità con la quale la variazione avviene a un istante qualsiasi, dobbiamo tracciare la tangente al grafico nel momento in esame. L'inclinazione (il coefficiente angolare = y/x) di questa retta si definisce *velocità istantanea della reazione*. Da questo momento in poi, ogni qualvolta parleremo di velocità di reazione, intenderemo sempre la velocità istantanea. Dal diagramma si deduce che la tangente è più ripida all'inizio della reazione e ciò significa che la velocità diminuisce con il trascorrere del tempo.

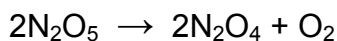
La *velocità istantanea di reazione* è la variazione della concentrazione di un reagente o prodotto in un intervallo infinitesimo di tempo e corrisponde al coefficiente angolare della tangente alla curva della concentrazione rispetto al tempo; essa varia con il procedere della reazione.

L'equazione cinetica.

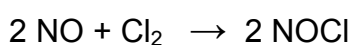
In genere la velocità di reazione dipende dalle concentrazioni delle specie chimiche che partecipano alla reazione. L'equazione che esprime tale dipendenza si chiama equazione cinetica.

Questa relazione viene determinata sperimentalmente caso per caso.

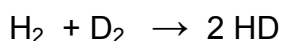
Esempi.



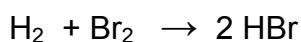
$$v = k[\text{N}_2\text{O}_5]$$



$$v = k[\text{NO}]^2[\text{Cl}] \quad v = k'[\text{NO}]^2[\text{Cl}]$$



$$v = k[\text{H}_2][\text{D}_2]^{1/2}$$

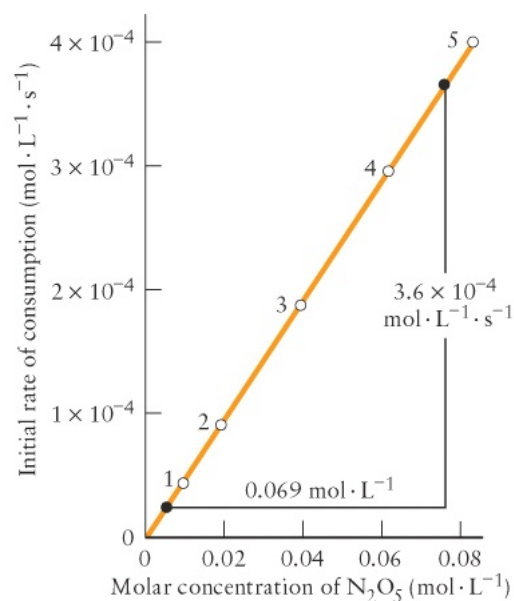
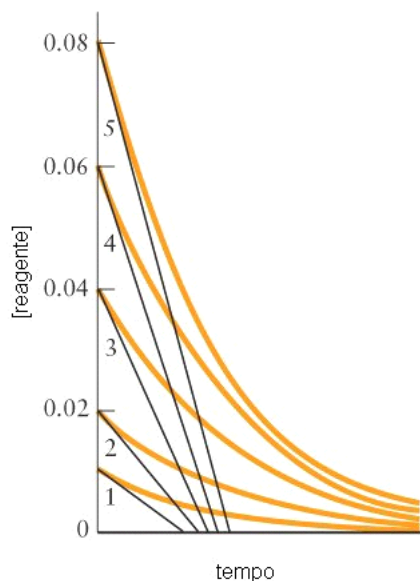


$$v = \frac{k[\text{H}_2][\text{Br}]^{3/2}}{[\text{Br}_2] + k'[\text{HBr}]}$$

Per riuscire a trovare la dipendenza della velocità della reazione dalla concentrazione del reagente che stiamo considerando, dobbiamo iniziare a studiare la *velocità iniziale*, cioè la velocità istantanea calcolata proprio al principio della reazione. All'inizio della reazione infatti i prodotti non sono ancora presenti, ed è più facile stabilire l'andamento della reazione stessa.

Supponiamo, per esempio, di voler misurare la velocità iniziale della reazione generica $\text{A} \rightarrow \text{B} + \text{C}$. Effettueremo la reazione a partire da quantità diverse del reagente A; andremo quindi a monitorare come varia la concentrazione del reagente A al procedere della reazione.

