CAPITOLO

2

La velocità delle reazioni

Che una reazione possa avvenire lo decide l'energia; quando avverrà lo decide la strada che deve percorrere.

OBIETTIVI

1. Definire e calcolare la velocità media di una reazione e leggere la velocità istantanea come pendenza della tangente.
2. Spiegare come concentrazione, superficie, temperatura, natura dei reagenti e catalizzatori influenzano la velocità.
3. Ricavare gli ordini e la legge cinetica con il metodo delle velocità iniziali; usare i tempi di dimezzamento delle reazioni del primo ordine.
4. Interpretare la velocità con la teoria degli urti, l'energia di attivazione e il profilo energetico; usare l'equazione di Arrhenius.
5. Riconoscere stadi elementari, intermedi e stadio cineticamente determinante in un meccanismo di reazione.
6. Descrivere come agiscono i catalizzatori, omogenei, eterogenei ed enzimatici, e alcune loro applicazioni.

INDICE DEL CAPITOLO

2.1 Che cosa significa «velocità» di una reazione 2
2.2 I fattori che influenzano la velocità 4
2.3 La legge cinetica 6
2.4 Perché le reazioni avvengono: urti ed energia di attivazione 10
2.5 I meccanismi di reazione 14
2.6 I catalizzatori 16

Scienze naturali 4 · Parte I · L'energia, la velocità e l'equilibrio delle reazioni · versione 1.0
Capitolo 2: La velocità delle reazioni · pagine 49–74 del volume completo · estratto per lo studio

Un diamante è un pezzo di carbonio che, secondo i conti del capitolo 1, dovrebbe trasformarsi spontaneamente in grafite: per la reazione C(diamante) → C(grafite) $\Delta G°$ è negativo. Eppure i diamanti delle collezioni dei musei sono lì da secoli, intatti. Al contrario, un fiammifero si accende in un istante, il latte lasciato fuori dal frigorifero inacidisce in poche ore e il ferro di un cancello arrugginisce in qualche anno. La termodinamica dice *se* una reazione può avvenire; non dice *quanto in fretta* avverrà.

La parte della chimica che studia la rapidità delle reazioni, i fattori da cui dipende e il percorso con cui i reagenti diventano prodotti si chiama **cinetica chimica**. È una scienza molto pratica: il chimico industriale vuole reazioni veloci, per produrre di più in meno tempo; il conservatore di alimenti, il restauratore e il progettista di un ponte vogliono invece reazioni lente, come l'ossidazione dei grassi, il degrado della carta o la corrosione dell'acciaio. Il medico che sceglie ogni quante ore somministrare un farmaco usa la cinetica, e lo stesso fa chi studia il buco dell'ozono. In questo capitolo imparerai a misurare la velocità di una reazione, a scriverne la legge, a spiegarla con gli urti fra le molecole e a capire come agiscono i catalizzatori, enzimi compresi.

2.1 Che cosa significa «velocità» di una reazione

2.1.1 La velocità media

In fisica la velocità media di un'auto è lo spazio percorso diviso per il tempo impiegato. In chimica ciò che cambia nel tempo è la quantità delle sostanze: mentre la reazione procede, la concentrazione dei reagenti diminuisce e quella dei prodotti aumenta. Per una reazione generica A → B, la **velocità media** in un intervallo di tempo Δt è la variazione della concentrazione molare divisa per Δt:

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

Le parentesi quadre indicano la concentrazione in mol/L, quindi la velocità si misura in mol/(L·s) (o in mol/(L·min), mol/(L·h) per le reazioni lente). Il segno meno davanti al termine del reagente serve a rendere positiva la velocità: [A] diminuisce, perciò Δ[A] è negativo. La velocità di reazione è sempre una grandezza positiva.

Quando i coefficienti stechiometrici sono diversi da 1, le sostanze non cambiano tutte con la stessa rapidità. Nella decomposizione del pentossido di diazoto, $2\ N_2O_5(g) \rightarrow 4\ NO_2(g) + O_2(g)$, per ogni molecola di O_2 che si forma scompaiono due molecole di N_2O_5 e se ne formano quattro di NO_2. Per avere un valore unico, che non dipenda dalla sostanza scelta, si divide ogni variazio-

ne per il proprio coefficiente. Per la reazione generica a A + b B → c C + d D la **velocità di reazione** è:

$$v = -\frac{1}{a}\frac{\Delta[\mathrm{A}]}{\Delta t} = -\frac{1}{b}\frac{\Delta[\mathrm{B}]}{\Delta t} = \frac{1}{c}\frac{\Delta[\mathrm{C}]}{\Delta t} = \frac{1}{d}\frac{\Delta[\mathrm{D}]}{\Delta t}$$

ESEMPIO SVOLTO

Tre velocità, una sola reazione

Problema. In un recipiente a volume costante avviene la reazione $2\ N_2O_5(g) \rightarrow 4\ NO_2(g) + O_2(g)$. In 100 s la concentrazione di N_2O_5 scende da 0,0200 mol/L a 0,0169 mol/L (dati di esempio). Calcola la velocità media con cui scompare N_2O_5, la velocità media di reazione e le velocità medie di formazione di NO_2 e di O_2.

Soluzione. *Variazione.* $\Delta[N_2O_5] = 0{,}0169 - 0{,}0200 = -0{,}0031$ mol/L. *Scomparsa del reagente.* $-\Delta[N_2O_5]/\Delta t = 0{,}0031 / 100 = 3{,}1 \times 10^{-5}$ mol/(L·s).

Velocità di reazione. Si divide per il coefficiente 2: $v = 3{,}1 \times 10^{-5} / 2 = 1{,}6 \times 10^{-5}$ mol/(L·s). *Prodotti.* $\Delta[NO_2]/\Delta t = 4v = 6{,}2 \times 10^{-5}$ mol/(L·s); $\Delta[O_2]/\Delta t = v = 1{,}6 \times 10^{-5}$ mol/(L·s).

Controllo. Le tre velocità stanno fra loro come i coefficienti 2 : 4 : 1, come deve essere.

2.1.2 La velocità istantanea

La velocità di una reazione non resta costante: di solito è massima all'inizio, quando i reagenti sono abbondanti, e diminuisce man mano che si consumano. La velocità media su un intervallo lungo, perciò, nasconde molte informazioni. Nella Figura 2.1 la concentrazione del reagente A scende da 1,00 mol/L a 0,37 mol/L nei primi 100 s: la velocità media di consumo di A è $6{,}3 \times 10^{-3}$ mol/(L·s), ma all'inizio A si consumava più in fretta e a 100 s si consuma più lentamente.

La **velocità istantanea** è la velocità in un preciso istante. Graficamente la velocità media è la pendenza della *secante* che unisce due punti della curva concentrazione–tempo; se si avvicinano sempre di più i due punti, la secante tende alla *retta tangente* alla curva in quell'istante. La velocità istantanea è quindi la pendenza della tangente (cambiata di segno, per un reagente). Nella Figura 2.1 la tangente in $t = 100$ s ha pendenza $-3{,}7 \times 10^{-3}$ mol/(L·s): in quell'istante A si consuma a $3{,}7 \times 10^{-3}$ mol/(L·s), poco più della metà della velocità media dei primi 100 s. La velocità all'istante $t = 0$ si chiama **velocità iniziale**: è quella che si misura più facilmente, perché le concentrazioni dei reagenti sono note e i prodotti non sono ancora presenti.

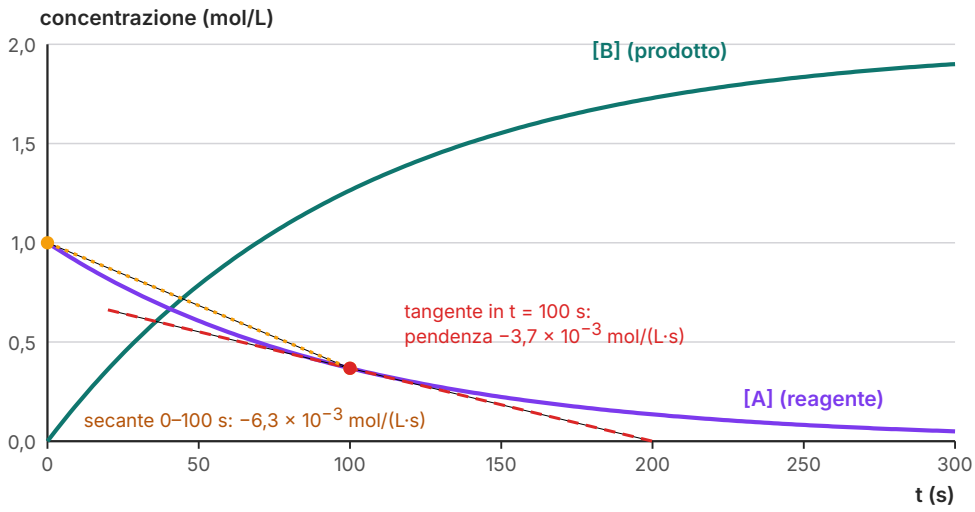


Figura 2.1 Concentrazioni del reagente A e del prodotto B nella reazione A → 2 B, calcolate con un modello del primo ordine (dati di esempio: $[A]_0$ = 1,00 mol/L, k = 0,0100 s^{-1}). La pendenza della secante (arancio) dà la velocità media di consumo di A fra 0 e 100 s; la pendenza della tangente in t = 100 s (rossa) dà la velocità istantanea in quel momento. B si forma con velocità doppia di quella con cui A scompare.

2.1.3 Come si misura la velocità di una reazione

Per misurare una velocità bisogna seguire nel tempo la concentrazione di almeno una sostanza, senza disturbare la reazione. Si sceglie una proprietà facile da misurare che cambi mentre la reazione procede:

- **il volume di un gas** che si sviluppa, raccolto in una siringa graduata o in un cilindro capovolto pieno d'acqua (decomposizione dell'acqua ossigenata, reazione di un metallo con un acido);
- **la massa** del recipiente, che diminuisce se un gas sfugge: il marmo, $CaCO_3$, posto in un acido libera CO_2, e una bilancia registra la perdita di massa;
- **il colore**, quando un reagente o un prodotto è colorato: lo spettrofotometro misura quanta luce assorbe la soluzione, che è proporzionale alla concentrazione della specie colorata;
- **la conducibilità elettrica**, quando cambia il numero o il tipo di ioni in soluzione;
- **il pH**, quando si consumano o si formano ioni H_3O^+ oppure OH^-.

2.2 I fattori che influenzano la velocità

Prima di cercare una legge, conviene osservare. Cinque fattori modificano la velocità di quasi tutte le reazioni.

La natura dei reagenti. Il sodio reagisce con l'acqua in modo vivace, il ferro con l'ossigeno umido impiega anni. Le reazioni fra ioni in soluzione, come la precipitazione del cloruro di argento quando si mescolano soluzioni di Ag^+ e di Cl^-, sono praticamente istantanee; le reazioni che richiedono di rompere molti legami covalenti, come la combustione del metano a temperatura ambiente, sono spesso lentissime.

