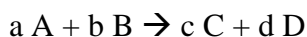


Principi di cinetica chimica per il corso di Chimica Fisica I

1. Definizione di velocità di reazione

Consideriamo una reazione generica:

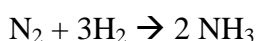


Come misura della velocità di reazione si assume la diminuzione della concentrazione di uno dei reagenti o l'aumento della quantità di uno di prodotti per unità di tempo:

$$v = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{c} \frac{d[C]}{dt} = \frac{1}{d} \frac{d[D]}{dt} \quad \text{eq. 1.1}$$

I coefficienti stechiometrici, che dividono le derivate rispetto al tempo delle concentrazioni di reagenti e prodotti, tengono conto del fatto che le velocità di variazione di concentrazione delle varie specie sono legate fra loro. I coefficienti stechiometrici hanno il segno negativo per i reagenti e positivo per i prodotti in modo che la velocità di reazione sia una quantità positiva.

Nella reazione:



$$-\frac{d[N_2]}{dt} = -\frac{1}{3} \frac{d[H_2]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d[NH_3]}{dt}$$

in quanto la concentrazione dell'azoto diminuisce con una velocità che è 1/2 di quella con la quale aumenta la concentrazione di ammoniaca e 1/3 di quella con cui diminuisce la concentrazione di idrogeno.

La velocità di reazione può essere definita anche in termini di **grado di avanzamento** della reazione ξ . Il grado di avanzamento permette di esprimere la variazione nel corso della reazione del numero di moli della specie i-esima come:

$$dn_i = v_i d\xi$$

dove dn_i è la variazione infinitesima del numero di moli del componente i-esimo, v_i è il coefficiente stechiometrico della specie i-esima e $d\xi$ la variazione infinitesima del grado di avanzamento della reazione.

La velocità di reazione può essere definita allora come:

$$v_n = \frac{d\xi}{dt} = -\frac{1}{a} \frac{dn_a}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{dn_b}{dt} = \frac{1}{c} \frac{dn_c}{dt} = \frac{1}{d} \frac{dn_d}{dt} \quad \text{eq. 1.2}$$

In questo caso $v_1=a$, $v_2=b$, $v_3=c$ e $v_4=d$

L'eq. 1.2 è più generale in quanto esprime la velocità di reazione come derivata del numero di moli dei vari componenti rispetto al tempo e può essere applicata a sistemi eterogenei costituiti da due o più fasi. Per esempio liquido-solido, liquido-liquido ecc.

Per sistemi omogenei se il volume V rimane costante, le velocità definite dalle eq. 1.1 e 1.2 sono legate dalla relazione:

$$v_n = \frac{V}{v_i} \frac{d[i]}{dt}$$

dato che: $\frac{dn_i}{dt} = \frac{d(V[i])}{dt} = V \frac{d[i]}{dt}$

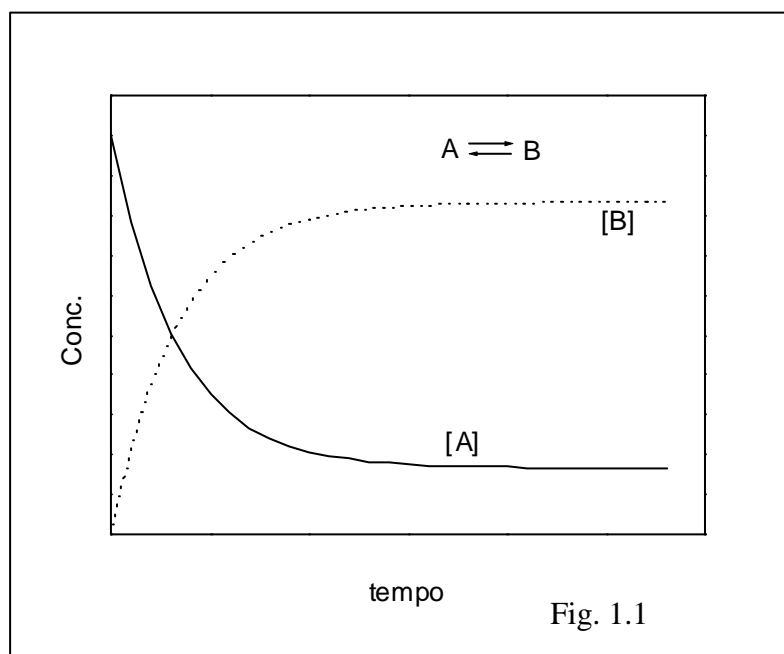
Per le reazioni in fase gassosa invece delle concentrazioni conviene usare le pressioni parziali dei reagenti e dei prodotti. Queste sono legate alle concentrazioni attraverso l'equazione dei gas perfetti:

$$p_i = \frac{n_i}{V} RT = C_i RT$$

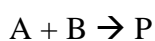
dove p_i , n_i e C_i sono, rispettivamente, la pressione parziale, il numero di moli e la concentrazione (moli/unità di volume) del componente i -esimo, R la costante dei gas e T la temperatura assoluta.

1.1 Equazioni cinetiche.

Nel corso della reazione variano sia le quantità delle specie reagenti e dei prodotti di reazione e varia la velocità con la quale i reagenti si trasformano nei prodotti (figura 1.1).



Sperimentalmente si trova che un gran numero di reazioni hanno velocità che sono proporzionali alla concentrazione di uno o due dei reagenti ciascuna elevata ad un esponente intero, piccolo. Se consideriamo una generica reazione dove A e B sono reagenti che danno origine ad una serie di prodotti P la velocità di reazione con tale dipendenza dalle concentrazioni saranno del tipo:



$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A] \quad \text{eq. 1.3 (1° ordine)}$$

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]^2 \quad \text{eq. 1.4 (2° ordine)}$$

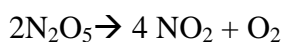
$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A][B] \quad \text{eq. 1.5 (2° ordine , 1° ordine rispetto a A e B)}$$

Queste equazioni si chiamano **equazioni cinetiche**. In queste equazioni k è una costante (che dipende solo dalla temperatura) chiamata **costante di velocità**.

E' possibile classificare le reazioni in base ai coefficienti ai quali sono elevate le concentrazioni delle specie reagenti che compaiono nell'equazione cinetica. L'ordine relativo ad un certo componente è l'esponente al quale è elevata la sua concentrazione nell'equazione cinetica. L'ordine complessivo di una reazione è dato dalla somma degli ordini dei componenti. L'eq. 1.3 descrive una **reazione del primo ordine**. L'eq. 1.4 descrive una **reazione del secondo ordine**. L'eq. 1.5 è ancora una equazione cinetica del secondo ordine che risulta essere del primo ordine rispetto A e del primo ordine rispetto a B.

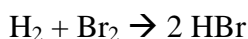
L'equazioni cinetica si determina sperimentalmente e non può essere ricavata dalla stechiometria della reazione.

La reazione sotto riportata ha una cinetica del primo ordine:



$$-\frac{d[\text{N}_2\text{O}_5]}{dt} = k[\text{N}_2\text{O}_5]$$

La reazione :



ha una equazione cinetica complicata

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

L'equazione cinetica permette di prevedere la velocità di reazione, dati la composizione della miscela di reazione ed il valore della costante di velocità. L'equazione cinetica, che è una descrizione quantitativa dei dati sperimentali, costituisce un criterio per stabilire il meccanismo di reazione (che deve essere compatibile con l'equazione cinetica sperimentale).

Non tutte le reazioni chimiche seguono equazioni semplici. Alcune equazioni cinetiche contengono concentrazioni elevate a coefficienti frazionari; altre hanno espressioni algebriche complicate (tipo quella della reazione di formazione di HBr a partire da H_2 e Br_2). Equazioni cinetiche di questo tipo indicano un meccanismo di reazione che coinvolge stadi successivi. Comunque, c'è un numero abbastanza grande di reazioni che sono del primo o del secondo ordine (almeno in certe condizioni) da rendere utile la classificazione delle reazioni dal punto di vista dell'ordine.

1.2 Reazioni del primo ordine.

Nelle equazioni cinetiche del primo ordine la velocità con cui diminuisce la concentrazione di un reagente è proporzionale alla concentrazione di quel reagente:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A] \quad \text{eq. 1.6}$$

Se al tempo $t=0$ la concentrazione di A è $[A]_0$ integrando l'eq. 1.6 si ottiene:

$$\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]'}{[A]'} = -k \int_0^t dt'$$

$$\ln [A] - \ln [A]_0 = -kt \quad \text{eq. 1.7}$$

$$[A] = [A]_0 \exp(-kt) \quad \text{eq. 1.8}$$

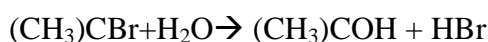
Per una reazione del primo ordine la concentrazione del reagente diminuisce esponenzialmente con il tempo (eq. 1.8).