La velocità iniziale della reazione in ciascun esperimento si ricava dalla tangente alla curva in $t = 0$.



Troveremo che la velocità iniziale di decomposizione è più elevata là dove è più alta la concentrazione iniziale di A. In effetti, raddoppiando la concentrazione iniziale, raddoppia la velocità iniziale, triplicandola si triplica e così via.

Riportando in grafico la velocità iniziale in funzione della concentrazione iniziale del reagente si ottiene una linea retta.

Un andamento rettilineo implica proporzionalità diretta tra velocità iniziale di reazione e concentrazione iniziale di A. In altre parole troviamo che:

$$\text{Velocità iniziale} = k[\text{A}]_0$$

dove k è una costante, detta *costante cinetica* (o *velocità specifica*) della reazione. Fintantoché la temperatura è la stessa la costante manifesta lo stesso valore per tutte le

concentrazioni iniziali.

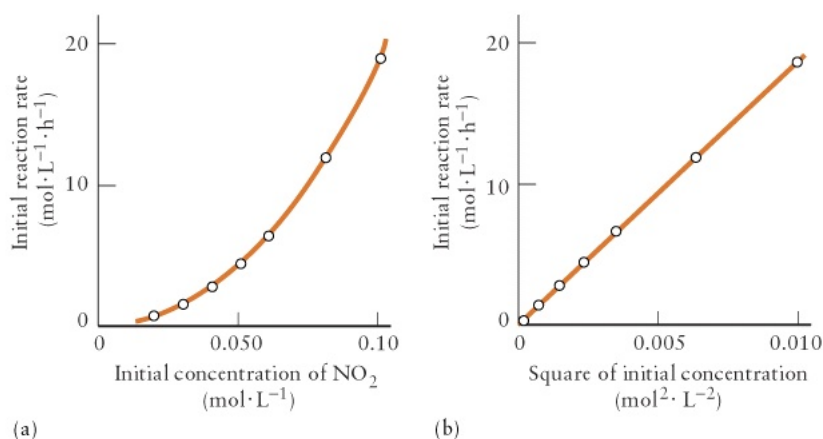
Che ne è della velocità con il progredire della reazione? Avevamo già visto che la velocità diminuisce a mano a mano che diminuisce la concentrazione del reagente. Per vedere se continua a valere la stessa relazione semplice tra velocità e concentrazione anche durante la reazione, riportiamo in grafico la velocità istantanea in funzione della concentrazione del reagente per uno degli esperimenti. Se il risultato è una linea retta si ha proporzionalità diretta tra velocità di reazione e concentrazione di A, sicché possiamo concludere che in qualsiasi momento della reazione:

$$\text{Velocità istantanea} = k [A]$$

dove k è la costante di proporzionalità.

La suddetta equazione è un esempio di legge o di *equazione cinetica*, cioè di un'equazione che esprime la velocità istantanea in funzione delle concentrazioni, misurate nell'istante dato, delle specie partecipanti alla reazione. Ogni reazione ha una legge cinetica ed una costante cinetica caratteristiche. Quest'ultima è indipendente dalla concentrazione dei reagenti e dipende esclusivamente dalla temperatura.

Facendo analoghe misure su un'altra reazione $D \rightarrow E + F$ potrebbe succedere che, la velocità iniziale non vari in maniera proporzionale alla concentrazione iniziale del reagente e diagrammando la velocità iniziale in funzione della concentrazione, non si ottenga una retta.



Se, però, riportando in grafico la velocità iniziale in funzione del quadrato della concentrazione di D, si ottiene una retta si deduce che la velocità è proporzionale al quadrato della concentrazione:

$$\text{Velocità} = k [D]^2$$

Entrambe le reazioni considerate osservano leggi cinetiche della forma

$$\text{Velocità} = k [\text{reagente}]^n$$

ove $n = 1$ per la prima reazione e $n = 2$ per la seconda.

Ordine della reazione

Dagli esempi precedenti si nota che, diversamente dal caso della costante di equilibrio, gli esponenti delle varie concentrazioni che compaiono nella legge di velocità non sono necessariamente uguali ai coefficienti stechiometrici di reazione. Ciò è dovuto al fatto che la velocità non è determinata dalla stechiometria della reazione complessiva, ma dalla

successione delle diverse reazioni elementari che costituiscono il cosiddetto meccanismo di reazione.

