

CINETICA CHIMICA

- La Termodinamica (**Capitolo 6**) definisce le condizioni necessarie affinché una trasformazione fisica o chimica sia spontanea. Essa, tuttavia, non fornisce criteri per stabilire in quanto *tempo* la trasformazione possa avere luogo, ovvero *non è in grado di prevedere la velocità del processo di trasformazione*. Tali questioni sono oggetto della Cinetica Chimica.

- Si consideri, ad esempio, la seguente reazione:



Una miscela di idrogeno e ossigeno, posta in un recipiente inerte, rimane inalterata nel tempo senza che si formi acqua, a meno che non si immette nella miscela un frammento di platino o si introduce una opportuna forma di energia (termica, fotochimica, etc.)

- La *Cinetica Chimica* riguarda lo studio dei fattori che determinano la velocità delle reazioni chimiche ed il loro meccanismo.

VELOCITA' DI REAZIONE

La *velocità media* della generica reazione $\text{A} \rightarrow \text{B}$ viene definita come la diminuzione (aumento) della concentrazione di un reagente (prodotto) nell'intervallo di tempo Δt :

$$v = - \frac{\Delta[\text{A}]}{\Delta t} = \frac{\Delta[\text{B}]}{\Delta t}$$

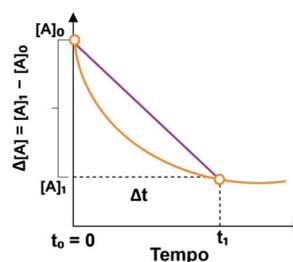
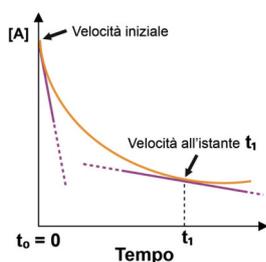
Quindi, la velocità di reazione v ha le dimensioni di una concentrazione (ad esempio, mol L^{-1}) diviso un tempo (ad esempio, secondi).

CINETICA CHIMICA



- La velocità media di un processo, tuttavia, non necessariamente coincide con la sua velocità in ogni istante di tempo (*velocità istantanea*).

- La velocità di un processo cambia nel tempo e generalmente, diminuisce progressivamente fino ad annullarsi quando il processo stesso si è completato o ha raggiunto l'equilibrio.



- La velocità istantanea di un processo si ricava sperimentalmente dalla misura dell'andamento nel tempo della concentrazione del reagente A: la velocità istantanea si ottiene, per ogni istante di tempo, misurando la tangente alla curva in quel punto.

EQUAZIONE CINETICA E ORDINE DI REAZIONE

Data una generica *reazione omogenea* del tipo: $\alpha A + \beta B + \gamma C \rightarrow \text{Prodotti}$
ogni reagente può in via di principio influenzarne la velocità, quindi l'*equazione cinetica* è:

$$v = k[A]^a[B]^b[C]^c \dots$$

in cui [A], [B], [C], ... sono le concentrazioni dei reagenti e k è la *costante di velocità* (o *costante cinetica* o *coefficiente di velocità*), che si identifica con la velocità della reazione quando la concentrazione di ogni specie coinvolta è unitaria (1 M).

Gli esponenti a, b, c, \dots rappresentano numeri piccoli interi (0, 1, 2, etc.) o frazionari (1/2, 1/3, 3/2, etc.), positivi o negativi, e sono chiamati *ordini relativi* (o *parziali*); la loro somma $a + b + c + \dots$ fornisce l'*ordine globale* (o, semplicemente, *ordine*) della reazione.

IMPORTANTE: In generale $a \neq \alpha, b \neq \beta, c \neq \gamma$, etc, quindi *gli ordini parziali devono pertanto essere determinati sperimentalmente caso per caso misurando come cambia la velocità della reazione al variare delle concentrazioni delle specie chimiche coinvolte.*

Vale il segno di uguaglianza soltanto nel caso di *reazioni elementari* (un unico atto reattivo che trasforma direttamente i reagenti nei prodotti) ma, in generale, una reazione chimica consiste in una *sequenza di reazioni (o stadi) elementari*, che nell'insieme costituiscono il cosiddetto *meccanismo di reazione* e la *velocità della reazione globale* è determinata dalla velocità dello stadio più lento (*rate-determining step; rds*).

ORDINE DI REAZIONE: METODOLOGIE SPERIMENTALI

Metodo dell'isolamento

Si basa sulla scelta di un reagente la cui concentrazione è posta in largo difetto rispetto a quella degli altri reagenti.