Dall'eq. 1.7 si vede che riportando il $\ln[A]$ in funzione del tempo, si ha una retta il cui coefficiente angolare è la costante di velocità k cambiata di segno.

Il **tempo di dimezzamento** è il tempo $t_{1/2}$ necessario perché la concentrazione o la quantità di reagente diventi la metà del suo valore iniziale. Per le reazioni del primo ordine $t_{1/2}$ è indipendente dalla concentrazione iniziale:

$$\ln \frac{[A]_0}{\frac{[A]_0}{2}} = \ln 2 = kt_{1/2} \quad t_{1/2} = 0.693/k \quad \text{eq. 1.9}$$

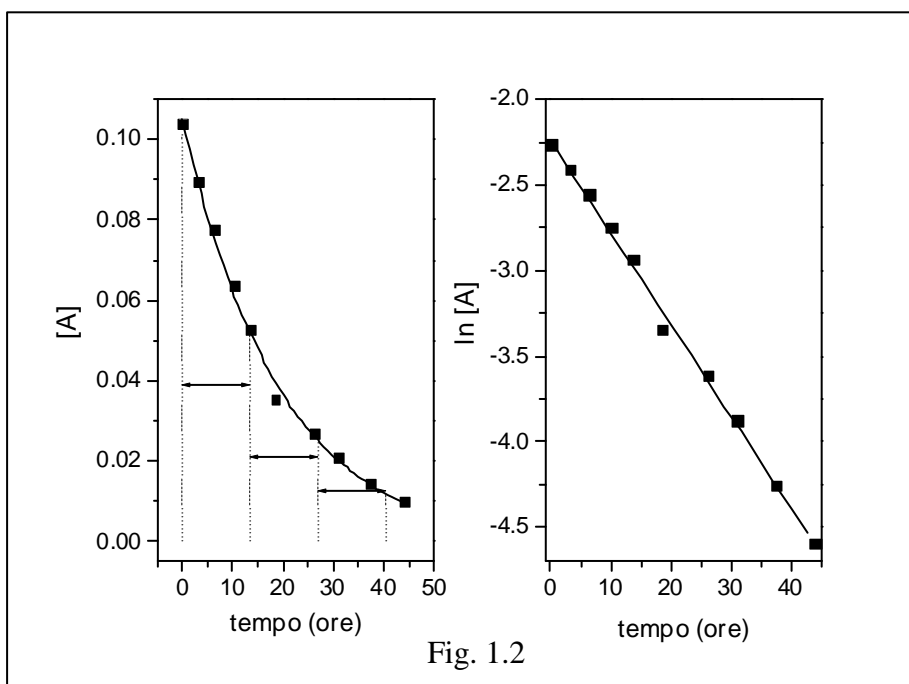
Nella fig. 1.2 è mostrato l'andamento della concentrazione di $(\text{CH}_3)\text{CBr}$ nel corso della reazione di idrolisi (che segue una cinetica del primo ordine):



Nella fig. 1.2 è mostrato come gli intervalli di tempo necessari perché concentrazioni differenti di reagente si dimezzino sono uguali. Nella figura 1.2 si vede l'andamento lineare di $\ln[A]$ in funzione del tempo. La pendenza della retta è uguale $-k$.

Le reazioni di decadimento nucleare di specie radioattive seguono cinetiche del primo ordine. Alcune reazioni chimiche che seguono cinetiche del primo ordine sono riportate nella tabella seguente.