Gli esponenti delle concentrazioni che compaiono nella legge di velocità si chiamano *ordini relativi*; la loro somma si chiama invece *ordine globale* della reazione. Si noti che gli ordini di reazione sono quantità che si determinano sperimentalmente per ogni reazione.

La prima reazione esemplifica una reazione del primo ordine, in quanto la velocità risulta proporzionale alla prima potenza della concentrazione (cioè $n = 1$). Raddoppiando la concentrazione del reagente in una reazione del primo ordine raddoppia la velocità di reazione.

Quanto alla decomposizione di D essa è un esempio di reazione del secondo ordine, perché la velocità risulta proporzionale alla seconda potenza (il quadrato) della concentrazione di una specie (vale a dire $a = 2$). Raddoppiando la concentrazione del reagente, in una reazione del secondo ordine, la velocità di reazione aumenta secondo il fattore $2^2 = 4$, cioè si quadruplica. Si noti che, in generale, l'ordine di reazione rispetto a un reagente non ha relazione alcuna con il coefficiente stechiometrico di quel reagente che figura nell'equazione bilanciata.

Anche se la maggior parte delle reazioni nelle quali ci imatteremo sarà del primo o del secondo ordine, dobbiamo sapere che esistono reazioni di ordine diverso. Ad esempio, può succedere che una specie si decomponga a velocità costante fino alla definitiva scomparsa. Tale decomposizione è un esempio di reazione di ordine zero, la cui velocità è del tutto indipendente dalla concentrazione. Le reazioni di ordine zero procedono alla stessa velocità fino a quando non si siano consumati i reagenti, poi si arrestano bruscamente. Le si definisce di ordine zero perché:

$$\text{Velocità} = k [\text{reagente}]^0$$

Non siamo in grado di prevedere l'ordine di una reazione; la legge cinetica è una caratteristica della reazione che si determina sperimentalmente: non si potrà formularla, generalmente, sulla base della stechiometria dell'equazione chimica della reazione. In molti casi la reazione interessa più di un reagente e l'ordine della reazione rispetto a ciascuna specie partecipante va determinato con una serie di esperimenti appositi.

Alcune reazioni presentano leggi cinetiche complicate. Ad esempio se consideriamo una reazione dove reagiscano tra di loro due reagenti R ed S può accadere che la velocità di questa reazione sia proporzionale tanto alla concentrazione di R quanto a quella di S. Denotando con [R] e con [S] la concentrazione delle due specie, la legge cinetica in questo caso sarà:

$$\text{Velocità} = k[R][S]$$

Diciamo che la reazione è del primo ordine rispetto a R (o «in R») e del primo ordine rispetto a S. Raddoppiando la sola concentrazione di R o la sola concentrazione di S la velocità della reazione raddoppia. Diciamo anche che l'ordine complessivo è 2.

In base a queste definizioni la forma generale della legge di velocità è dunque

$$v = k [A]^m [B]^n [C]^p \dots\dots$$

in cui m, n, p sono gli ordini relativi rispetto ad A, B, C, e la somma $m + n + p$ è l'ordine globale.

Molte reazioni sono classificabili in base all'ordine rispetto a una determinata specie, che è

la potenza alla quale figura elevata la concentrazione di detta specie nella legge cinetica; sono classificabili, nel contempo, anche in base all'ordine complessivo, che è la somma dei singoli ordini.

Un piccolo numero di reazioni presenta anche ordine negativo ($n = -1$) e vi figura, dunque, una concentrazione al denominatore della legge cinetica. Aumentando la concentrazione di quella specie, solitamente un prodotto, la reazione addirittura rallenta. L'ordine negativo significa che la velocità di reazione decresce con l'aumentare della concentrazione di una sostanza. Alcune reazioni possono presentare anche ordine frazionario.