Si consideri una reazione alla quale partecipano due reagenti A e B per i quali vale la seguente legge di velocità:

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

Se $[B] \gg [A]$ si può ritenere che [B] non vari significativamente nel tempo e quindi che la velocità di reazione dipenda essenzialmente solo da [A]:

$$v = k[A]^a[B]_{\text{cost}}^b = k_{\text{app}}[A]^a$$

in cui la quantità $k_{\text{app}} = k[B]_{\text{cost}}^b$ è la *costante di velocità apparente* della reazione.

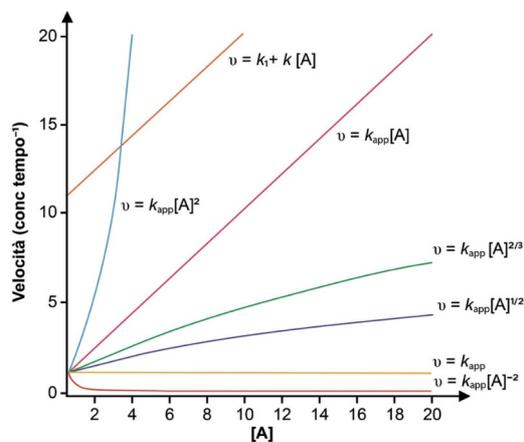
Si può determinare l'ordine parziale a misurando le velocità di reazione v_1 e v_2 a due diverse concentrazioni di A (rispettivamente $[A]_1$ e $[A]_2$):

$$\frac{v_1}{v_2} = \left\{ \frac{[A]_1}{[A]_2} \right\}^a \quad \text{e passando ai logaritmi} \quad a = \frac{\ln\left(\frac{v_1}{v_2}\right)}{\ln\left(\frac{[A]_1}{[A]_2}\right)}$$

N.B. La stessa procedura si applica per definire l'ordine parziale b se ci si pone nella condizione $[A] \gg [B]$

ORDINE DI REAZIONE: METODOLOGIE SPERIMENTALI

Metodo dell'isolamento



Alcuni possibili andamenti della velocità di reazione usando il metodo dell'isolamento in cui tutti i reagenti sono in forte eccesso rispetto al componente A.

ORDINE DI REAZIONE: METODOLOGIE SPERIMENTALI

Metodo delle velocità iniziali

Si consideri ancora il caso di una reazione alla quale partecipino due reagenti A e B alle concentrazioni iniziali $[A]_0$ e $[B]_0$.

Si determina la velocità all'inizio della reazione dalla misura della variazione di concentrazione in un *breve intervallo di tempo*

$$v_{iniz} = -\Delta[A]/\Delta t$$

Dato che la concentrazione in questo piccolo intervallo di tempo varia di poco si può considerare approssimativamente uguale a quella iniziale e dunque la legge di velocità diventa:

$$v_{iniz} = k[A]_0^a [B]_0^b$$

Ripetendo l'esperimento ad una diversa concentrazione iniziale $[A]_0'$ e *mantenendo invariata la concentrazione iniziale di B* si ha:

$$v'_{iniz} = k[A]_0'^a [B]_0^b$$

Dal rapporto tra le due misure si ottiene: $\frac{v_{iniz}}{v'_{iniz}} = \left\{ \frac{[A]_0}{[A]_0'} \right\}^a$ da cui $a = \frac{\ln\left(\frac{v_{iniz}}{v'_{iniz}}\right)}{\ln\left(\frac{[A]_0}{[A]_0'}\right)}$

N.B. La stessa procedura si applica per definire l'ordine parziale b

ORDINE DI REAZIONE: METODOLOGIE SPERIMENTALI

Integrazione dell'equazione cinetica: cinetiche di ordine zero

Se la velocità di una reazione *non dipende dalla concentrazione dei reagenti* si ha un'equazione cinetica di ordine zero.

Per il caso semplice della reazione $A \rightarrow B$, allorché la velocità non dipenda dalla concentrazione del reagente A, si può scrivere l'equazione:

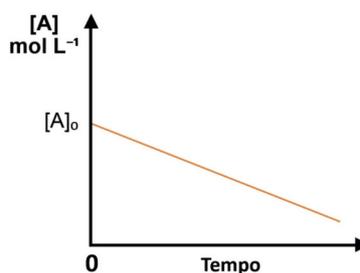
$$-\frac{d[A]}{dt} = k$$

che integrata fra l'istante iniziale ($t = 0$) ed il generico tempo t fornisce: $[A] = [A]_0 - kt$

in cui $[A]_0$ è la concentrazione iniziale di A ($t = 0$), $[A]$ è la concentrazione di A al generico tempo t , e k è espressa in $\text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1}$.

- L'equazione indica che la concentrazione di A diminuisce nel tempo in modo lineare.

- Il coefficiente angolare della retta fornisce direttamente il valore della costante k .