Reazione	T (°C)	k (sec ⁻¹)	t _{1/2}
2 N ₂ O ₅ → 4 NO ₂ + O ₂	25	3,14x10 ⁻⁵	6,1 ore
C ₂ H ₆ → 2CH ₃	700	5,46x10 ⁻⁴	21,2 min.
(CH ₃) ₃ CBr + H ₂ O → (CH ₃) ₃ COH + HBr	25	1,44x10 ⁻⁵	13,4 ore



1.3 Reazioni del secondo ordine.

Consideriamo un' equazione cinetica del secondo ordine dove la velocità con cui diminuisce la concentrazione di un reagente è proporzionale al quadrato della concentrazione di quel reagente:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]^2 \quad \text{eq. 1.10}$$

Questa equazione può essere integrata per ottenere la concentrazione di A in funzione del tempo

$$-\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]'}{[A]'^2} = k \int_0^t dt' \quad \text{eq. 1.11}$$

$$\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = kt \quad \text{eq. 1.12}$$

In fig. 1.3 è riportato la concentrazione di [A] in funzione del tempo per una cinetica del secondo ordine.

Riportando $1/[A]$ in funzione del tempo si ottiene in questo caso una linea retta il cui coefficiente angolare è la costante di velocità.

Per reazioni del secondo ordine il tempo di dimezzamento dipende dalla concentrazione iniziale:

$$t_{1/2} = \frac{1}{k[A]_0} \quad \text{eq. 1.13}$$

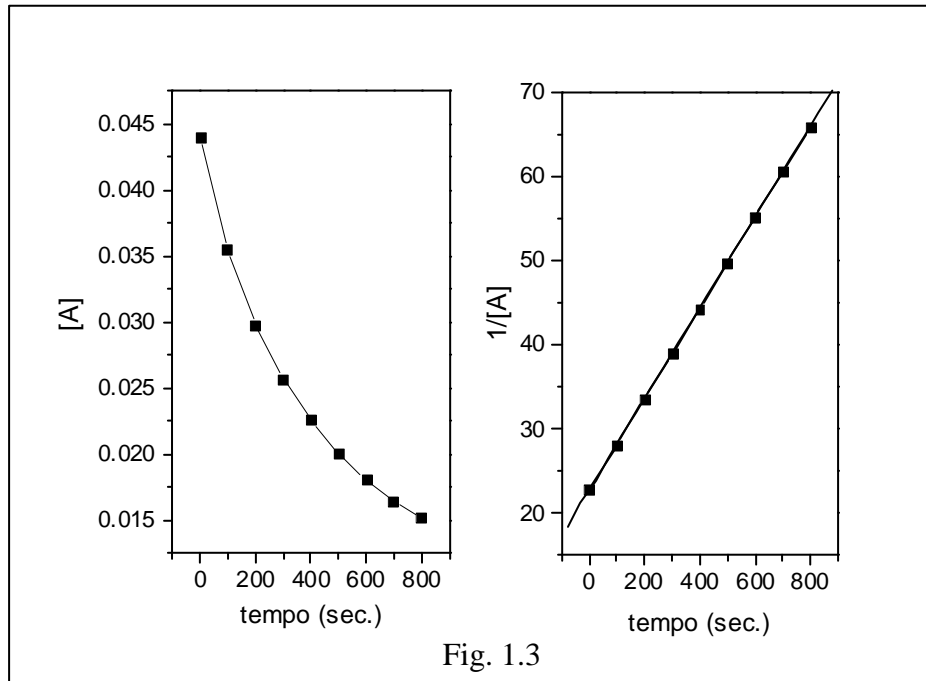


Fig. 1.3

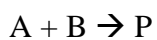
La dipendenza esplicita di [A] dal tempo è data da:

$$[A] = \frac{[A]_0}{1 + kt[A]_0}$$

Per una reazione complessivamente del secondo ordine, ma del primo ordine rispetto a ciascuno dei due reagenti A e B, l'equazione cinetica è:

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

Se la stechiometria della reazione è:



e x è la diminuzione della concentrazione di A al tempo t le concentrazioni di A e B al tempo t saranno:

$$[A] = [A]_0 - x$$

$$[B] = [B]_0 - x$$

dove [A]₀ e [B]₀ sono le concentrazioni iniziali di A e B

$$-\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d([A]_0 - x)}{dt} = \frac{dx}{dt} = k([A]_0 - x)([B]_0 - x)$$

$$\frac{dx}{([A]_0 - x)([B]_0 - x)} = k dt \quad \text{eq. 1.14}$$

Dato che:
$$\frac{1}{([A]_0 - x)([B]_0 - x)} = \frac{1}{[B]_0 - [A]_0} \left(\frac{1}{[A]_0 - x} - \frac{1}{[B]_0 - x} \right)$$