Spesso è possibile semplificare le leggi cinetiche modificando le condizioni sperimentali. Ad esempio, consideriamo la reazione $A + B \rightarrow C + D$ con equazione cinetica $v = k[A][B]$. Supponiamo di effettuare gli esperimenti di misura con una concentrazione di A talmente elevata (in confronto con quella di B) che nel corso della reazione la si possa considerare praticamente costante. Potremmo per esempio, partire da una concentrazione di A 100 volte maggiore di quella di B, per cui, anche dopo che questo ha reagito completamente, la concentrazione di A si potrebbe considerare uguale a quella iniziale. In un caso siffatto $k[A]$ è virtualmente costante e, se lo formuliamo k' , la legge cinetica sarà:

$$\text{Velocità} = k' [B]$$

dove $k' = k[A]$. Ora la legge cinetica è del primo ordine: le leggi cinetiche che appaiono del primo ordine perché si è operato ad alta concentrazione di uno dei reagenti le diciamo leggi cinetiche di *ordine pseudoprimo*, mentre la reazione in quanto tale si dirà reazione di ordine pseudoprimo.

Quando è presente più di un reagente si possono separare gli effetti dell'aumento di concentrazione applicando il metodo delle velocità iniziali. Si compiono parecchi esperimenti cinetici, ma facendo variare solo la concentrazione di un reagente alla volta. Ad esempio, si può scrivere la legge cinetica generica

$$\text{Velocità} = k[A]^a[B]^b$$

effettuare una serie di esperimenti mantenendo costante la concentrazione di B. Poi notiamo che la velocità raddoppia quando raddoppia [A], quindi $a = 1$. Se, invece, la velocità aumentasse di 4 volte, allora sarebbe $a = 2$. Una strategia simile si applica alla determinazione di b.

Quando uno dei reagenti di una reazione del primo ordine in ciascuno dei due reagenti è presente in grande eccesso, la legge cinetica assume la forma di una legge cinetica di ordine pseudoprimo rispetto all'altro reagente.

Molecolarità della reazione

Il numero di molecole che reagiscono in una reazione elementare si chiama molecolarità. La *molecolarità*, diversamente dall'ordine della reazione, è data dai *coefficienti stechiometrici della stadio elementare* della reazione che governa la velocità della reazione globale. Solo nel caso di una reazione elementare molecolarità e ordine sono necessariamente coincidenti. Invece per una reazione non elementare (a più stadi) è definibile solo l'ordine di reazione sperimentale, che non necessariamente implica uguale molecolarità.

Esempi

Tutte le reazioni bimolecolari sono del secondo ordine. Ma non vale l'inverso, in quanto molte reazioni del secondo ordine hanno meccanismo non bimolecolare.

Tutte le reazioni monomolecolari, come le isomerizzazioni o le decomposizioni, sono del primo ordine. Ma si hanno reazioni del primo ordine che non sono monomolecolari.

La teoria degli urti

Cerchiamo ora di spiegare quali sono i fattori che influenzano la velocità di una reazione chimica. Come sappiamo, gli atomi si legano attraverso le loro superfici esterne, attraverso le quali, bene o male, debbono entrare in contatto. *Perché si formi un legame tra i reagenti, e dunque perché avvenga una reazione, è necessario che i reagenti stessi si urtino.* La teoria degli urti è alla base del meccanismo ipotizzato a livello atomico per spiegare come avvengano le reazioni. Tenendo presente tale meccanismo cercheremo ora di elencare i vari fattori che influiscono sulla velocità delle reazioni.

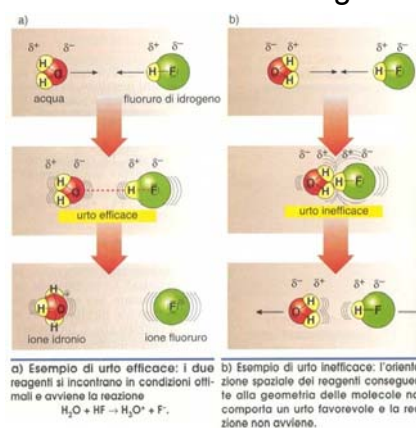
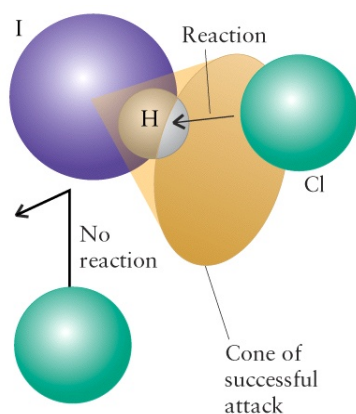
Fattori che influiscono sulla velocità delle reazioni

La concentrazione dei reagenti: in un autoscontro il numero degli urti aumenta all'aumentare del numero delle auto presenti in pista, così come in autostrada il rischio di incidenti è tanto maggiore quanto più intenso è il traffico. Allo stesso modo nel recipiente in cui avviene una reazione il numero degli urti tra le molecole dei reagenti cresce all'aumentare del numero di particelle presenti per unità di volume, cioè all'aumentare della concentrazione dei reagenti stessi.