ORDINE DI REAZIONE: METODOLOGIE SPERIMENTALI

Integrazione dell'equazione cinetica: cinetiche di ordine zero

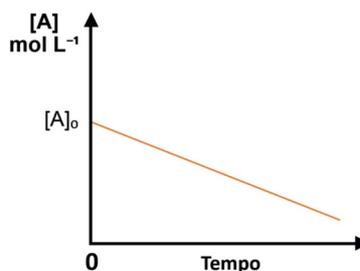
$$[A] = [A]_0 - kt$$

Si definisce *tempo di dimezzamento* (o *emivita*) $t_{1/2}$ il tempo necessario affinché la concentrazione del reagente A diventi la metà di quella iniziale ($[A]_0$).

Nel caso di una reazione di ordine zero, il tempo $t = t_{1/2}$ si calcola tramite l'equazione integrata in cui si pone $[A] = [A]_0/2$:

$$\frac{[A]_0}{2} = [A]_0 - kt_{1/2} \quad \text{da cui} \quad t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2k}$$

Si noti come, *per una cinetica di ordine zero*, il tempo di dimezzamento dipende dalla concentrazione iniziale del reagente



ORDINE DI REAZIONE: METODOLOGIE SPERIMENTALI

Integrazione dell'equazione cinetica: cinetiche del primo ordine

Se la velocità della reazione *dipende linearmente dalla concentrazione di uno solo dei reagenti* si ha un'equazione cinetica di primo ordine:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A] \quad \text{separando le variabili} \quad \frac{d[A]}{[A]} = -k dt$$

e integrando fra 0 e t si ottiene: $\ln \frac{[A]}{[A]_0} = -kt$ ovvero $[A] = [A]_0 e^{-kt}$

Riportando $\ln[A]$ in funzione del tempo t, si ottiene una retta la cui intercetta è pari a $\ln[A]_0$ e la cui pendenza è pari a $-k$ (N.B. le dimensioni di k sono t^{-1}).

N.B. Se la reazione in esame è $A \rightarrow B$ e la concentrazione iniziale di B è nulla, si può scrivere: $[A] + [B] = [A]_0$ per cui si ricava:

$$[B] = [A]_0 - [A] = [A]_0 (1 - e^{-kt})$$

ORDINE DI REAZIONE: METODOLOGIE SPERIMENTALI

Integrazione dell'equazione cinetica: cinetiche del primo ordine

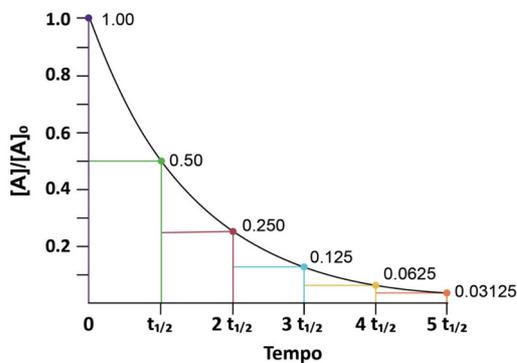
Per una reazione del primo ordine, $t_{1/2}$ si calcola dalla $[A] = [A]_0 e^{-kt}$ ponendo $[A] = [A]_0/2$:

$$kt_{1/2} = -\ln \frac{1}{2} \frac{[A]_0}{[A]_0} = \ln 2$$

da cui

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0.693}{k}$$

Per una reazione del primo ordine, quindi, il tempo di dimezzamento è inversamente proporzionale alla costante cinetica e non dipende dalla concentrazione del reagente.



ORDINE DI REAZIONE: METODOLOGIE SPERIMENTALI

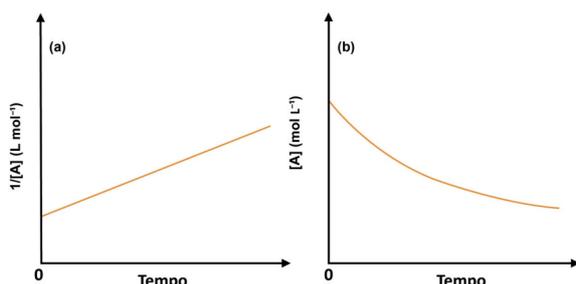
Integrazione dell'equazione cinetica: cinetiche del secondo ordine

Se la velocità della reazione dipende dalla collisione reattiva fra due molecole A, la cinetica segue una legge del secondo ordine:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]^2 \quad \text{separando le variabili} \quad \frac{d[A]}{[A]^2} = -k dt$$

e integrando fra 0 e t si ottiene $\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = kt$ ovvero $\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + kt$

N.B. Le dimensioni di k sono $L \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$



Anche in questo caso il tempo di dimezzamento $t_{1/2}$ si calcola ponendo $[A] = [A]_0/2$:

$$kt_{1/2} = \frac{1}{\frac{1}{2}[A]_0} - \frac{1}{[A]_0} = \frac{1}{[A]_0}$$

da cui $t_{1/2} = \frac{1}{k[A]_0}$

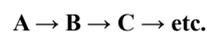
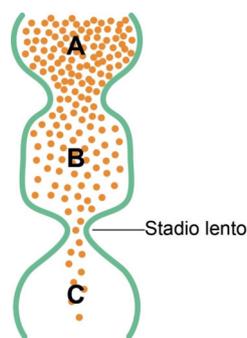
N.B. Analogamente alla reazione di ordine zero, per una reazione del secondo ordine (e per ogni altro ordine superiore), $t_{1/2}$ dipende dalla concentrazione iniziale del reagente A.