L'eq. 1.14 si può integrare:

$$\frac{1}{[B]_0 - [A]_0} \int_0^x \left(\frac{1}{[A]_0 - x'} - \frac{1}{[B]_0 - x'} \right) dx' = k t$$

ottenendo:

$$\frac{1}{[B]_0 - [A]_0} \ln \left(\frac{[A]_0[B]}{[B]_0[A]} \right) = k t$$

Nella seguente tabella sono riportate alcuni esempi di reazioni del secondo ordine

Reazione	T (°C)	k (moli ⁻¹ litro sec ⁻¹)
2NOBr → 2NO + Br ₂	10	0,80
2I → I ₂	23	7x10 ⁹
2NO ₂ → 2 NO + O ₂	300	0.54

Se per esempio il reagente B è in forte eccesso rispetto a A, si può assumere che la sua concentrazione non cambi in modo significativo nel corso della reazione. Quindi $[B] \approx [B]_0$

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[B]_0[A] = k'[A]$$

Reazioni di questo tipo sono definite di pseudo I ordine in quanto, pur essendo del II ordine, hanno una cinetica del primo ordine con costante di velocità apparente $k' = k[B]_0$. Un esempio di reazioni di questo tipo sono quelle nelle quali uno dei reagenti è il solvente (presente in forte eccesso rispetto al soluto).

1.4 Metodo delle velocità iniziali per la determinazione dell'ordine di reazione.

Supponiamo di voler determinare l'ordine di una reazione che segue una equazione cinetica del tipo

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]^n[B]^m$$

La velocità iniziale della reazione v_0 sarà data da

$$v_0 = -\frac{d[A]_0}{dt} = k[A]_0^n[B]_0^m$$

dove $[A]_0$ e $[B]_0$ sono le concentrazioni iniziali di A e B rispettivamente. La velocità di reazione iniziale può essere determinata estrapolando a $t=0$ la velocità misurata nei primi stadi della reazione.

$$\log(v_0) = \log(k[A]_0^n[B]_0^m) = n \log[A]_0 + m \log[B]_0 + \log k$$

Si determina la velocità iniziale della reazione a differenze concentrazioni iniziali di A e B. Riportando la v_0 in funzione di $[A]_0$ si ottiene una retta la cui pendenza è l'ordine di reazione rispetto ad A. L'ordine rispetto a B si ottiene dalla pendenza della retta di v_0 in funzione di $[B]$.

2. Stadi elementari e meccanismi di reazione.

Una reazione chimica è il risultato di urti fra le molecole dei reagenti in seguito ai quali si ha la rottura di legami chimici e la formazione di nuovi.

La maggior parte delle reazioni è il risultato di una serie di **stadi elementari** a ciascuno dei quali partecipano una o al massimo due specie molecolari. L'insieme di questi stadi elementari costituisce il **meccanismo di reazione** che permette di passare dai reagenti ai prodotti. Si definisce **molecolarità** di uno stadio elementare di reazione il numero di molecole reagenti che vi prendono parte.

Una reazione monomolecolare è una reazione elementare nella quale si ha la scissione di una molecola o la riorganizzazione dei suoi atomi in una nuova struttura (isomerizzazione):



Una reazione bimolecolare è una reazione elementare che implica l'urto fra due molecole:

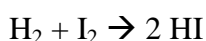


Si deve distinguere fra ordine e molecolarità. L'ordine è una grandezza ricavata sperimentalmente dall'equazione cinetica. La molecolarità si riferisce al numero di specie molecolari reagenti coinvolte in uno stadio elementare di un meccanismo di reazione ipotizzato per spiegare i risultati sperimentali.

Se una reazione avviene in un solo stadio elementare allora ordine e molecolarità coincidono.

Se una reazione è costituita da un solo stadio monomolecolare la sua cinetica sarà del primo ordine perché la velocità con la quale le molecole A si trasformano sarà proporzionale al numero di molecole soggetto a tale trasformazione.

Nel caso di una reazione bimolecolare la velocità di reazione dipende dalla velocità con la quale si incontrano le molecole dei reagenti e questa è proporzionale al prodotto delle loro concentrazioni. Quindi si avrà una cinetica del secondo ordine. Una reazione costituita da un solo stadio bimolecolare ha necessariamente una cinetica del secondo ordine. Il contrario non è vero in quanto una cinetica del secondo ordine può essere il risultato di un meccanismo di reazione che coinvolge più stadi. Per esempio la reazione :



Segue una cinetica del secondo ordine anche se ha un meccanismo di reazione che comprende più stadi elementari.