La concentrazione. Una scheggia di legno incandescente brucia lentamente nell'aria, che contiene circa il 21 % di ossigeno, ma si riaccende con una fiammata se la si immerge in ossigeno puro. In genere aumentando la concentrazione dei reagenti la velocità aumenta. Per i gas lo stesso effetto si ottiene aumentando la pressione: se il volume si dimezza a temperatura costante, la concentrazione di ogni gas raddoppia.

La superficie di contatto. Quando un reagente è solido, la reazione avviene solo sulla sua superficie. Suddividere un solido moltiplica la superficie esposta: un cubetto di 1 cm di lato ha una superficie di 6 cm^2; se lo si taglia in cubetti di 1 mm di lato, la massa resta la stessa ma la superficie totale diventa 60 cm^2, dieci volte tanto. Per questo una compressa effervescente frantumata si scioglie prima di una intera e la legna sottile prende fuoco più facilmente di un ciocco.

Lo stesso effetto spiega un pericolo reale, le *esplosioni di polveri*. Farina, zucchero, amido, polvere di legno o di carbone, ammucchiati, bruciano lentamente; dispersi nell'aria come una nube fine offrono all'ossigeno una superficie enorme, e una scintilla può far bruciare la nube in una frazione di secondo: in un ambiente chiuso i gas caldi producono un'esplosione. Nei mulini, nei silos e nelle falegnamerie la prevenzione consiste nell'aspirare la polvere, nel pulire spesso, nell'evitare fiamme e scintille e nel controllare l'elettricità statica.

La temperatura. Il cibo si conserva in frigorifero perché a bassa temperatura rallentano sia le reazioni chimiche che lo alterano sia la crescita dei microrganismi; una pentola a pressione cuoce più in fretta perché l'acqua bolle a una temperatura più alta. Quasi tutte le reazioni accelerano quando la temperatura aumenta, e spesso in modo sorprendente: per molte reazioni vicine alla temperatura ambiente un aumento di 10 °C raddoppia all'incirca la velocità. Questa è solo una *regola empirica approssimata*, valida per alcune reazioni e non per altre: nel paragrafo sulla teoria degli urti vedrai da che cosa dipende davvero l'effetto della temperatura.

I catalizzatori. L'acqua ossigenata, H_2O_2, si decompone in acqua e ossigeno così lentamente che la si può conservare per mesi in un flacone scuro; versata su una ferita, invece, fa subito la schiuma, perché nel sangue e nei tessuti c'è un enzima, la catalasi, che accelera enormemente la decomposizione. Un **catalizzatore** è una sostanza che aumenta la velocità di una reazione senza essere consumata: partecipa alla reazione, ma alla fine si ritrova inalterato. Ai catalizzatori è dedicato l'ultimo paragrafo del capitolo.

2.3 La legge cinetica

2.3.1 Velocità e concentrazioni

Per descrivere in modo quantitativo come la velocità dipende dalle concentrazioni si usa la **legge cinetica** (o equazione cinetica). Per una reazione fra i reagenti A e B, in moltissimi casi essa ha la forma:

$$v = k\,[\mathrm{A}]^m\,[\mathrm{B}]^n$$

Il fattore k è la **costante di velocità**: non dipende dalle concentrazioni, ma dipende dalla reazione e dalla temperatura (e dalla presenza di un catalizzatore). Gli esponenti m e n sono gli **ordini di reazione** rispetto ad A e a B; la loro somma $m + n$ è l'**ordine complessivo**. Gli ordini sono quasi sempre numeri interi piccoli, 0, 1 o 2, ma possono essere anche frazionari.

Il significato di un ordine si capisce chiedendosi che cosa succede se si raddoppia una concentrazione. Se l'ordine rispetto ad A è 1, raddoppiando [A] la velocità raddoppia; se è 2, la velocità diventa $2^2 = 4$ volte maggiore; se è 0, la velocità non cambia, perché $[\mathrm{A}]^0 = 1$ qualunque sia [A].

> **ERRORE FREQUENTE**
>
> **«Gli ordini sono i coefficienti dell'equazione».** Non è così: gli ordini di reazione si determinano *sperimentalmente* e in generale non coincidono con i coefficienti stechiometrici dell'equazione bilanciata. Per la reazione $2\,\mathrm{NO(g)} + 2\,\mathrm{H_2(g)} \rightarrow \mathrm{N_2(g)} + 2\,\mathrm{H_2O(g)}$ gli esperimenti danno $v = k[\mathrm{NO}]^2[\mathrm{H_2}]$: l'ordine rispetto all'idrogeno è 1, non 2. Per la reazione dell'acetone con lo iodio in ambiente acido l'ordine rispetto allo iodio è addirittura 0. Gli ordini coincidono con i coefficienti solo per uno *stadio elementare*, che conoscerai fra poco.

Le unità di misura di k dipendono dall'ordine complessivo, perché v deve risultare in mol/(L·s). Per una reazione di primo ordine, $v = k[\mathrm{A}]$, quindi k si misura in $\mathrm{s^{-1}}$; per una di secondo ordine, $v = k[\mathrm{A}]^2$ oppure $k[\mathrm{A}][\mathrm{B}]$, k si misura in L/(mol·s); per il terzo ordine in $\mathrm{L^2/(mol^2 \cdot s)}$; per l'ordine zero in mol/(L·s). Le unità di k rivelano quindi l'ordine complessivo della reazione.

2.3.2 Il metodo delle velocità iniziali

Come si trovano gli ordini? Il **metodo delle velocità iniziali** consiste nel ripetere la reazione più volte, alla stessa temperatura, cambiando la concentrazione iniziale di *un solo* reagente per volta e misurando ogni volta la velocità iniziale. Confrontando due esperimenti in cui è cambiata una sola concentrazione, si vede l'effetto di quella sola variabile: è lo stesso principio dell'esperimento controllato che usi in Biologia.

Tabella 2.1 Velocità iniziali della reazione 2 NO(g) + 2 H_2(g) → N_2(g) + 2 H_2O(g) a temperatura costante (dati di esempio, calcolati con una costante di velocità fissata).

Esperimento	$[NO]_0$ (mol/L)	$[H_2]_0$ (mol/L)	v_0 (mol/(L·s))
1	$5{,}00 \times 10^{-3}$	$2{,}00 \times 10^{-3}$	$1{,}25 \times 10^{-5}$
2	$1{,}00 \times 10^{-2}$	$2{,}00 \times 10^{-3}$	$5{,}00 \times 10^{-5}$
3	$5{,}00 \times 10^{-3}$	$4{,}00 \times 10^{-3}$	$2{,}50 \times 10^{-5}$
4	$1{,}00 \times 10^{-2}$	$6{,}00 \times 10^{-3}$	$1{,}50 \times 10^{-4}$

ESEMPIO SVOLTO

Gli ordini dalle velocità iniziali

Problema. Usa i dati della Tabella 2.1 per trovare gli ordini di reazione rispetto a NO e a H_2, l'ordine complessivo e il valore della costante di velocità.

Soluzione. *Ordine rispetto a NO.* Negli esperimenti 1 e 2 $[H_2]$ è la stessa e [NO] raddoppia; la velocità passa da $1{,}25 \times 10^{-5}$ a $5{,}00 \times 10^{-5}$ mol/(L·s), cioè diventa 4 volte maggiore. Poiché $2^m = 4$, l'ordine rispetto a NO è $m = 2$.

Ordine rispetto a H_2. Negli esperimenti 1 e 3 [NO] è la stessa e $[H_2]$ raddoppia; la velocità raddoppia: $2^n = 2$, quindi $n = 1$. La legge cinetica è $v = k[NO]^2[H_2]$, di ordine complessivo 3.

Costante. Dall'esperimento 1: $k = v/([NO]^2[H_2]) = 1{,}25 \times 10^{-5} / [(5{,}00 \times 10^{-3})^2 \cdot 2{,}00 \times 10^{-3}] = 1{,}25 \times 10^{-5} / 5{,}00 \times 10^{-8} = 2{,}50 \times 10^{2}$ $L^2/(mol^2 \cdot s)$.

Controllo con l'esperimento 4. $v = 2{,}50 \times 10^{2} \cdot (1{,}00 \times 10^{-2})^2 \cdot 6{,}00 \times 10^{-3} = 1{,}50 \times 10^{-4}$ mol/(L·s), uguale al valore misurato.

2.3.3 Reazioni di ordine zero, uno e due

L'ordine di una reazione determina la forma del grafico concentrazione–tempo (Figura 2.2a). Consideriamo reazioni con un solo reagente, A → prodotti.

- **Ordine zero**: $v = k$. La velocità non dipende da [A] e resta costante finché c'è reagente; [A] diminuisce in linea retta, $[A] = [A]_0 - kt$. Accade quando la reazione avviene su una superficie o in siti attivi ormai tutti occupati: la decomposizione dell'ammoniaca su un filo di platino caldo, l'eliminazione dell'alcol etilico da parte del fegato, che in prima approssimazione procede a velocità costante perché l'enzima che lo ossida lavora già al massimo.
- **Primo ordine**: $v = k[A]$. La velocità è proporzionale alla quantità di reagente rimasta, quindi diminuisce man mano che A si consuma, e [A] decresce in modo *esponenziale*.
- **Secondo ordine**: $v = k[A]^2$. Quando [A] si dimezza la velocità diventa un quarto: all'inizio la curva scende ripida, poi la reazione rallenta molto e la «coda» si allunga.

Tabella 2.2 Riepilogo delle reazioni di ordine 0, 1 e 2 con un solo reagente A.