MOLECOLARITA' DELLA REAZIONE

- Il numero di specie coinvolte in un determinato stadio (o processo elementare) di una reazione definisce la molecolarità di quello stadio.

- In cinetica, l'ordine di reazione e la molecolarità non necessariamente coincidono perché mentre l'ordine cinetico è ricavato dalle evidenze sperimentali riguardanti l'intera trasformazione dei reagenti in prodotti, la molecolarità si riferisce al singolo evento reattivo.

- Particolarmente rilevante dal punto di vista pratico è la molecolarità dello stadio più lento dell'intero processo, quello che determina la velocità di reazione.

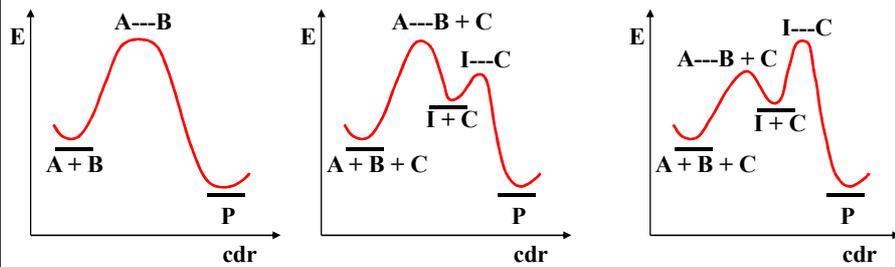


- Solo nel caso di una reazione elementare, nella quale una o più specie chimiche reagiscono direttamente per formare i prodotti attraverso un singolo evento reattivo, molecolarità e ordine di reazione sono necessariamente coincidenti.

- Per una reazione complessa (cioè, a più stadi) l'ordine cinetico sperimentale non coincide necessariamente con la molecolarità, che resta un concetto puramente teorico per la descrizione del meccanismo di una reazione.

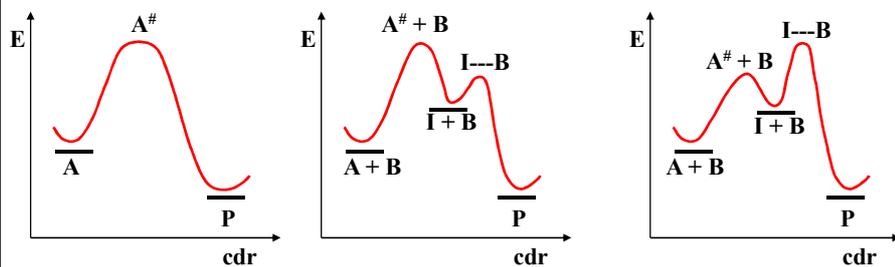
MOLECOLARITA' DELLA REAZIONE

Tutte le *reazioni bimolecolari* sono del secondo ordine, ma non vale l'inverso
(molte reazioni del secondo ordine non hanno un *meccanismo bimolecolare*)



MOLECOLARITA' DELLA REAZIONE

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



N.B. Molecolarità pari o superiori a tre sono estremamente rare in quanto richiedono la contemporanea partecipazione ad un singolo evento reattivo di tre o più unità diverse; ciò è talmente improbabile da rendere la velocità di queste reazioni praticamente nulla.

COSTANTI DI VELOCITÀ E COSTANTE DI EQUILIBRIO

Consideriamo reazioni reversibili $R \rightleftharpoons P$ per le quali reagenti **R** e prodotti **P** raggiungono una condizione di equilibrio dinamico, in cui la velocità di conversione di **R** in **P** uguaglia la velocità di conversione di **P** in **R** (principio della reversibilità microscopica).

Si consideri per semplicità la reazione di isomerizzazione di A in B caratterizzata dalla costante cinetica k e la sua reazione opposta caratterizzata dalla costante cinetica k' :



Come sappiamo, se entrambe le reazioni sono elementari (singolo stadio), si avrà: $v = k[A]$ (reazione diretta $A \rightarrow B$) e $v' = k'[B]$ (reazione inversa $A \leftarrow B$).