Abbiamo infatti visto che di solito la velocità di reazione dipende dalla concentrazione dei reagenti e che man mano che la reazione procede la velocità di reazione diminuisce in quanto diminuiscono tali concentrazioni.

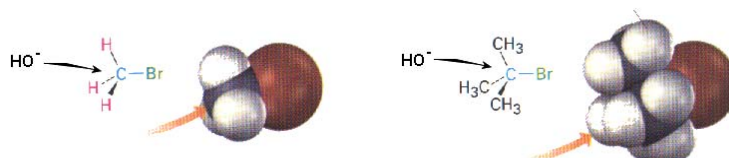
Possiamo quindi dire che *la velocità delle reazioni è di solito direttamente proporzionale alle concentrazioni molari dei reagenti.*

La geometria delle molecole dei reagenti: perché due sostanze reagiscano non basta che le loro molecole si urtino, ma è anche necessario che lo facciano nel modo giusto. Se ad esempio deve formarsi un legame covalente tra determinati atomi di due molecole, essendo quello covalente un legame direzionale, è necessario che l'urto coinvolga proprio quegli orbitali che fondendosi danno luogo al legame stesso. Solo gli urti di quest'ultimo tipo, che si dicono pertanto *urti efficaci*, daranno luogo al legame, e quindi alla reazione, mentre se le molecole si urtano nel modo sbagliato la reazione non ha luogo.



Per esemplificare questo concetto prendiamo in esame la reazione acido-base tra l'acqua e l'acido fluoridrico o quella tra l'acido iodidrico e l'anione cloruro. Come si può vedere dalla figura a seconda del modo in cui le molecole HI e Cl⁻ o H₂O e HF si incontrano, si può avere o no la formazione del prodotto della reazione.

Inoltre se una molecola ha i centri reattivi nascosti per motivi sterici, l'urto efficace avverrà con minore probabilità. Ad esempio si può vedere in figura che è molto più difficile per il gruppo OH⁻ incontrare il carbonio centrale del bromuro di *tert*-butile che quello del bromuro di metile in quanto esso è nascosto dai gruppi metilici. Nel caso del bromuro di metile invece l'incontro dei centri reattivi sarà molto più facile.



Anche la geometria delle molecole influisce quindi sulla velocità delle reazioni, in quanto il numero degli urti efficaci si riduce quanto più la molecola è complessa. Possiamo pertanto concludere che *la velocità delle reazioni diminuisce all'aumentare delle dimensioni e della complessità delle molecole che partecipano alla reazione.*

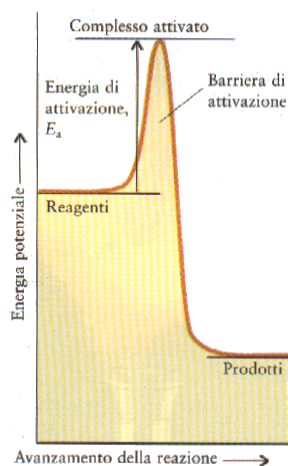
La suddivisione dei reagenti: tutti sappiamo che per avviare un fuoco dobbiamo utilizzare pezzi di legna piccoli, mentre per aggiungere i pezzi più grossi dobbiamo attendere che il fuoco abbia preso bene. Non tutti sanno viceversa che anche il ferro brucia, solo che per osservare tale combustione dobbiamo utilizzare filamenti di ferro molto sottili, tipo quelli utilizzati nella lana di ferro. Alla base di questi fenomeni sta il fatto che gli urti tra le molecole dei reagenti avvengono solo alla superficie di questi ultimi, per cui, nei corpi solidi, solo la superficie è realmente interessata dalla reazione. Se infatti togliamo dal fuoco un pezzo di legno, e lo spegniamo, possiamo osservare che la sua parte più interna non è stata bruciata. Tanto maggiore è dunque la superficie esposta alla reazione e tanto maggiore sarà la velocità di quest'ultima. Il metodo migliore per aumentare la superficie di reazione è proprio quello di suddividere i reagenti, ad esempio polverizzandoli, come si fa col carbone che deve essere bruciato nelle centrali elettriche.