Ordine	Legge cinetica	Andamento di [A] nel tempo	Unità di k
0	$v = k$	lineare: $[A] = [A]_0 - kt$	mol/(L·s)
1	$v = k[A]$	esponenziale: $[A] = [A]_0 e^{-kt}$; $t_{½}$ costante	s^{-1}
2	$v = k[A]^2$	decrescente, con $t_{½}$ che si allunga a mano a mano che [A] diminuisce	L/(mol·s)

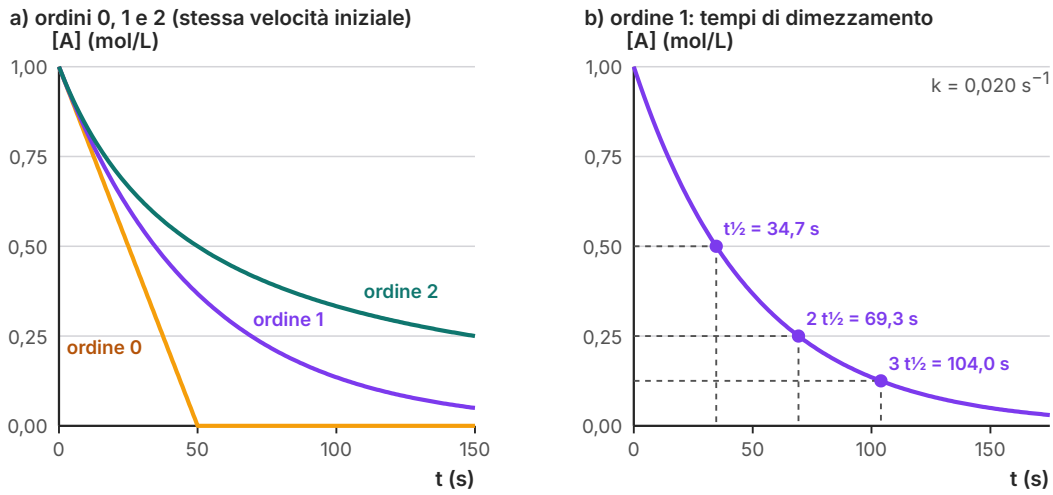


Figura 2.2 a) Andamento di [A] nel tempo per reazioni di ordine 0, 1 e 2, calcolato con $[A]_0$ = 1,00 mol/L e la stessa velocità iniziale, 0,020 mol/(L·s). b) Reazione del primo ordine con k = 0,020 s^{-1}: ogni 34,7 s la concentrazione si dimezza, qualunque sia il suo valore di partenza.

2.3.4 Il primo ordine e il tempo di dimezzamento

Le reazioni del primo ordine sono molto comuni e hanno una proprietà notevole. La loro concentrazione segue la legge esponenziale

$$[A] = [A]_0\, e^{-kt} \qquad \text{ovvero} \qquad \ln \frac{[A]_0}{[A]} = kt$$

dove $[A]_0$ è la concentrazione iniziale ed e = 2,718… è la base dei logaritmi naturali, che conosci da Matematica. Il **tempo di dimezzamento** $t_{½}$ è il tempo in cui la concentrazione di un reagente si riduce alla metà. Ponendo $[A] = [A]_0/2$ nella seconda forma si ottiene $\ln 2 = kt_{½}$, cioè:

$$t_{½} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0{,}693}{k}$$

Il tempo di dimezzamento di una reazione del primo ordine **non dipende dalla concentrazione iniziale**: per passare da 1 mol/L a 0,5 mol/L serve lo stesso tempo che per passare da 0,5 a 0,25 mol/L o da 0,002 a 0,001 mol/L (Figura 2.2b). Dopo n tempi di dimezzamento resta la frazione $(1/2)^n$ del reagente: un ottavo dopo tre, circa un millesimo dopo dieci (1/1024). Hai già incontrato questa legge nel decadimento radioattivo (*Scienze naturali 3*, cap. 3), che è un processo del primo ordine: il tempo di dimezzamento di un isotopo non dipende da quanti nuclei ci sono. Per le reazioni di secondo ordine, invece, $t_{½}$ non è costante e si allunga man mano che il reagente si consuma.

IN SINTESI

Legge cinetica: $v = k[\mathrm{A}]^m[\mathrm{B}]^n$; gli ordini m, n si determinano con gli esperimenti; ordine complessivo = $m + n$.

Primo ordine: $[\mathrm{A}] = [\mathrm{A}]_0 e^{-kt}$, $\ln([\mathrm{A}]_0/[\mathrm{A}]) = kt$, $t_{½} = \ln 2/k = 0{,}693/k$, indipendente da $[\mathrm{A}]_0$.

ESEMPIO SVOLTO

Quanto resta di un farmaco nel sangue

Problema. In un *modello semplificato*, la concentrazione di un farmaco nel sangue, una volta terminato l'assorbimento, diminuisce con una cinetica del primo ordine, perché il fegato e i reni lo eliminano con velocità proporzionale alla sua concentrazione. Per un certo farmaco il tempo di dimezzamento è 6,0 h e la concentrazione iniziale è 8,0 mg/L (dati di esempio). Calcola la costante di eliminazione, la concentrazione dopo 10 h e il tempo necessario per scendere a 0,50 mg/L.

Soluzione. *Costante.* $k = 0{,}693 / 6{,}0\ \mathrm{h} = 0{,}12\ \mathrm{h}^{-1}$ ($0{,}1155\ \mathrm{h}^{-1}$, valore non arrotondato da usare nei calcoli).

Dopo 10 h. $[\mathrm{A}] = 8{,}0 \cdot e^{-0{,}1155 \cdot 10} = 8{,}0 \cdot 0{,}315 = 2{,}5$ mg/L.

Fino a 0,50 mg/L. Il rapporto $8{,}0/0{,}50 = 16 = 2^4$: servono 4 tempi di dimezzamento, cioè 24 h. Con la formula: $t = \ln 16 / 0{,}1155\ \mathrm{h}^{-1} = 24$ h.

Commento. I tempi di dimezzamento dei farmaci servono a stabilire l'intervallo fra una dose e l'altra; lo fa il medico, tenendo conto di molti altri fattori che questo modello trascura.

COLLEGAMENTI

Educazione alla salute · L'alcol si smaltisce lentamente. L'eliminazione dell'etanolo segue, in prima approssimazione, una cinetica di ordine zero: il fegato ne ossida una quantità circa costante ogni ora, qualunque sia la quantità bevuta, perché l'enzima che lo trasforma è già saturo. Bere più alcol, perciò, allunga il tempo di smaltimento in proporzione, e né il caffè né una doccia fredda lo accelerano. È una delle ragioni per cui la legge fissa limiti al tasso alcolemico di chi guida, e per i neopatentati il limite è zero.

2.4 Perché le reazioni avvengono: urti ed energia di attivazione

2.4.1 La teoria degli urti

Per reagire, due molecole devono incontrarsi. La **teoria degli urti** spiega la velocità delle reazioni fra gas con tre condizioni: le particelle dei reagenti devono *urtarsi*; devono urtarsi con l'*orientazione* adatta, cioè con le parti giuste a contatto; e devono urtarsi con un'*energia* sufficiente a rompere o indebolire i legami dei reagenti. Solo l'urto che soddisfa tutte e tre le condizioni è un **urto efficace** e porta ai prodotti.

In un gas a temperatura ambiente ogni molecola subisce urti dell'ordine di miliardi al secondo: se ogni urto fosse efficace, quasi ogni reazione fra gas finirebbe in una frazione di secondo. Di fatto solo una piccolissima frazione degli urti è efficace. La Figura 2.3 lo mostra per la reazione fra l'ozono e il monossido di azoto, $O_3 + NO \rightarrow NO_2 + O_2$, importante nella chimica dell'atmosfera: un atomo di ossigeno terminale dell'ozono deve colpire l'atomo di azoto di NO, e l'urto deve essere abbastanza violento.

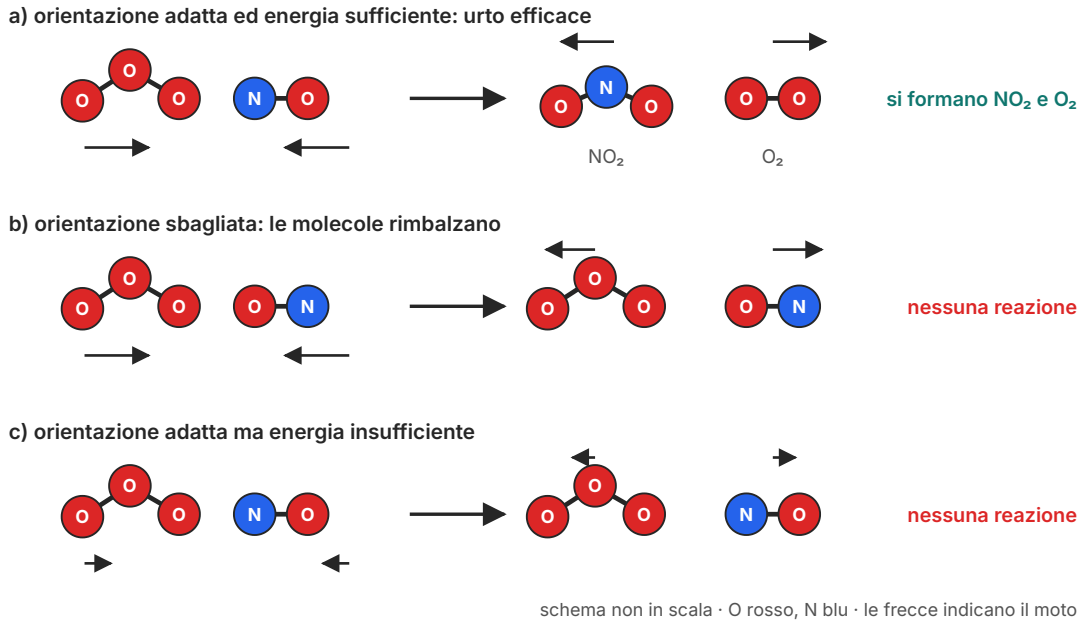


Figura 2.3 Urti efficaci e non efficaci fra una molecola di ozono, O_3, e una di monossido di azoto, NO (schema non in scala). a) Un ossigeno terminale di O_3 colpisce l'azoto con energia sufficiente: si formano NO_2 e O_2. b) La molecola di NO presenta all'ozono il suo atomo di ossigeno: l'orientazione non è adatta. c) L'orientazione è giusta ma le molecole sono troppo lente: rimbalzano senza reagire. La lunghezza delle frecce indica la velocità.

La teoria spiega subito due dei fattori visti all'inizio del capitolo. Aumentare la concentrazione (o la pressione di un gas) aumenta il numero di molecole per unità di volume e quindi il numero di urti al secondo; suddividere un solido aumenta il numero di particelle esposte agli urti. L'effetto della temperatura, invece, richiede un ragionamento sull'energia.

2.4.2 L'energia di attivazione e la distribuzione delle energie

L'energia minima che le particelle devono possedere nell'urto perché la reazione avvenga si chiama **energia di attivazione**, E_a, e si misura in kJ/mol. L'avevi incontrata, in modo qualitativo, studiando gli enzimi (*Scienze naturali 2*, cap. 5): è come il dosso che un masso deve superare prima di poter rotolare a valle. Anche una reazione esotermica e spontanea, come la combustione della carta, ha bisogno di una «spinta» iniziale, il fiammifero, per superarlo; poi l'energia liberata dalla reazione basta a mantenere il fuoco.

In un gas non tutte le molecole hanno la stessa energia: a ogni istante alcune sono lente, molte hanno energia vicina alla media, poche sono velocissime. Come sono distribuite le energie lo hanno descritto, nella seconda metà dell'Ottocento, James Clerk Maxwell e Ludwig Boltzmann; la curva della Figura 2.4, calcolata per due temperature, mostra quale frazione delle molecole ha ciascun valore di energia cinetica. Solo le molecole della «coda» a destra di E_a hanno abbastanza energia per reagire.