Una volta raggiunto l'equilibrio, la concentrazione di reagenti e prodotti non cambia più nel tempo ($d[A]/dt = -d[B]/dt = 0$ in quanto $v = v'$, ovvero $k[A]_{eq} = k'[B]_{eq}$).

In queste condizioni, il rapporto fra le costanti di velocità è uguale alla costante di equilibrio:

$$\frac{k}{k'} = \frac{[B]_{eq}}{[A]_{eq}} = K_{eq}$$

Quindi, nota K_{eq} (dalle concentrazioni di equilibrio) e misurando k (oppure k') si può ricavare k' (oppure k).

COSTANTI DI VELOCITÀ E COSTANTE DI EQUILIBRIO

Una relazione tra le costanti cinetiche e la costante di equilibrio può essere ottenuta anche per reazioni del tipo: $A + B \rightleftharpoons C$.

Se la cinetica segue l'ordine dettato dai coefficienti stechiometrici (reazioni elementari):

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A][B] - k'[C]$$

una volta raggiunto l'equilibrio ($-\frac{d[A]}{dt} = 0$): $k[A]_{eq}[B]_{eq} = k'[C]_{eq}$

per cui:
$$\frac{k}{k'} = \frac{[C]_{eq}}{[A]_{eq}[B]_{eq}} = K_{eq}$$

N.B. Attenzione alle reazioni complesse in cui gli ordini di reazione *non* coincidono con i coefficienti stechiometrici. Ad esempio, per generica una reazione $A + B \rightleftharpoons C$, la cui velocità risulti espressa dalla seguente equazione cinetica:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]^2[B] - k'[C]$$

all'equilibrio ($-\frac{d[A]}{dt} = 0$): $k[A]_{eq}^2[B]_{eq} = k'[C]_{eq}$

per cui: $\frac{k}{k'} [A]_{eq} = \frac{[C]_{eq}}{[A]_{eq}[B]_{eq}} = K_{eq}$ quindi: $\frac{k}{k'} \neq K_{eq}$

EFFETTO DELLA TEMPERATURA SULLA COSTANTE CINETICA

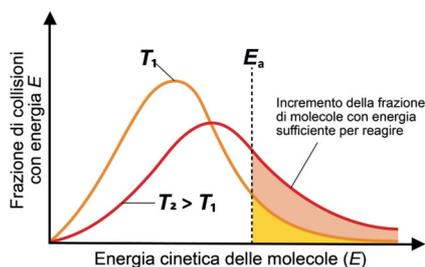
- In genere, la velocità di una reazione aumenta all'aumentare della temperatura (approssimativamente raddoppia per ogni aumento di temperatura di dieci gradi).

- L'effetto trova una giustificazione nel fatto che l'aumento della temperatura fa aumentare l'energia cinetica delle molecole dei reagenti (e dei prodotti) e quindi la probabilità e l'energia degli urti tra le molecole stesse.

- È intuibile che le molecole per reagire debbano urtarsi e che, se l'energia coinvolta nell'urto è sufficiente, si verifichi la rottura di alcuni legami chimici dei reagenti e la concomitante formazione dei prodotti della reazione.

Ricordiamo la distribuzione dell'energia cinetica delle molecole di un gas ideale e, per estensione, di un gas reale o di un liquido.

Quando la temperatura cresce, l'energia media delle molecole aumenta, così come aumenta anche la frazione di molecole che hanno energie maggiori di un valore di soglia.



EFFETTO DELLA TEMPERATURA SULLA COSTANTE CINETICA

Interpretazione di *S. Arrhenius (1889)*:

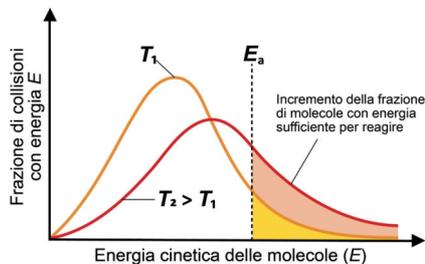
- il numero di collisioni fra le molecole dei reagenti in un campione macroscopico è estremamente elevato
- solo una piccola frazione di urti permette alle molecole di scambiarsi una quantità di energia maggiore di un certo valore di soglia E_a detta *energia di attivazione*

Secondo la teoria di Arrhenius, la costante di velocità k dipende in modo esponenziale dal valore dell'energia di attivazione E_a della reazione e dalla temperatura T :

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

in cui il *termine preesponenziale* (o *fattore di frequenza*) A è una costante che dipende dal tipo di reazione (non tutti gli urti sono *efficaci*), T è la temperatura in Kelvin e R è la costante universale dei gas.

Quindi E_a e A sono caratteristiche peculiari di ogni reazione chimica.