Tuttavia anche un granello di sostanza è sempre formato da centinaia di migliaia o da milioni di atomi; se dunque riuscissimo a frammentare ulteriormente i reagenti fino a livello atomico o molecolare accelereremmo ulteriormente le reazioni. L'unico sistema per suddividere le sostanze fino a tale livello è quello, se possibile, di scioglierle in una soluzione. La solubilizzazione infatti è una trasformazione fisica, nella quale soluto e solvente si mescolano a livello delle loro particelle costituenti ed in effetti le reazioni in soluzione sono molto veloci. E' proprio questo il motivo per cui gli esseri viventi sono costituiti in abbondanza di acqua, che, come sappiamo, è un ottimo solvente. Viceversa volendo rallentare delle reazioni che normalmente avvengono in acqua è possibile disidratare le sostanze. Questo avviene ad esempio per la conservazione degli alimenti in polvere oppure sotto sale, in cui la parziale o totale disidratazione rallenta enormemente le reazioni di decomposizione. In conclusione possiamo dire che *la velocità delle reazioni aumenta all'aumentare della suddivisione dei reagenti.*

L'energia di attivazione: sappiamo bene che qualsiasi combustibile non brucia se non iniziamo il processo con un fiammifero, una scintilla o del calore. Questo è dovuto al fatto che nella fase iniziale della reazione dobbiamo rompere i legami tra gli atomi dei reagenti, in modo tale che possano poi legarsi in modo diverso per formare i prodotti: gli atomi isolati infatti sono molto più reattivi di quelli legati. Anche per far avvenire molte reazioni spontanee quindi è necessario fornire inizialmente dell'energia ai reagenti, sotto forma di una fiamma, una scintilla, di calore, o di altri tipi ancora.

Si definisce *energia di attivazione* di una reazione la quantità minima di energia che i reagenti debbono avere (o ricevere) perché la reazione possa avvenire. Se la reazione è poi esoergonica, ovvero produce energia, una volta iniziato il processo, l'energia che da esso si libera fornisce l'energia necessaria per attivare le successive reazioni tra le particelle. Ovviamente l'energia spesa all'inizio per avviare il processo è molto minore di quella che otteniamo dallo sviluppo successivo della reazione.

Possiamo anche dire che per passare dallo stato iniziale a quello finale, contraddistinto da un livello di stabilità maggiore, si deve superare un dosso energetico, corrispondente ad uno stadio di transizione nel quale gli atomi dei reagenti sono pressoché liberi da ogni legame: l'energia di attivazione è appunto quella richiesta per superare tale dosso.



Un tale processo può essere descritto con un grafico detto *profilo di reazione*.

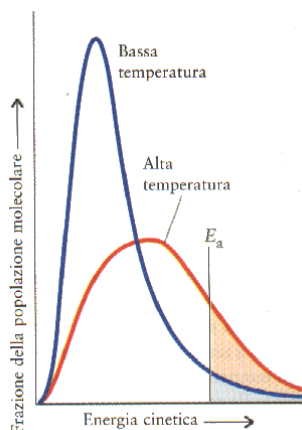
Avvicinandosi le une alle altre le molecole dei reagenti montano sulla barriera da sinistra: se hanno meno energia di E_a tornano al loro stato di partenza e si separano; se hanno invece energia uguale o maggiore di E_a formano un complesso attivato nel quale si sono praticamente rotti i legami presenti nei reagenti e si stanno formando i legami presenti nei prodotti, a questo punto rilasciano energia e

scivolano sul versante opposto formando i prodotti.

Se consideriamo la reazione $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$, essa procederà dopo in raggiungimento di uno stato di transizione costituito da 4 atomi di idrogeno e 2 di ossigeno privi di ogni legame. Se l'urto tra l'idrogeno e l'ossigeno non avviene con l'energia necessaria per arrivare a questo stadio la reazione non avrà luogo.