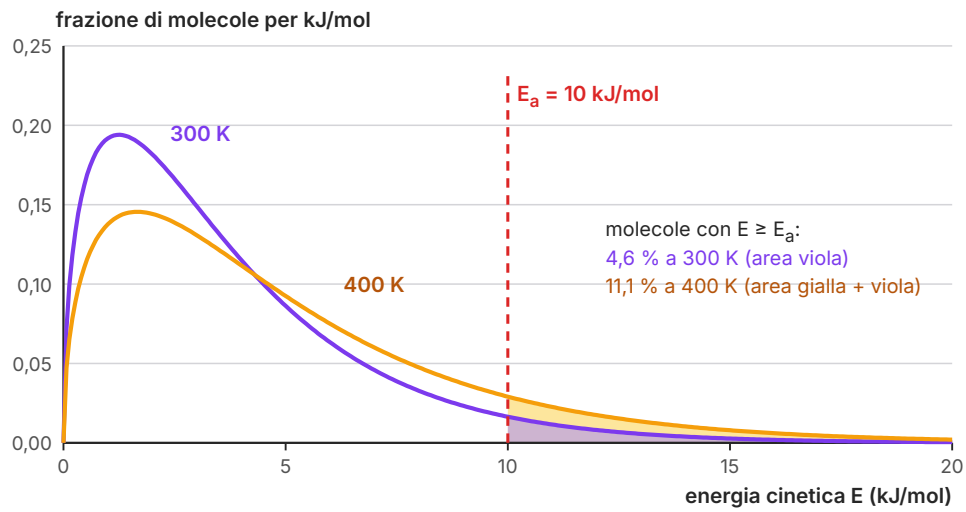


Figura 2.4 Distribuzione delle energie cinetiche delle molecole di un gas a 300 K e a 400 K (distribuzione di Maxwell–Boltzmann, calcolata). L'area sotto ciascuna curva vale 1 (tutte le molecole). L'energia di soglia E_a = 10 kJ/mol è stata scelta piccola perché le aree fossero visibili: per le reazioni reali, con E_a di decine di kJ/mol, la coda è molto più sottile e l'effetto della temperatura molto più forte.

Quando la temperatura sale, la curva si abbassa e si allarga verso destra: l'area sotto la coda, cioè la frazione di molecole con energia almeno uguale a E_a, cresce molto più dell'energia

media. Nella Figura 2.4, passando da 300 K a 400 K l'energia cinetica media aumenta di un terzo (è proporzionale a T), mentre la frazione di molecole oltre la soglia passa dal 4,6 % all'11,1 %: aumenta di 2,4 volte. Il numero di urti al secondo, invece, cresce molto poco: è proporzionale a $\sqrt{T}$, e fra 25 °C e 35 °C aumenta solo dell'1,7 % ($\sqrt{(308{,}15/298{,}15)} = 1{,}017$). Ecco perché una piccola variazione di temperatura può raddoppiare la velocità: non perché le molecole si urtino molto più spesso, ma perché molti più urti superano la soglia E_a.

2.4.3 Il complesso attivato e il profilo energetico

Che cosa succede durante un urto efficace? La **teoria dello stato di transizione** descrive la reazione come un percorso continuo: mentre le molecole si avvicinano, i vecchi legami si allungano e si indeboliscono e quelli nuovi cominciano a formarsi. Nel punto di massima energia esiste per un istante brevissimo una struttura instabile, in cui i vecchi legami sono parzialmente rotti e i nuovi parzialmente formati: è il **complesso attivato**, o stato di transizione. Da lì il sistema può proseguire verso i prodotti o ricadere verso i reagenti.

Il grafico dell'energia potenziale del sistema lungo il percorso, la «coordinata di reazione», si chiama **profilo energetico** (Figura 2.5). La differenza fra l'energia del complesso attivato e quella dei reagenti è E_a; la differenza fra l'energia dei prodotti e quella dei reagenti è ΔH, l'entalpia di reazione che hai studiato nel capitolo 1. Le due grandezze sono indipendenti: una reazione può essere molto esotermica e lentissima, oppure endotermica e veloce.

Il profilo vale anche per la reazione inversa, letta da destra a sinistra. Per una reazione esotermica i prodotti stanno più in basso dei reagenti, quindi la reazione inversa deve salire di più: $E_a(\text{inversa}) = E_a(\text{diretta}) + |\Delta H|$. Per una reazione endotermica vale il contrario, $E_a(\text{inversa}) = E_a(\text{diretta}) - \Delta H$, e l'energia di attivazione diretta non può essere minore di ΔH.

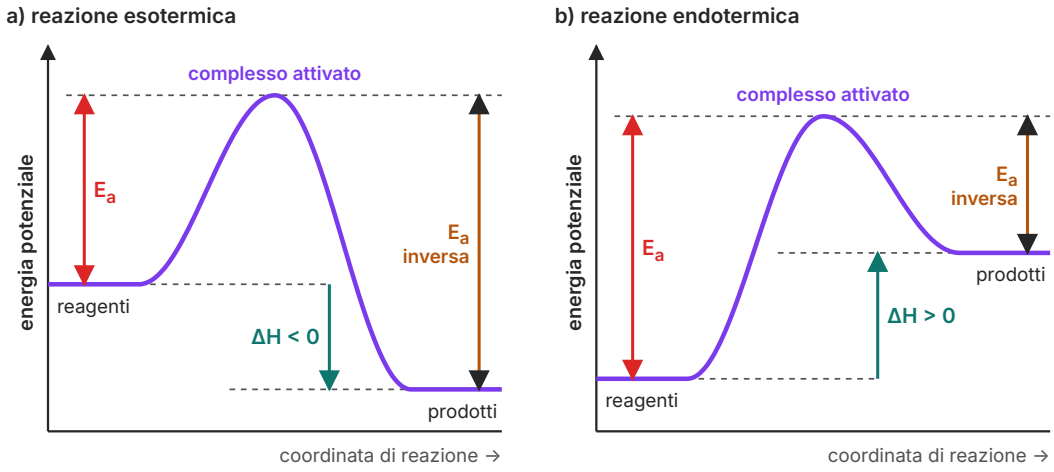


Figura 2.5 Profili energetici (schemi qualitativi). a) Reazione esotermica: i prodotti hanno energia minore dei reagenti, $\Delta H < 0$, e l'energia di attivazione della reazione inversa è maggiore di quella della reazione diretta. b) Reazione endotermica: $\Delta H > 0$ e l'energia di attivazione diretta è maggiore di ΔH.

ERRORE FREQUENTE

«Se una reazione è spontanea, è veloce». La spontaneità dipende dal segno di ΔG (cap. 1), cioè dalla differenza di energia libera fra prodotti e reagenti; la velocità dipende dall'altezza della barriera E_a che li separa. Sono grandezze diverse. La trasformazione del diamante in grafite ha $\Delta G° \approx -2{,}9$ kJ/mol a 25 °C, eppure non la vedrà mai nessuno; la combustione della benzina è fortemente spontanea, ma un serbatoio pieno non brucia finché una scintilla non fornisce l'energia di attivazione. Si dice che i reagenti sono *cineticamente stabili* anche se sono termodinamicamente instabili.

2.4.4 L'equazione di Arrhenius

Nel 1889 il chimico svedese Svante Arrhenius, lo stesso della teoria degli acidi e delle basi (*Scienze naturali 3*, cap. 10), propose un'equazione che lega la costante di velocità alla temperatura e all'energia di attivazione. L'**equazione di Arrhenius** è:

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

dove $R = 8{,}314$ J/(mol·K), T è la temperatura assoluta in kelvin e A è il **fattore di frequenza**, che tiene conto del numero di urti e della frazione di essi con l'orientazione adatta; nei calcoli di questo capitolo lo si considera costante. Il fattore $e^{-E_a/RT}$, un numero fra 0 e 1, è proporzionale alla frazione degli urti con energia sufficiente. Per una reazione con $E_a = 50$ kJ/mol vale 1,7 ×

10^{-9} a 25 °C e $3{,}3 \times 10^{-9}$ a 35 °C: meno di un urto su cento milioni ha l'energia necessaria, ma dieci gradi bastano quasi a raddoppiare questa frazione.

L'equazione mostra che k aumenta quando T aumenta e diminuisce quando E_a aumenta: a parità di temperatura, una barriera più alta significa una reazione più lenta. Prendendo il logaritmo naturale si ottiene $\ln k = \ln A - E_a/(RT)$: riportando $\ln k$ in funzione di $1/T$ i punti sperimentali si allineano su una retta di pendenza $-E_a/R$, il *grafico di Arrhenius*, che si usa per misurare E_a. Se si conoscono le costanti k_1 e k_2 a due temperature T_1 e T_2, sottraendo le due equazioni logaritmiche il fattore A scompare:

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$

IN SINTESI

Equazione di Arrhenius: $k = A\, e^{-E_a/RT}$; fra due temperature, $\ln(k_2/k_1) = (E_a/R)(1/T_1 - 1/T_2)$. Temperature in kelvin, E_a in J/mol se $R = 8{,}314$ J/(mol·K).

ESEMPIO SVOLTO

Dieci gradi in più

Problema. Una reazione ha energia di attivazione $E_a = 50$ kJ/mol. Di quante volte aumenta la sua costante di velocità se la temperatura passa da 25 °C a 35 °C?

Soluzione. *Unità.* $E_a = 50$ kJ/mol $= 5{,}0 \times 10^4$ J/mol; $T_1 = 298{,}15$ K, $T_2 = 308{,}15$ K.

Calcolo. $1/T_1 - 1/T_2 = 3{,}3540 \times 10^{-3} - 3{,}2452 \times 10^{-3} = 1{,}088 \times 10^{-4}$ K^{-1}. $\ln(k_2/k_1) = (5{,}0 \times 10^4 / 8{,}314) \cdot 1{,}088 \times 10^{-4} = 0{,}65$; $k_2/k_1 = e^{0{,}65} = 1{,}9$.

Commento. Per $E_a \approx 50$ kJ/mol la costante quasi raddoppia: è l'origine della regola empirica dei 10 °C. Con $E_a = 100$ kJ/mol, però, lo stesso aumento di temperatura moltiplica k per circa 3,7, e con 25 kJ/mol solo per 1,4: la regola non è una legge.

2.5 I meccanismi di reazione

2.5.1 Stadi elementari e molecolarità

L'equazione bilanciata di una reazione dice da dove si parte e dove si arriva, non quale strada si percorre. Pochissime reazioni avvengono in un solo urto: la maggior parte procede attraverso una sequenza di passaggi semplici, gli **stadi elementari**, ciascuno dei quali descrive un evento a livello molecolare, un urto o la rottura di una molecola. L'insieme degli stadi elementari è il **meccanismo di reazione**; la loro somma deve dare l'equazione complessiva.