2.1 Reazioni consecutive.

Consideriamo un meccanismo di reazione che consiste di due stadi monomolecolari consecutivi:



La velocità con cui varia [A] è uguale a:

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_1[A] \quad \text{eq. 2.1}$$

La velocità con cui varia [B] è:

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1[A] - k_2[B] \quad \text{eq. 2.2}$$

in quanto la prima reazione porta ad un aumento di [B] mentre la seconda reazione ad una diminuzione

La velocità con cui cambia [C] è data da:

$$\frac{d[C]}{dt} = k_2[B] \quad \text{eq. 2.3}$$

La soluzione dell'eq. 2.1 è:

$$[A] = [A]_0 \exp(-k_1 t)$$

Sostituendo questa espressione nell'eq. 2.2 con la condizione che $[B]_0$ sia 0 la soluzione della equazione differenziale ottenuta è:

$$[B] = [A]_0 k_1 \frac{\exp(-k_1 t) - \exp(-k_2 t)}{k_2 - k_1} \quad \text{eq. 2.4}$$

La velocità con cui si forma C si può ricavare integrando l'eq. 2.3 (introducendo l'espressione di [B] riportata sopra) oppure dalla condizione che in ogni istante della reazione:

$$[A]_0 = [A] + [B] + [C]$$

In questo modo si ottiene:

$$[C] = [A]_0 \left\{ 1 + \frac{k_1 \exp(-k_2 t) - k_2 \exp(-k_1 t)}{k_2 - k_1} \right\} \quad \text{eq. 2.4}$$

Quando si hanno reazioni consecutive la velocità di reazione è determinata dallo stadio più lento. Nell'equazione cinetica risultante compare solo la costante di velocità dello stato più lento. Lo stadio più lento viene chiamato anche **stadio determinante della velocità di reazione**.

Supponiamo che nell'esempio considerato la prima reazione sia molto più veloce della prima ovvero $k_1 \gg k_2$. Significa che l'intermedio B si forma rapidamente e si trasforma lentamente nel prodotto C. Sulla base di queste ipotesi l'eq. 2.4 diventa allora:

$$[C] \cong [A]_0 \left\{ 1 + \frac{k_1 \exp(-k_2 t)}{k_2 - k_1} \right\} \cong [A]_0 \{1 - \exp(-k_2 t)\} \quad \text{eq. 2.5}$$

dato che $\exp(-k_1 t) \ll \exp(-k_2 t)$

Come si vede la velocità di reazione (velocità con cui si forma C) risulta regolata dalla costante di velocità dello stadio più lento.

Se invece $k_1 \ll k_2$ ovvero B si forma molto lentamente e una volta formato si trasforma rapidamente nel prodotto C. Ovvero B è un intermedio molto reattivo. In questo caso l'eq. 2.4 diventa:

$$[C] \cong [A]_0 \left\{ 1 - \frac{k_2 \exp(-k_1 t)}{k_2 - k_1} \right\} \cong [A]_0 \{1 - \exp(-k_1 t)\} \quad \text{eq. 2.6}$$

L'andamento di [A], [B] e [C] in funzione del tempo è mostrato in fig. 2.1 per i due casi. Si osserva che quando $k_1 \gg k_2$ [B] passa per un massimo nel corso della reazione. Nel caso in cui $k_1 \ll k_2$, [B] rimane bassa e praticamente costante nel tempo (a parte negli stadi iniziali e finali della reazione).