EFFETTO DELLA TEMPERATURA SULLA COSTANTE CINETICA

Equazione di Arrhenius

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

Riformulando in termini logaritmici:

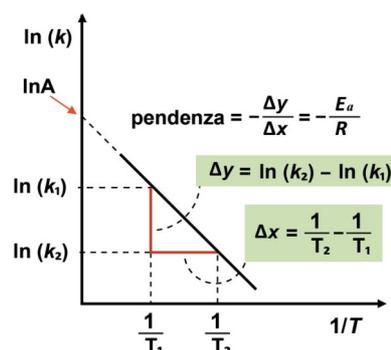
$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R} \frac{1}{T}$$

che è l'equazione di una retta (in funzione di $1/T$) avente *coefficiente angolare* $-E_a/R$ e *intercetta* $\ln A$.

Pertanto, misurando la costante cinetica k a diverse temperature T è possibile costruire sperimentalmente la retta e ricavare quindi i parametri A ed E_a , caratteristici della reazione.

L'equazione di Arrhenius può anche essere utilizzata per calcolare la costante di velocità ad una data temperatura, conoscendo la costante ad un'altra temperatura di riferimento e l'energia di attivazione E_a .

$$k = k_{rif} e^{-\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{rif}} \right)}$$



TEORIA DEL COMPLESSO ATTIVATO

Equazione di Arrhenius

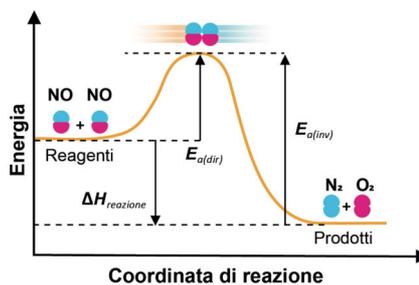
$$k = Ae^{\frac{E_a}{RT}}$$

Per illustrare il ruolo dell'energia di attivazione E_a , consideriamo la reazione elementare:



Il diagramma rappresenta l'energia del sistema durante la reazione descritta lungo la *coordinata di reazione* (descrive il percorso di minima energia che i reagenti devono seguire per trasformarsi nei prodotti).

L'urto reattivo tra due molecole di NO prevede la formazione *transiente* di una specie (*il complesso attivato*) in cui i due legami N-O si stanno rompendo mentre si stanno formando i legami N-N e O-O dei prodotti.



N.B. Il *complesso attivato* possiede un tempo medio di vita molto breve (stimato pari a quello di una singola vibrazione molecolare (circa 10^{-13} s)).

TEORIA DEL COMPLESSO ATTIVATO

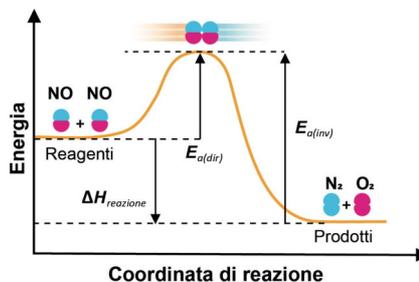
Equazione di Arrhenius

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



Dunque il *complesso attivato* rappresenta una specie instabile (*transiente*) la cui struttura è intermedia tra quella dei reagenti e quella dei prodotti e *definisce la molecolarità della reazione*.

Es. Nel caso in questione il numero di specie che partecipano al complesso attivato è due (i due NO), quindi il processo è bimolecolare.



Questa ipotesi ha permesso a Eyring (1939) di formulare la *teoria delle velocità assolute di reazione* (detta anche *teoria dello stato di transizione* o *teoria del complesso attivato*), con la quale, sulla base di considerazioni termodinamiche, ha meglio definito il significato fisico del termine preesponenziale **A** e dell'energia di attivazione E_a di Arrhenius.

TEORIA DEL COMPLESSO ATTIVATO

Equazione di Arrhenius

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

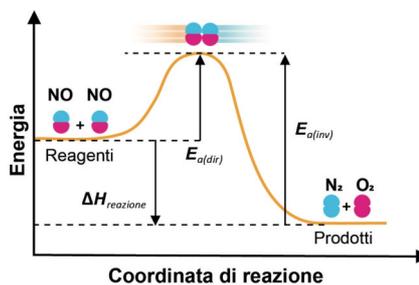


Secondo la *teoria del complesso attivato*, l'energia di collisione fra i reagenti si trasforma in energia interna che modifica la struttura delle molecole coinvolte, con l'indebolimento di certi legami e la formazione di altri nuovi legami.

Il massimo di energia sulla curva corrisponde allo *stato di transizione*.

La *struttura transiente corrispondente* si chiama *complesso attivato* o *struttura di transizione*.

Quando il complesso attivato riesce a superare lo stato di transizione la sua energia diminuisce ed esso si converte gradualmente nei prodotti di reazione.