Il numero di particelle che partecipano a uno stadio elementare è la sua **molecolarità**: uno stadio è *unimolecolare* se una sola molecola si spezza o si riorganizza, *bimolecolare* se due parti-

celle si urtano. Gli stadi trimolecolari sono rarissimi, perché l'urto simultaneo di tre particelle è molto improbabile. Per uno stadio elementare, e *solo* per uno stadio elementare, la legge cinetica si scrive dai coefficienti: per lo stadio A + B → prodotti $v = k[A][B]$, per 2 A → prodotti $v = k[A]^2$. È la ragione profonda per cui gli ordini di una reazione complessiva non si leggono dall'equazione: dipendono dal meccanismo.

2.5.2 Lo stadio cineticamente determinante

La reazione fra diossido di azoto e monossido di carbonio, $NO_2(g) + CO(g) \rightarrow NO(g) + CO_2(g)$, sembra uno scambio di un atomo di ossigeno in un solo urto. A bassa temperatura, però, si trova sperimentalmente $v = k[NO_2]^2$: la velocità non dipende affatto dalla concentrazione di CO. Il meccanismo proposto, in accordo con i dati, ha due stadi:

1. $NO_2 + NO_2 \rightarrow NO_3 + NO$ (lento)
2. $NO_3 + CO \rightarrow NO_2 + CO_2$ (veloce)

Sommando i due stadi e semplificando le specie che compaiono da entrambe le parti si ritrova l'equazione complessiva. NO_3 si forma nel primo stadio e si consuma nel secondo: è un **intermedio di reazione**, una specie che non compare nell'equazione complessiva e che di solito vive troppo poco per essere isolata. A differenza del complesso attivato, che è un punto di massimo del profilo energetico, un intermedio occupa un minimo, una «valle» fra due barriere (Figura 2.6).

Quando gli stadi hanno velocità molto diverse, la velocità complessiva è fissata dal più lento, lo **stadio cineticamente determinante**, come in una catena di montaggio la produzione è decisa dalla postazione più lenta, o come il tempo per svuotare una sala dipende dalla porta più stretta. Qui lo stadio lento è il primo, che è bimolecolare in NO_2: la sua legge, $v = k_1[NO_2]^2$, è la legge dell'intera reazione, e CO non vi compare perché entra in gioco solo nello stadio veloce. Nel profilo energetico lo stadio determinante è quello con la barriera più alta.

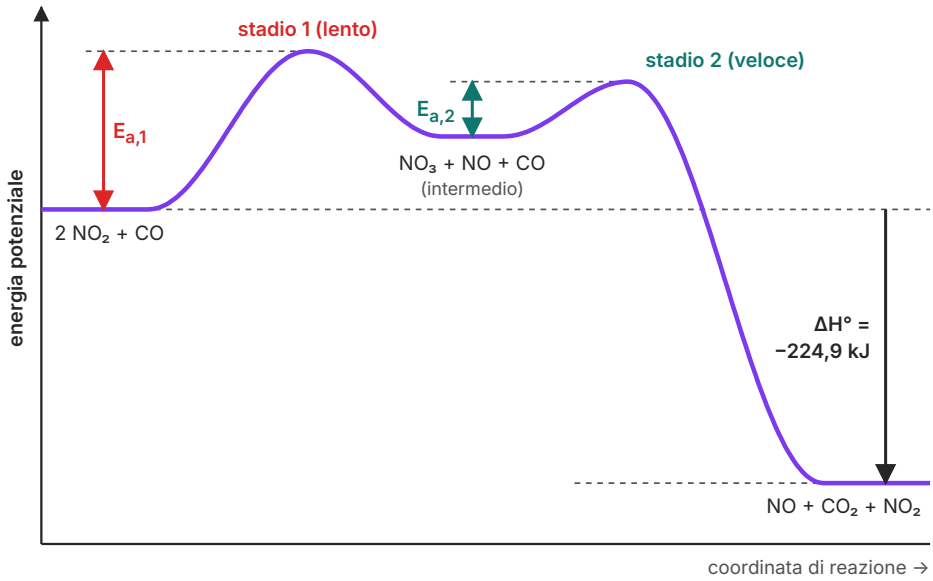


Figura 2.6 Profilo energetico del meccanismo a due stadi della reazione $NO_2 + CO \rightarrow NO + CO_2$ (schema qualitativo; il valore di $\Delta H°$ è calcolato con i dati dell'appendice). Il primo stadio, lento, ha la barriera più alta ed è lo stadio cineticamente determinante; l'intermedio NO_3 occupa la valle fra le due barriere.

Un meccanismo non si «dimostra» in senso stretto: si propone e si mette alla prova. Deve dare l'equazione complessiva, deve prevedere la legge cinetica misurata e, se possibile, gli intermedi devono essere rivelati con qualche tecnica sperimentale. Se un nuovo esperimento lo contraddice, lo si corregge: è il modo di procedere della scienza.

$\Delta H°$ della reazione complessiva si calcola come nel capitolo 1: $\Delta H° = [91{,}3 + (-393{,}5)] - [33{,}2 + (-110{,}5)] = -224{,}9$ kJ per mole di reazione. Questo valore non dipende dal meccanismo, perché l'entalpia è una funzione di stato.

2.6 I catalizzatori

2.6.1 Una strada più bassa

Un catalizzatore accelera una reazione perché le offre un *percorso alternativo*, un meccanismo diverso con un'energia di attivazione più bassa (Figura 2.7). Di solito il catalizzatore si lega a un reagente formando un intermedio, che poi reagisce e restituisce il catalizzatore. Con una barriera più bassa, a parità di temperatura, una frazione molto più grande degli urti è efficace: se E_a diminuisce di 50 kJ/mol, a 25 °C il fattore $e^{-E_a/RT}$ diventa circa 6×10^8 volte più grande.

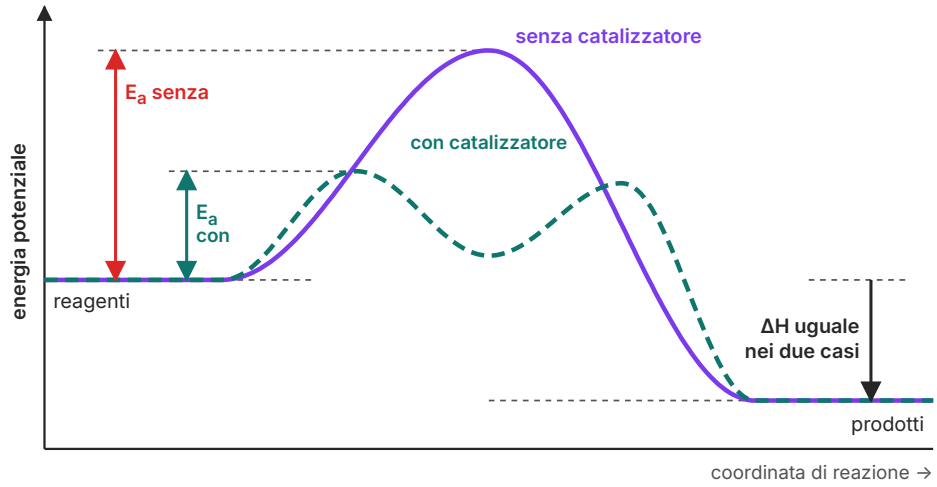


Figura 2.7 Profilo energetico di una reazione senza catalizzatore (viola) e con catalizzatore (verde, tratteggiato), schema qualitativo. Il catalizzatore apre un percorso diverso, con un intermedio e barriere più basse; reagenti, prodotti e ΔH restano gli stessi.

Il catalizzatore non cambia né i reagenti né i prodotti, quindi non cambia ΔH, ΔG e la composizione finale della miscela: non rende possibile una reazione non spontanea e non sposta un equilibrio, come vedrai nel capitolo 3. Poiché abbassa la barriera della stessa quantità in entrambi i versi, accelera nella stessa misura la reazione diretta e quella inversa. Il catalizzatore permette solo di arrivare prima dove la reazione arriverebbe comunque.

ERRORE FREQUENTE

«Il catalizzatore non partecipa alla reazione». Partecipa eccome: si lega ai reagenti, forma intermedi e viene rigenerato in uno stadio successivo. Per questo non compare nell'equazione complessiva e ne basta una quantità piccola, che lavora molte volte di seguito. Altri errori da evitare: il catalizzatore *non* aumenta l'energia delle molecole, *non* rende ΔH più negativo e *non* sposta l'equilibrio.

Si parla di **catalisi omogenea** quando il catalizzatore si trova nella stessa fase dei reagenti, per esempio uno ione disciolto in una soluzione acquosa, e di **catalisi eterogenea** quando si trova in una fase diversa: di solito è un solido sulla cui superficie si adsorbono reagenti gassosi o liquidi. Sulla superficie i legami dei reagenti si indeboliscono e le molecole si trovano vicine e ben orientate. La catalisi eterogenea è il cuore dell'industria chimica: quasi tutti i grandi processi industriali, come la sintesi dell'ammoniaca su ferro che studierai nel capitolo 3, usano catalizzatori solidi finemente suddivisi o porosi, per offrire la massima superficie.

2.6.2 La marmitta catalitica

Un'automobile a benzina emette, oltre a CO_2 e acqua, tre inquinanti: il monossido di carbonio CO, tossico; gli ossidi di azoto NO e NO_2 (indicati come NO_x), che irritano le vie respiratorie e contribuiscono allo smog; gli idrocarburi incombusti. La marmitta catalitica «a tre vie» li trasforma insieme. È un blocco ceramico attraversato da migliaia di canali sottili, rivestiti di un sottile strato di metalli preziosi: platino e palladio catalizzano soprattutto le ossidazioni, rodio soprattutto la riduzione degli ossidi di azoto. Alcune delle reazioni che avvengono sulla superficie sono:

$$2\ CO(g) + O_2(g) \rightarrow 2\ CO_2(g)$$

$$2\ NO(g) + 2\ CO(g) \rightarrow N_2(g) + 2\ CO_2(g)$$

e l'ossidazione degli idrocarburi a CO_2 e H_2O. Senza catalizzatore queste reazioni, tutte spontanee, sarebbero troppo lente nel breve tempo in cui i gas attraversano la marmitta. Il catalizzatore funziona bene solo quando è caldo, a qualche centinaio di gradi: per questo nei primi minuti dopo l'avvio a freddo le emissioni sono maggiori. Alcune sostanze si legano in modo permanente alla superficie e la rendono inattiva, «avvelenano» il catalizzatore: il piombo delle vecchie benzine, oggi vietate in Europa, era una di queste.