Il fatto che sia necessaria una certa energia perché una reazione avvenga è un fatto molto utile: infatti se non si dovesse superare tale energia tutte le reazioni spontanee avverrebbero liberamente, senza controllo alcuno; il legno brucerebbe mano a mano che si forma ed anche gli esseri viventi, essendo formati da materia combustibile, non potrebbero esistere. L'energia di attivazione fornisce dunque un meccanismo di controllo delle reazioni, una specie di interruttore che consente di stabilire se e quando farle avvenire.

La temperatura: come sappiamo, all'aumentare della temperatura di una sostanza aumenta l'energia cinetica delle sue particelle, aumenta quindi il numero degli urti che si verificano tra di esse ed aumenta anche l'energia con cui avviene ogni singolo urto. Del resto, ritornando all'esempio dell'autoscontro, aumentando la velocità delle macchine in



pista aumenta la frequenza e la violenza degli urti. Al crescere del numero e dell'energia degli urti cresce anche il numero degli urti efficaci e pertanto cresce anche la velocità delle reazioni.

La frazione delle molecole che si urtano con una energia cinetica uguale o maggiore dell' E_a è data dalla distribuzione di Maxwell delle velocità. Come si vede dalla figura pochissime sono le molecole che possiedono a temperatura ordinaria una energia cinetica superiore a quella della barriera; a temperatura superiore il numero delle molecole aumenta rapidamente.

Generalmente la velocità di reazione raddoppia per ogni aumento di 10°C della temperatura: da questa primitiva correlazione si nota che la relazione che lega la costante di velocità alla temperatura non è di tipo lineare. Di fatto la relazione empirica proposta da Arrhenius ha la forma:

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}$$

dove:

T = temperatura assoluta (in gradi K);

R = costante dei gas (8,29 J);

A = fattore di frequenza;

E_a = energia di attivazione

o alternativamente passando ai logaritmi

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R} \frac{1}{T}$$

Quest'ultima è l'equazione di una retta che ha per coefficiente angolare $-E_a/R$ e per intercetta $\ln A$.

I coefficienti A ed E_a , non sono ricavabili con metodi teorici e sono anch'essi legati alla variazione di temperatura; tuttavia, per escursioni termiche non molto ampie (verificabili sperimentalmente), si possono ritenere costanti. Questo fatto ci permette di scrivere due equazioni analoghe alla precedente: una con k_1 e T_1 , l'altra con k_2 e T_2 .

E' quindi possibile, misurata la costante k a due o più temperature, ricavare i parametri A ed E_a . Il parametro A è noto come fattore pre-esponenziale o fattore di frequenza ed ha le stesse dimensioni di k .

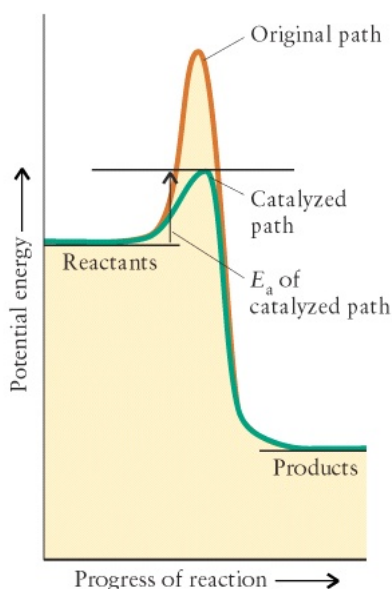
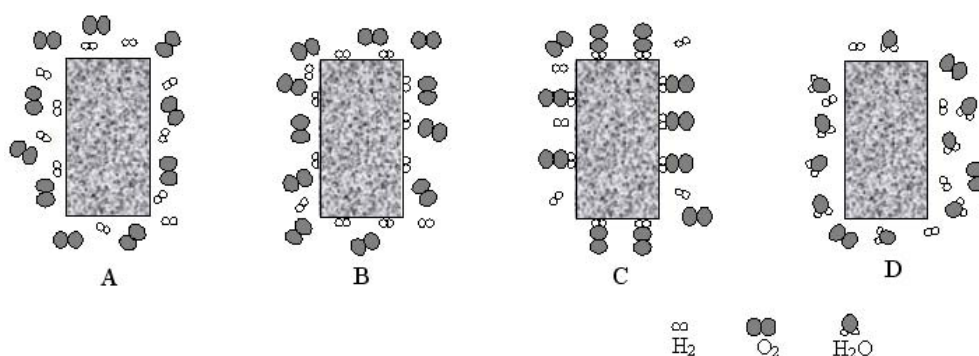
Possiamo quindi concludere che *la velocità delle reazioni aumenta all'aumentare delle temperatura* secondo l'equazione di Arrhenius.