TEORIA DEL COMPLESSO ATTIVATO

La teoria del complesso attivato si fonda sulle seguenti assunzioni:

1) Il complesso attivato è una specie chimica diversa da un *intermedio di reazione*: l'intermedio corrisponde, infatti, ad un *minimo* relativo di energia ed è quindi un composto chimico relativamente stabile, mentre il complesso attivato corrisponde ad un *massimo* di energia. In generale il complesso attivato si indica con l'apice ‡; ad esempio, una reazione elementare bimolecolare si schematizza nel modo seguente:



2) Il complesso attivato si considera in equilibrio con i reagenti ($A + B \rightleftharpoons AB^\ddagger$) e quindi si può definire una corrispondente *costante di (pseudo)equilibrio* K^\ddagger :

$$K^\ddagger = \frac{[AB^\ddagger]}{[A][B]}$$

3) La velocità della reazione: $A + B \rightarrow \text{Prodotti}$

è data dal numero di complessi attivati che superano lo stato di transizione per “decomporsi” nei prodotti di reazione.

Essa può quindi essere espressa dal prodotto della concentrazione del complesso attivato $[AB^\ddagger]$ per la *frequenza* n di passaggio attraverso lo *stato di transizione*:

$$v = n[AB^\ddagger]$$

TEORIA DEL COMPLESSO ATTIVATO

Combinando le relazioni $K^\ddagger = \frac{[AB^\ddagger]}{[A][B]}$ e $v = n[AB^\ddagger]$

si ottiene $v = n K^\ddagger [A][B]$

N.B. I parametri n e K^\ddagger non sono misurabili sperimentalmente, ma solo valutabili sulla base di considerazioni teoriche (che vedremo successivamente).

Ricordando che la *reazione elementare* $A + B \rightarrow \text{Prodotti}$

è un processo del *secondo ordine* che segue la legge cinetica $v = k [A][B]$

Uguagliando con la precedente $v = n K^\ddagger [A][B] = k [A][B]$

concludiamo che $k = n K^\ddagger$

N.B. La *termodinamica statistica* permette di ricavare

$$k = n K^\ddagger = \frac{k_B T}{h} K^\ddagger$$

dove k_B è la costante di Boltzmann, h è la costante di Planck e T è la temperatura assoluta.

TEORIA DEL COMPLESSO ATTIVATO

$$k = n K^\ddagger = \frac{k_B T}{h} K^\ddagger$$

Considerando la relazione termodinamica per lo pseudo-equilibrio fra il complesso attivato e i reagenti $\Delta G^\ddagger = -RT \ln K^\ddagger$ ovvero $K^\ddagger = e^{-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}}$

dove ΔG^\ddagger è la differenza di energia libera fra il complesso attivato e reagenti.

Introducendo questa relazione nell'espressione di k si ottiene $k = \frac{k_B T}{h} e^{-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}}$

Ricordando che, per definizione, l'energia libera è la somma di un contributo entalpico e di uno entropico, l'equazione può essere riscritta nella forma proposta da Eyring:

$$k = \frac{k_B T}{h} e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{RT}} e^{-\frac{\Delta H^\ddagger}{RT}}$$

nella quale le grandezze ΔG^\ddagger , ΔH^\ddagger e ΔS^\ddagger vengono denominate rispettivamente energia libera, entalpia ed entropia di *attivazione*.

TEORIA DEL COMPLESSO ATTIVATO

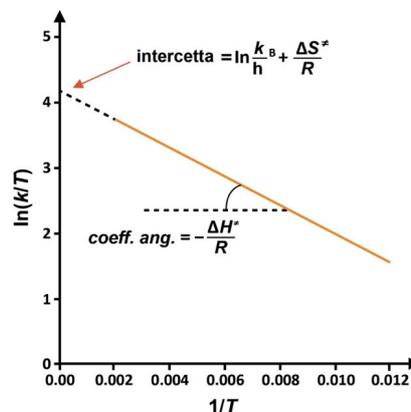
$$k = \frac{k_B T}{h} e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{RT}} e^{-\frac{\Delta H^\ddagger}{RT}}$$

L'equazione di Eyring può essere scritta in forma logaritmica: $\ln k = \ln \frac{k_B T}{h} - \frac{\Delta H^\ddagger}{RT} + \frac{\Delta S^\ddagger}{R}$

da cui $\ln \frac{k}{T} = -\frac{\Delta H^\ddagger}{RT} + \ln \frac{k_B}{h} + \frac{\Delta S^\ddagger}{R}$

La dipendenza di $\ln(k/T)$ vs. $1/T$ è descritta da una retta avente *intercetta* pari a $\ln(k_B/h) + \Delta S^\ddagger/R$ e *coefficiente angolare* pari a $-(\Delta H^\ddagger/R)$

Da tale correlazione è quindi possibile determinare i *parametri di attivazione* ΔH^\ddagger , ΔS^\ddagger , e ΔG^\ddagger della reazione ad una data temperatura.