2.6.3 Gli enzimi, catalizzatori biologici

DA RICORDARE

Richiamo. Gli enzimi sono catalizzatori biologici, quasi sempre proteine. Il substrato si lega al *sito attivo*, la cui forma spiega la *specificità*: ogni enzima catalizza una sola reazione o poche reazioni simili. Ogni enzima ha una temperatura e un pH ottimali; il calore eccessivo e i pH estremi lo denaturano (vedi *Scienze naturali 2*, cap. 5).

Ora puoi leggere gli enzimi con gli strumenti della cinetica. Un enzima abbassa l'energia di attivazione tanto da rendere velocissime, a 37 °C e a pH quasi neutro, reazioni che in provetta richiederebbero temperature alte o reagenti aggressivi. La catalasi, presente in quasi tutte le cellule aerobiche, decompone l'acqua ossigenata, un sottoprodotto tossico del metabolismo, in acqua e ossigeno: $2\ H_2O_2 \rightarrow 2\ H_2O + O_2$, con $\Delta H° = 2(-285{,}8) - 2(-187{,}8) = -196{,}0$ kJ, un valore che l'enzima non modifica.

Se si aumenta la concentrazione del substrato tenendo fissa quella dell'enzima, la velocità prima cresce quasi in proporzione, poi cresce sempre meno e infine raggiunge un valore massimo: quando tutti i siti attivi sono occupati l'enzima è *saturo*, e aggiungere altro substrato non serve, come una cassa del supermercato che non può servire più clienti di quelli che riesce a

smaltire. A saturazione la reazione è di ordine zero rispetto al substrato: è il caso dell'alcol nel fegato.

L'attività degli enzimi è regolata anche da altre molecole. Un **inibitore** è una sostanza che riduce l'attività di un enzima. Un inibitore *competitivo* somiglia al substrato e occupa il sito attivo, in competizione con esso; un inibitore *non competitivo* si lega altrove e cambia la forma dell'enzima. Molti farmaci sono inibitori enzimatici: la penicillina, per esempio, blocca un enzima con cui i batteri costruiscono la loro parete cellulare. Anche alcuni veleni agiscono così, bloccando enzimi indispensabili.

2.6.4 I CFC e l'ozono stratosferico

Un catalizzatore può fare anche danni. Nella stratosfera, fra circa 15 e 35 km di quota, lo strato di ozono assorbe gran parte della radiazione ultravioletta più dannosa del Sole. I clorofluorocarburi (CFC), gas un tempo usati nei frigoriferi e nelle bombolette spray, sono così poco reattivi da salire intatti fino alla stratosfera; lì la radiazione ultravioletta li spezza e libera atomi di cloro, che catalizzano la distruzione dell'ozono:

$$Cl + O_3 \rightarrow ClO + O_2$$

$$ClO + O \rightarrow Cl + O_2$$

La somma dei due stadi è $O_3 + O \rightarrow 2\,O_2$: l'atomo di cloro si consuma nel primo stadio e si rigenera nel secondo, quindi è un catalizzatore omogeneo, e ClO è un intermedio. Un solo atomo di cloro può ripetere il ciclo moltissime volte prima di essere intrappolato in una molecola stabile, e per questo quantità piccolissime di CFC hanno un effetto grande. Gli studi di Mario Molina, Frank Sherwood Rowland e Paul Crutzen sulla chimica dell'ozono stratosferico ricevettero il premio Nobel per la chimica nel 1995. Il Protocollo di Montréal del 1987 ha avviato l'eliminazione dei CFC in tutto il mondo: è considerato uno dei trattati ambientali di maggior successo, ed è un esempio di come una scoperta di cinetica chimica possa cambiare le scelte politiche internazionali.

ESPERIENZA DI LABORATORIO

Catalasi e diossido di manganese a confronto

Scopo. Misurare nel tempo il volume di ossigeno prodotto dalla decomposizione dell'acqua ossigenata con due catalizzatori diversi, uno biologico e uno inorganico.

Materiali. Acqua ossigenata al 3 % (circa 3 g in 100 mL, quella in vendita in farmacia); patata cruda grattugiata e patata bollita per 5 minuti; diossido di manganese, MnO_2, in polvere (lo distribuisce l'insegnante); provettone o beuta con tappo forato e tubicino; siringa per gas da 60 mL oppure cilindro graduato capovolto in una vaschetta d'acqua; cronometro; cilindro da 10 mL.

Procedimento. Versa 5,0 mL di acqua ossigenata nel provettone e collega la siringa. Aggiungi 1 g di patata cruda, chiudi subito e leggi il volume di gas ogni 30 s per 5 minuti. Ripeti con la stessa massa di patata bollita, poi con una punta di spatola di MnO_2 aggiunta dall'insegnante, poi senza alcun catalizzatore (prova di controllo). Mantieni uguali il volume di acqua ossigenata e la temperatura.

Sicurezza. Occhiali e guanti per tutta l'esperienza: l'acqua ossigenata irrita gli occhi e la pelle. Il diossido di manganese è nocivo se inalato o ingerito: lo maneggia solo l'insegnante e i residui si raccolgono nel contenitore indicato, non nel lavandino. Non bloccare lo stantuffo della siringa e non usare recipienti chiusi senza sfogo. Nessuna fiamma vicino all'esperienza: l'ossigeno ravviva le combustioni.

Risultati attesi. Con la patata cruda e con MnO_2 il gas si sviluppa subito, rapidamente all'inizio e poi sempre più lentamente; con la patata bollita e senza catalizzatore se ne forma pochissimo. Il volume finale è lo stesso con i due catalizzatori, perché dipende solo dalla quantità di H_2O_2: 5,0 mL al 3 % contengono 0,15 g, cioè $4{,}4 \times 10^{-3}$ mol di H_2O_2, che danno $2{,}2 \times 10^{-3}$ mol di O_2, circa 55 mL a 25 °C e 1 bar (volume molare 24,79 L/mol).

Domande. Perché la patata bollita non funziona? Perché la velocità diminuisce nel tempo? Come cambierebbe la curva con 10,0 mL di acqua ossigenata? E con la patata in un unico pezzo?

SINTESI

- La cinetica chimica studia la velocità delle reazioni e il loro meccanismo; la termodinamica dice se una reazione può avvenire, non quanto in fretta.
- La velocità di reazione è la variazione di concentrazione nel tempo, divisa per il coefficiente stechiometrico e presa con il segno positivo; si misura in mol/(L·s). La velocità istantanea è la pendenza della tangente al grafico concentrazione–tempo.
- La velocità aumenta con la concentrazione (o la pressione dei gas), con la superficie di contatto, con la temperatura e con un catalizzatore, e dipende dalla natura dei reagenti.
- La legge cinetica $v = k[\mathrm{A}]^m[\mathrm{B}]^n$ contiene ordini determinati sperimentalmente, per esempio con il metodo delle velocità iniziali; le unità di k dipendono dall'ordine complessivo.
- In una reazione di ordine zero [A] cala linearmente; in una del primo ordine cala in modo esponenziale, $[\mathrm{A}] = [\mathrm{A}]_0 e^{-kt}$, con tempo di dimezzamento costante $t_{½} = \ln 2/k$; in una del secondo ordine $t_{½}$ si allunga nel tempo.
- Secondo la teoria degli urti reagiscono solo le particelle che si urtano con l'orientazione adatta e con energia almeno pari all'energia di attivazione.
- Un aumento di temperatura accelera le reazioni soprattutto perché aumenta molto la frazione di urti con energia sufficiente; la frequenza degli urti cresce poco.
- Il complesso attivato è la struttura instabile di massima energia lungo il percorso; nel profilo energetico E_a e ΔH sono grandezze indipendenti; per una reazione esotermica $E_a(\text{inversa}) = E_a + |\Delta H|$.
- L'equazione di Arrhenius, $k = A e^{-E_a/RT}$, lega la costante di velocità alla temperatura; la regola «+10 °C, velocità doppia» vale solo per E_a vicine a 50 kJ/mol e per temperature vicine a quella ambiente.
- Un meccanismo è una sequenza di stadi elementari; solo per uno stadio elementare l'ordine coincide con i coefficienti. Lo stadio più lento determina la velocità complessiva; gli intermedi si formano e si consumano.
- Un catalizzatore offre un percorso con energia di attivazione più bassa, partecipa alla reazione e si rigenera; non cambia ΔH, ΔG né l'equilibrio. La catalisi può essere omogenea o eterogenea (marmitta catalitica); gli enzimi sono catalizzatori biologici, saturabili e inibibili.

ESERCIZI

Comprendere e ricordare

1. ● La velocità di una reazione in soluzione si esprime di solito in:
   A. L/(mol·s)
   B. mol/(L·s)
   C. mol·L/s
   D. s/(mol·L)

2. ● Nella reazione 2 A → 3 B il reagente A si consuma con velocità 0,040 mol/(L·s). Con quale velocità si forma B?
   A. 0,040 mol/(L·s)
   B. 0,027 mol/(L·s)
   C. 0,080 mol/(L·s)
   D. 0,060 mol/(L·s)

3. ● Quale di queste modifiche *non* aumenta la velocità della reazione fra un pezzo di marmo e l'acido cloridrico diluito?
   A. diluire l'acido con altra acqua
   B. ridurre il marmo in polvere
   C. scaldare la soluzione
   D. usare un acido più concentrato

4. ●● Un catalizzatore aumenta la velocità di una reazione perché:
   A. aumenta l'energia cinetica media delle molecole
   B. rende più negativo il ΔH della reazione
   C. offre un percorso alternativo con energia di attivazione più bassa
   D. sposta l'equilibrio verso i prodotti

5. ● Il tempo di dimezzamento di una reazione del primo ordine:
   A. si dimezza se la concentrazione iniziale raddoppia
   B. non dipende dalla concentrazione iniziale
   C. aumenta con il passare del tempo
   D. è uguale a $k \cdot \ln 2$

6. ●● La legge cinetica di una reazione è $v = k[\mathrm{A}][\mathrm{B}]^2$, con le concentrazioni in mol/L e il tempo in secondi. Le unità di k sono:
   A. s^{-1}
   B. L/(mol·s)
   C. mol/(L·s)
   D. $\mathrm{L}^2/(\mathrm{mol}^2\cdot\mathrm{s})$

7. ●● In un meccanismo di reazione a più stadi, lo stadio cineticamente determinante è:
   A. lo stadio più lento
   B. lo stadio più veloce
   C. sempre il primo stadio
   D. lo stadio con il ΔH più negativo

8. ●●● Una reazione esotermica ha E_a = 80 kJ/mol e ΔH = −50 kJ/mol. L'energia di attivazione della reazione inversa è:
   A. 30 kJ/mol
   B. 50 kJ/mol
   C. 130 kJ/mol
   D. −130 kJ/mol

Vero o falso

9. ● Una reazione spontanea, con $\Delta G < 0$, è sempre veloce.

10. ● Gli ordini di reazione si leggono sempre dai coefficienti dell'equazione bilanciata.

11. ● In una reazione del primo ordine passare da 1,0 mol/L a 0,50 mol/L richiede lo stesso tempo che passare da 0,50 mol/L a 0,25 mol/L.