I catalizzatori

Per accelerare una reazione chimica non sempre è possibile scaldare i reagenti, suddividerli oppure averli in elevate concentrazioni. Tuttavia se si riesce ad abbassare l'energia di attivazione, avvicinare tra loro i reagenti in modo che entrino in contatto le zone che effettivamente reagiscono, o promuovere in qualche modo la rottura di qualche

legame, la velocità della reazione aumenta ugualmente, senza che si realizzino le condizioni sopra indicate.

Consideriamo nuovamente la reazione tra ossigeno ed idrogeno, che, come abbiamo visto, necessita per svilupparsi di una certa energia uguale all'energia di attivazione. Se mettiamo in un recipiente molecole di H_2 e O_2 , fino a che non accendiamo un fiammifero queste rimangono insieme senza reagire per un tempo indefinito. Se però introduciamo nel recipiente una spugna di platino, la reazione comincia ad avvenire, a freddo, ed a una certa velocità, senza che il platino si consumi. Il platino infatti attira alla sua superficie le molecole di H_2 , per cui sulla superficie del platino avremo un'alta concentrazione di idrogeno. La rapidità con cui l'idrogeno si concentra gli fa inoltre aumentare la temperatura, come se si comprimesse; l'energia termica così sviluppata serve per rompere i legami all'interno della molecola, formando idrogeno atomico.



Le molecole di ossigeno che urtano contro la spugna vi trovano un'elevata concentrazione di atomi di idrogeno, con cui reagiscono per formare molecole di acqua. In tale trasformazione il platino non viene consumato, in quanto di fatto non partecipa alla reazione stessa.

Questo è un esempio di *catalisi*, in cui il platino svolge il ruolo di *catalizzatore*, cioè di *sostanza che accelera una reazione chimica senza parteciparvi e quindi senza essere consumato*. In presenza di un catalizzatore una reazione avviene dunque ad una temperatura più bassa e più velocemente, per cui tali sostanze hanno un larghissimo impiego. Esistono catalizzatori che catalizzano diverse reazioni ed altri che sono invece specifici per una sola reazione; viceversa vi sono reazioni che possono essere catalizzate da diversi catalizzatori ed altre che invece ne

richiedono uno specifico.

Di particolare importanza per gli esseri viventi sono gli **enzimi**, i catalizzatori biologici.

Il catalizzatore è quindi una sostanza che modifica la velocità di una reazione chimica, accelerandola oppure ritardandola. I catalizzatori di accelerazione sono utilizzati nei processi di sintesi dell'industria chimica, i catalizzatori di ritardo, od inibitori, sono utilizzati nei processi biochimici naturali.

Il catalizzatore non altera le condizioni termodinamiche che determinano l'equilibrio chimico, determinate dall'energia libera standard di reazione ΔG° , ma solo la costante di velocità della reazione k determinata dall'energia libera di attivazione ΔG^\ddagger .

Il catalizzatore agisce anche in concentrazioni minime relativamente alle concentrazioni delle sostanze reagenti.

Il catalizzatore non si consuma nella reazione stechiometrica globale, e quindi resta inalterato alla fine del processo, a meno che non venga trasformato da altre reazioni collaterali.

Il catalizzatore può essere presente nella fase della miscela di reazione, oppure in una fase distinta: nel primo caso si parla di catalisi *omogenea*, nel secondo di catalisi *eterogenea*. La reazione catalitica si svolge in quest'ultimo caso all'interfaccia tra le due fasi.

Catalisi enzimatica

I catalizzatori delle reazioni biochimiche che avvengono nelle cellule degli organismi viventi sono gli *enzimi*. Questi composti sono in genere macromolecole proteiche di massa molecolare variabile da 10^4 a 10^6 g mol⁻¹. La loro azione è basata sulla loro capacità di complessare la molecola reagente e di mantenerla in un orientamento tale che possa facilmente reagire. Il prodotto di reazione non resta legato all'enzima che è quindi pronto per complessare altre molecole di reagente. Essi sono in genere molto specifici, nel senso che catalizzano una reazione soltanto.