ARRHENIUS vs EYRING

$$k = A e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

$$k = \frac{k_B T}{h} e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{R}} e^{-\frac{\Delta H^\ddagger}{RT}}$$

Confrontando le due equazioni si evidenzia che: all'entalpia ΔH^\ddagger corrisponde l'energia di attivazione E_a e al termine $\frac{k_B T}{h} e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{R}}$ corrisponde il fattore preesponenziale A

CATALISI

- La *catalisi* è un processo in cui una specie **C**, chiamata *catalizzatore*, partecipa ad una reazione chimica così da aumentarne la velocità.

- Il catalizzatore tipicamente agisce formando con i reagenti (**R**) un *intermedio di reazione*, che successivamente evolve nella formazione dei prodotti (**P**) con l'effetto complessivo di *facilitare energeticamente* il processo



- Dopo la sua azione, il catalizzatore è rigenerato come tale nella miscela di reazione e può quindi essere riutilizzato per favorire altri eventi reattivi.

- Un catalizzatore ideale potrebbe pertanto, in via di principio, lavorare all'infinito; nella pratica, l'attività di un qualunque catalizzatore si arresta dopo un numero più o meno elevato di cicli reattivi.

CATALISI



La catalisi si distingue in:

- *omogenea*, quando il catalizzatore si trova nello stesso stato fisico dei reagenti, ad esempio in fase gassosa o in una singola fase liquida.

Il caso più importante di catalisi omogenea in fase liquida è quello dovuto alla presenza di acidi o di basi

- *eterogenea*, quando il catalizzatore si trova in uno stato fisico diverso da quello dei reagenti, ad esempio i metalli palladio o rodio utilizzati nelle marmitte catalitiche per depurare i gas di scarico delle automobili

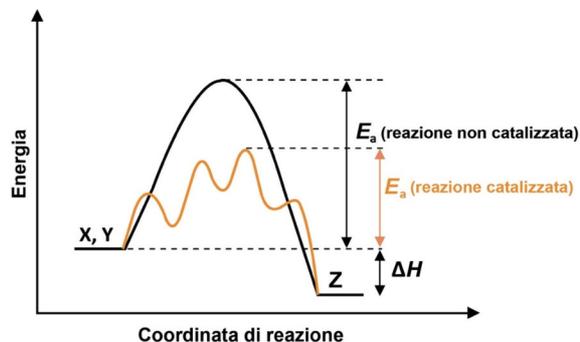
- *enzimatica*, che in genere riguarda macromolecole proteiche di massa molecolare variabile da 10^4 a 10^6 g mol⁻¹ che sono in grado di interagire con alcune biomolecole e di mantenerle in una *conformazione* tale che possa facilmente reagire

N.B. In ogni caso, modificando il *profilo energetico della reazione*, la catalisi interviene sulla *velocità* del processo aumentando il valore della *costante cinetica* della reazione (abbassando il valore della sua energia di attivazione E_a).

CATALISI



Il catalizzatore tipicamente agisce aumentando il numero di stadi elementari coinvolti nel meccanismo di una reazione, ma facendo sì che la barriera energetica associata allo stadio più lento sia comunque *più bassa* di quella della reazione non catalizzata.



La catalisi, pertanto, influenza la *cinetica* del processo, ma *non la sua termodinamica*. l'azione del catalizzatore, infatti, modifica gli stadi intermedi di una reazione, ma non quelli iniziale e finale.

Ciò significa che la catalisi non influisce in alcun modo sulla possibilità che una reazione avvenga o meno sul piano termodinamico.

CATALISI



- In taluni casi, l'aggiunta di una sostanza alla miscela di reazione produce una *diminuzione della sua velocità di reazione*.
- In questo caso, quel componente si dice *inibitore* della reazione ed il suo effetto si può considerare (impropriamente) come una *catalisi negativa*.

In effetti *la catalisi e l'inibizione sono processi del tutto diversi fra loro*; il catalizzatore interviene aumentando il valore della *costante cinetica* (abbassa E_a), mentre l'inibitore si combina con il catalizzatore (se presente), oppure con una o più specie reagenti (compresi eventuali intermedi della reazione), cosicché *diminuisce la concentrazione di queste specie*, con l'effetto ultimo di rallentare, o persino interrompere del tutto, la reazione.

Va inoltre sottolineata una differenza importante per cui tipicamente un catalizzatore può essere efficace anche se presente in tracce, mentre un inibitore di norma agisce in quantità stechiometrica rispetto alle specie cineticamente rilevanti.