12. ●● Un catalizzatore non partecipa alla reazione che accelera.

13. ●● Quando si aumenta la temperatura, la velocità di una reazione cresce soprattutto perché le molecole si urtano più spesso.

14. ●●● Secondo l'equazione di Arrhenius, quanto più grande è l'energia di attivazione tanto più la costante di velocità è sensibile alle variazioni di temperatura.

Applicare

15. ● Nella sintesi $N_2(g) + 3\ H_2(g) \rightarrow 2\ NH_3(g)$, la concentrazione di NH_3 passa da 0 a 0,0240 mol/L in 60 s. Calcola la velocità media di formazione di NH_3, la velocità media di reazione e le velocità medie di consumo di H_2 e di N_2.

16. ● La legge cinetica di una reazione è $v = k[A]^2[B]$. a) Qual è l'ordine complessivo? b) Come cambia la velocità se [A] raddoppia e [B] si dimezza? c) E se entrambe le concentrazioni triplicano?

17. ●● La reazione dell'acetone con lo iodio in ambiente acido, $CH_3COCH_3 + I_2 \rightarrow CH_3COCH_2I + HI$, è stata studiata con il metodo delle velocità iniziali (dati di esempio). Esp. 1: $[CH_3COCH_3]$ = 0,80 mol/L, $[I_2] = 1{,}0 \times 10^{-3}$ mol/L, $[H_3O^+]$ = 0,20 mol/L, $v_0 = 6{,}4 \times 10^{-6}$ mol/(L·s). Esp. 2: come l'1 ma $[CH_3COCH_3]$ = 1,60 mol/L, $v_0 = 1{,}28 \times 10^{-5}$ mol/(L·s). Esp. 3: come l'1 ma $[I_2] = 2{,}0 \times 10^{-3}$ mol/L, $v_0 = 6{,}4 \times 10^{-6}$ mol/(L·s). Esp. 4: come l'1 ma $[H_3O^+]$ = 0,40 mol/L, $v_0 = 1{,}28 \times 10^{-5}$ mol/(L·s). Trova gli ordini rispetto ai reagenti e allo ione H_3O^+, che catalizza la reazione, la legge cinetica e il valore di k con le sue unità.

18. ● Una reazione del primo ordine ha $k = 2{,}5 \times 10^{-3}\ s^{-1}$. Calcola il tempo di dimezzamento e la percentuale di reagente che rimane dopo 10,0 min.

19. ●● Nel modello semplificato del primo ordine, un farmaco ha tempo di dimezzamento 8,0 h. a) Dopo quanto tempo la sua concentrazione nel sangue si riduce a 1/16 del valore iniziale? b) Se la concentrazione iniziale è 20 mg/L, quanto vale dopo 12 h?

20. ●● In una reazione del primo ordine la concentrazione del reagente scende da 0,80 mol/L a 0,20 mol/L in 46 min. Calcola il tempo di dimezzamento e la costante di velocità.

21. ●● Una reazione ha $E_a = 75$ kJ/mol. Di quante volte aumenta la sua costante di velocità passando da 20 °C a 37 °C?

22. ●●● La costante di velocità di una reazione vale $3{,}0 \times 10^{-4}\ s^{-1}$ a 300 K e $2{,}4 \times 10^{-3}\ s^{-1}$ a 330 K. Calcola l'energia di attivazione.

23. ●●● Quale energia di attivazione deve avere una reazione perché la sua costante di velocità raddoppi esattamente passando da 25 °C a 35 °C?

24. ●●● Una reazione esotermica ha $E_a = 120$ kJ/mol e $\Delta H = -85$ kJ/mol. a) Calcola l'energia di attivazione della reazione inversa. b) Un catalizzatore abbassa E_a della reazione diretta a 70 kJ/mol: quanto valgono ora ΔH e E_a della reazione inversa? c) Supponendo invariato il fattore A, di quante volte aumenta la costante di velocità diretta a 25 °C?

25. ●● Per la reazione $H_2(g) + 2\ ICl(g) \rightarrow I_2(g) + 2\ HCl(g)$ è stato proposto il meccanismo: stadio 1 (lento) $H_2 + ICl \rightarrow HI + HCl$; stadio 2 (veloce) $HI + ICl \rightarrow I_2 + HCl$. a) Verifica che la somma degli stadi dà l'equazione complessiva. b) Individua l'intermedio. c) Indica la molecolarità di ciascuno stadio. d) Scrivi la legge cinetica prevista.

Leggere dati e figure

26. ●● Osserva la Figura 2.1. a) Leggi [B] a $t = 100$ s e calcola la velocità media di formazione di B fra 0 e 100 s. b) Confrontala con la velocità media di consumo di A nello stesso intervallo. c) La velocità istantanea di formazione di B a 100 s è maggiore o minore di quella media? Perché?

27. ●● In un'esperienza con acqua ossigenata e patata cruda si misurano questi volumi di O_2 (dati di esempio): 0 s, 0,0 mL; 30 s, 16,6 mL; 60 s, 28,2 mL; 90 s, 36,3 mL; 120 s, 42,0 mL; 180 s, 48,7 mL; 240 s, 51,9 mL; 360 s, 54,3 mL. a) Calcola la velocità media di sviluppo del gas, in mL/s, nei primi 30 s e fra 120 s e 180 s. b) Spiega perché diminuisce. c) Il volume finale atteso è circa 55 mL: dopo quanto tempo, circa, se n'era formata la metà? E tre quarti? I dati sono compatibili con una cinetica del primo ordine?

28. ●●● Osserva la Figura 2.6. a) Quanti stadi elementari ha il meccanismo e quale specie è l'intermedio? b) Quale stadio è cineticamente determinante e come lo riconosci dal grafico? c) La reazione complessiva è esotermica o endotermica? d) Spiega perché la legge cinetica non contiene [CO].

29. ●●● Osserva la Figura 2.4. a) Quale frazione di molecole supera la soglia a 300 K e a 400 K? b) Di quante volte aumenta questa frazione, e di quante volte aumenta l'energia cinetica media delle molecole? c) Usa il confronto per spiegare perché la temperatura ha un effetto così forte sulla velocità delle reazioni.

Indagare e argomentare

30. ●● La reazione fra il tiosolfato di sodio e l'acido cloridrico diluito forma zolfo solido, che intorbida la soluzione: posta la beuta su una croce disegnata su un foglio, si misura il tempo dopo il quale la croce non si vede più. Progetta un esperimento controllato per studiare l'effetto della temperatura sulla velocità: indica la variabile indipendente, quella dipendente, le variabili da tenere costanti, come useresti i tempi misurati e le norme di sicurezza (la reazione libera anche diossido di zolfo, SO_2, irritante).

31. ●●● Un sacco di farina, se si incendia, brucia lentamente; una nube di farina dispersa nell'aria di un mulino può esplodere. Spiega la differenza con la teoria degli urti, indica quali condizioni devono essere presenti contemporaneamente perché avvenga un'esplosione di polveri e proponi tre misure di prevenzione, motivandole.

32. ●●● Spiega perché un singolo atomo di cloro liberato da un CFC può distruggere moltissime molecole di ozono, usando i concetti di catalizzatore e di intermedio. Perché i CFC, molto poco reattivi al livello del suolo, sono pericolosi proprio per questa ragione? Che cosa ha stabilito il Protocollo di Montréal del 1987?

PER APPROFONDIRE

- [ATK] P. Atkins, L. Jones, L. Laverman, *Chemical Principles*: il capitolo sulla cinetica chimica, con le leggi cinetiche integrate, il grafico di Arrhenius e i meccanismi di reazione, per chi vuole vedere come si ricavano le formule di questo capitolo.
- [TRO] N. J. Tro, *Chemistry: A Molecular Approach*: il capitolo sulla cinetica, ricco di problemi risolti sul metodo delle velocità iniziali, sui tempi di dimezzamento e sull'equazione di Arrhenius.
- [CAM] L. A. Urry e altri, *Campbell Biology*: le pagine sugli enzimi, la saturazione e la regolazione dell'attività enzimatica, per collegare la cinetica chimica al metabolismo.

Glossario del capitolo

Catalisi eterogenea
Catalisi in cui il catalizzatore è in una fase diversa da quella dei reagenti, di solito un solido; se è nella stessa fase si parla di catalisi omogenea.

Catalizzatore
Sostanza che aumenta la velocità di una reazione offrendo un percorso con energia di attivazione più bassa; partecipa alla reazione e si rigenera, senza cambiare ΔH, ΔG né l'equilibrio.

Cinetica chimica
Parte della chimica che studia la velocità delle reazioni, i fattori che la influenzano e i meccanismi con cui avvengono.

Complesso attivato
Struttura instabile di massima energia lungo il percorso di reazione, con i vecchi legami parzialmente rotti e i nuovi parzialmente formati; detto anche stato di transizione.

Costante di velocità
Il fattore k della legge cinetica; non dipende dalle concentrazioni ma dalla reazione, dalla temperatura e dall'eventuale catalizzatore.

Energia di attivazione
Energia minima che le particelle devono possedere nell'urto perché la reazione avvenga; nel profilo energetico è la differenza fra il complesso attivato e i reagenti.

Equazione di Arrhenius
Relazione $k = A e^{-E_a/RT}$ fra la costante di velocità, l'energia di attivazione e la temperatura assoluta (1889).

Inibitore
Sostanza che riduce l'attività di un enzima, legandosi al sito attivo (competitivo) o a un'altra parte della proteina (non competitivo).

Intermedio di reazione
Specie che si forma in uno stadio di un meccanismo e si consuma in uno stadio successivo; non compare nell'equazione complessiva.

Legge cinetica
Relazione fra la velocità di una reazione e le concentrazioni dei reagenti, del tipo $v = k[\mathrm{A}]^m[\mathrm{B}]^n$.

Meccanismo di reazione
Sequenza di stadi elementari attraverso cui i reagenti si trasformano nei prodotti; la somma degli stadi dà l'equazione complessiva.

Metodo delle velocità iniziali
Metodo per trovare gli ordini di reazione: si misura la velocità iniziale cambiando la concentrazione di un solo reagente per volta.

Ordine di reazione
Esponente di una concentrazione nella legge cinetica; si determina con gli esperimenti. L'ordine complessivo è la somma degli ordini.

Profilo energetico
Grafico dell'energia potenziale del sistema lungo la coordinata di reazione; mostra l'energia di attivazione e ΔH.

Stadio cineticamente determinante
Lo stadio più lento di un meccanismo, che fissa la velocità della reazione complessiva.

Stadio elementare
Singolo evento a livello molecolare (un urto o la rottura di una molecola); solo per esso la legge cinetica si scrive dai coefficienti. Il numero di particelle che vi partecipano è la molecolarità.

Tempo di dimezzamento
Tempo in cui la concentrazione di un reagente si riduce alla metà; per una reazione del primo ordine vale $\ln 2/k$ ed è indipendente dalla concentrazione.

Teoria degli urti
Modello secondo cui reagiscono solo le particelle che si urtano con l'orientazione adatta e con energia almeno uguale all'energia di attivazione.

Velocità di reazione
Variazione della concentrazione di un reagente o di un prodotto nell'unità di tempo, divisa per il suo coefficiente stechiometrico e presa positiva; si misura in mol/(L·s).

Velocità istantanea
Velocità di reazione in un preciso istante: è la pendenza della tangente al grafico concentrazione–tempo (con il segno cambiato per un reagente).

Soluzioni

1. B. La velocità è una variazione di concentrazione (mol/L) divisa per un tempo (s).

2. D. $\Delta[B]/\Delta t = (3/2) \cdot 0{,}040 = 0{,}060$ mol/(L·s).

3. A. Diluire l'acido diminuisce la concentrazione e quindi la velocità; le altre tre modifiche la aumentano.

4. C. Il catalizzatore apre un percorso diverso con E_a più bassa; non cambia l'energia delle molecole, ΔH né l'equilibrio.

5. B. $t_{½} = \ln 2/k$, che non contiene $[A]_0$.

6. D. $k = v/([A][B]^2)$: (mol/(L·s)) / $(\text{mol/L})^3$ = $\text{L}^2/(\text{mol}^2\cdot\text{s})$; è una reazione del terzo ordine complessivo.

7. A. La velocità complessiva è fissata dallo stadio più lento, quello con la barriera più alta.

8. C. $E_a(\text{inversa}) = E_a + |\Delta H| = 80 + 50 = 130$ kJ/mol.

9. F. La spontaneità dipende da ΔG, la velocità da E_a: la trasformazione del diamante in grafite è spontanea ma lentissima.

10. F. Gli ordini si determinano sperimentalmente; coincidono con i coefficienti solo per uno stadio elementare (per 2 NO + 2 H_2 l'ordine in H_2 è 1).

11. V. Nel primo ordine il tempo di dimezzamento è costante e non dipende dalla concentrazione.

12. F. Il catalizzatore partecipa alla reazione, formando intermedi, e viene rigenerato in uno stadio successivo.

13. F. La frequenza degli urti cresce poco (come $\sqrt{T}$); cresce molto, invece, la frazione di urti con energia almeno pari a E_a.

14. V. In $\ln(k_2/k_1) = (E_a/R)(1/T_1 - 1/T_2)$ il rapporto cresce con E_a.

15. $\Delta[NH_3]/\Delta t = 0{,}0240/60 = 4{,}0 \times 10^{-4}$ mol/(L·s); $v = (1/2) \cdot 4{,}0 \times 10^{-4} = 2{,}0 \times 10^{-4}$ mol/(L·s); consumo di H_2 = $3v = 6{,}0 \times 10^{-4}$ mol/(L·s); consumo di $N_2 = v = 2{,}0 \times 10^{-4}$ mol/(L·s).

16. a) 2 + 1 = 3. b) $2^2 \cdot (1/2) = 2$: la velocità raddoppia. c) $3^2 \cdot 3 = 27$: la velocità diventa 27 volte maggiore.

17. Esp. 1 → 2: [acetone] ×2, v ×2 → ordine 1 nell'acetone. Esp. 1 → 3: $[I_2]$ ×2, v invariata → ordine 0 nello iodio. Esp. 1 → 4: $[H_3O^+]$ ×2, v ×2 → ordine 1. Legge: $v = k[CH_3COCH_3][H_3O^+]$, ordine complessivo 2. $k = 6{,}4 \times 10^{-6} / (0{,}80 \cdot 0{,}20) = 4{,}0 \times 10^{-5}$ L/(mol·s).

18. $t_{½} = 0{,}693 / 2{,}5 \times 10^{-3}\ \text{s}^{-1} = 2{,}8 \times 10^2$ s (277 s, circa 4,6 min). Dopo 600 s: $kt = 2{,}5 \times 10^{-3} \cdot 600 = 1{,}5$, quindi $[A]/[A]_0 = e^{-1{,}5} = 0{,}22$, cioè rimane il 22 %.

19. a) $1/16 = (1/2)^4$: 4 tempi di dimezzamento, 4 · 8,0 h = 32 h. b) 12 h = 1,5 $t_{½}$: $20 \cdot (1/2)^{1{,}5} = 20 \cdot 0{,}354 = 7{,}1$ mg/L.

20. 0,80 → 0,40 → 0,20 mol/L: due tempi di dimezzamento in 46 min, quindi $t_{½} = 23$ min; $k = 0{,}693/23$ min $= 3{,}0 \times 10^{-2}\ \text{min}^{-1}$ $(5{,}0 \times 10^{-4}\ \text{s}^{-1})$.

21. $T_1 = 293{,}15$ K, $T_2 = 310{,}15$ K; $1/T_1 - 1/T_2 = 1{,}870 \times 10^{-4}\ \text{K}^{-1}$; $\ln(k_2/k_1) = (75\,000/8{,}314) \cdot 1{,}870 \times 10^{-4} = 1{,}69$; $k_2/k_1 = 5{,}4$.

22. $\ln(2{,}4 \times 10^{-3} / 3{,}0 \times 10^{-4}) = \ln 8{,}0 = 2{,}079$; $1/300 - 1/330 = 3{,}03 \times 10^{-4}\ \text{K}^{-1}$; $E_a = 8{,}314 \cdot 2{,}079 / 3{,}03 \times 10^{-4} = 5{,}7 \times 10^4$ J/mol = 57 kJ/mol.

23. $\ln 2 = (E_a/8{,}314)(1/298{,}15 - 1/308{,}15)$; $1/298{,}15 - 1/308{,}15 = 1{,}088 \times 10^{-4}\ \text{K}^{-1}$; $E_a = 8{,}314 \cdot 0{,}693 / 1{,}088 \times 10^{-4} = 5{,}29 \times 10^4$ J/mol ≈ 53 kJ/mol.

24. a) $E_a(\text{inversa}) = 120 + 85 = 205$ kJ/mol. b) ΔH non cambia, −85 kJ/mol; $E_a(\text{inversa}) = 70 + 85 = 155$ kJ/mol (anche la barriera inversa scende di 50 kJ/mol). c) $k_{cat}/k = e^{50\,000/(8{,}314 \cdot 298{,}15)} = e^{20{,}2} = 5{,}8 \times 10^8$.

25. a) Sommando: $H_2 + 2\,ICl + HI \rightarrow HI + I_2 + 2\,HCl$; si elimina HI e resta $H_2 + 2\,ICl \rightarrow I_2 + 2\,HCl$. b) L'intermedio è HI. c) Entrambi gli stadi sono bimolecolari. d) Lo stadio lento è il primo: $v = k[H_2][ICl]$, del primo ordine in ciascun reagente (non del secondo in ICl, come suggerirebbe l'equazione complessiva).

26. a) [B] = 2 · (1,00 − 0,37) = 1,26 mol/L; velocità media = 1,26/100 = $1{,}3 \times 10^{-2}$ mol/(L·s). b) È il doppio della velocità media di consumo di A ($6{,}3 \times 10^{-3}$ mol/(L·s)), come vuole il coefficiente 2. c) Minore: la tangente a [B] in 100 s ha pendenza $2 \cdot 3{,}7 \times 10^{-3} = 7{,}4 \times 10^{-3}$ mol/(L·s), perché la reazione rallenta man mano che A si consuma.

27. a) Primi 30 s: 16,6/30 = 0,55 mL/s; fra 120 e 180 s: (48,7 − 42,0)/60 = 0,11 mL/s. b) H_2O_2 si consuma e la sua concentrazione diminuisce, quindi diminuisce la velocità. c) Metà (circa 27,5 mL) a circa 60 s; tre quarti (circa 41 mL) a circa 120 s: il secondo dimezzamento dura quanto il primo, come in una cinetica del primo ordine.

28. a) Due stadi; l'intermedio è NO_3, nella valle fra le due barriere. b) Il primo, perché la sua barriera ($E_{a,1}$) è la più alta. c) Esotermica: i prodotti stanno più in basso dei reagenti, $\Delta H° = -224{,}9$ kJ. d) CO interviene solo nel secondo stadio, veloce; la velocità è fissata dal primo stadio, bimolecolare in NO_2: $v = k[NO_2]^2$.

29. a) 4,6 % a 300 K e 11,1 % a 400 K. b) La frazione aumenta di 11,1/4,6 ≈ 2,4 volte; l'energia cinetica media, proporzionale a T, di 400/300 = 1,33 volte. c) La velocità dipende dal numero di urti con energia oltre la soglia, che cresce molto più dell'energia media; con le energie di attivazione reali, più alte, l'effetto è ancora maggiore.

30. Traccia. Variabile indipendente: la temperatura (per esempio 20, 30, 40, 50 °C, misurata con un termometro, scaldando le soluzioni separatamente a bagnomaria prima di mescolarle). Variabile dipendente: il tempo t di scomparsa della croce; $1/t$ è proporzionale alla velocità media. Da tenere costanti: volumi e concentrazioni delle due soluzioni, beuta, foglio e croce, osservatore, agitazione. Ripetere ogni misura almeno due volte e fare un grafico di $1/t$ in funzione della temperatura. Sicurezza: occhiali e guanti, soluzioni diluite, locale ben aerato o cappa per SO_2, non annusare, scarti nei contenitori indicati.

31. Traccia. La reazione avviene sulla superficie: nella nube ogni granello è circondato dall'aria, la superficie di contatto con l'ossigeno è enorme e gli urti efficaci sono moltissimi, così la combustione si propaga in una frazione di secondo; il calore liberato alza la temperatura e accelera ancora la reazione, e i gas caldi in un ambiente chiuso fanno salire la pressione. Servono insieme: polvere combustibile fine, dispersa in aria in concentrazione adatta, ossigeno, un innesco e un ambiente confinato. Prevenzione: aspirazione e pulizia frequente (niente nube), niente fiamme e scintille, impianti elettrici adatti e messa a terra contro l'elettricità statica, pannelli di sfogo nei silos.

32. Traccia. $Cl + O_3 \rightarrow ClO + O_2$ e $ClO + O \rightarrow Cl + O_2$: il cloro si consuma nel primo stadio e si rigenera nel secondo, quindi agisce da catalizzatore omogeneo e può ripetere il ciclo moltissime volte; ClO è l'intermedio. Proprio perché sono poco reattivi in basso, i CFC non vengono distrutti nella troposfera e arrivano intatti nella stratosfera, dove i raggi ultravioletti li spezzano liberando il cloro. Il Protocollo di Montréal (1987) ha stabilito la riduzione progressiva e poi l'eliminazione della produzione dei CFC e di altre sostanze che danneggiano l'ozono.