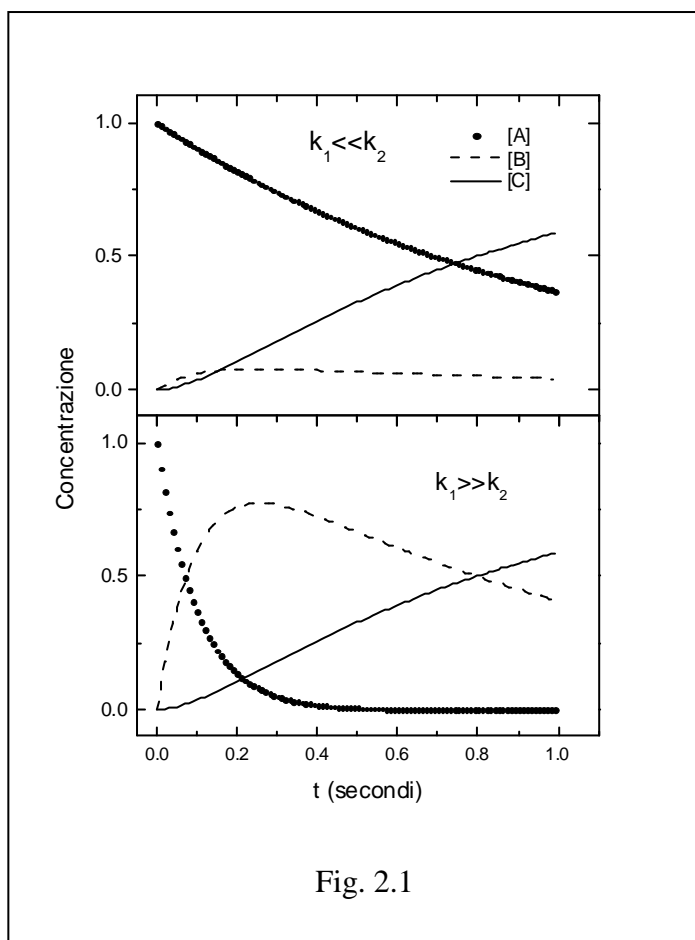


Fig. 2.1

Ovvero:

$$\frac{d[B]}{dt} \cong 0$$

Quando si ha un intermedio di reazione reattivo la sua concentrazione raggiunge un valore che rimane quasi costante nel tempo. Questa è l'**approssimazione dello stato stazionario** che permette di semplificare l'integrazione delle equazioni cinetiche trasformando equazioni differenziali in equazioni cinetiche.

Nel caso considerato quando l'approssimazione dello stadio stato stazionario è applicabile l'eq. 2.2 Diventa:

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1[A] - k_2[B] \cong 0$$

da cui si ricava

$$[B] \cong \frac{k_1}{k_2}[A] \quad \text{eq. 2.7}$$

L'espressione di [B] può essere sostituita nell'eq. 2.3 ottenendo:

$$\frac{d[C]}{dt} = k_2[B] \cong k_1[A] \quad \text{eq. 2.8}$$

Integrando l'eq. 2.8 si ottiene un'espressione uguale alla 2.6 quella ottenuta trattando in modo esatto in problema con la condizione che $k_1 \ll k_2$.

La reazione:



A temperature minori di 500 K ha una equazione cinetica del secondo ordine:

$$\frac{d[\text{CO}_2]}{dt} = k[\text{NO}_2]^2$$

Per spiegare questa equazione cinetica è stato proposto il seguente meccanismo costituito da due stadi elementari bimolecolari:

- 1) $\text{NO}_2 + \text{NO}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{NO}_3$
- 2) $\text{NO}_3 + \text{CO} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{CO}_2$

Il primo stadio (caratterizzato dalla costante di velocità k_1) è lo stadio lento della reazione (ovvero la formazione del radicale NO_3).

$$\frac{d[\text{NO}_3]}{dt} = k_1[\text{NO}_2]^2 - k_2[\text{CO}][\text{NO}_3]$$

Dato che NO_3 si forma è un intermedio reattivo che si forma lentamente nel primo stadio e si trasforma rapidamente nel secondo è possibile applicare l'approssimazione dello stato stazionario:

$$\frac{d[\text{NO}_3]}{dt} \cong 0 \qquad [\text{NO}_3] \cong \frac{k_1[\text{NO}_2]^2}{k_2[\text{CO}]}$$

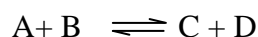
Considerando lo stadio elementare 2 si può scrivere che:

$$\frac{d[\text{CO}_2]}{dt} = k_2[\text{NO}_3][\text{CO}] \cong k_1[\text{NO}_2]^2$$

Quindi sulla base del meccanismo di reazione proposto, applicando l'approssimazione dello stato stazionario, si ottiene un'equazione cinetica in accordo con quella sperimentale identificando la costante di velocità determinata sperimentalmente (k) con quella dello stadio lento (k_1)

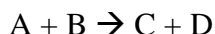
2.2 Velocità di reazione ed equilibrio chimico.

Consideriamo le reazioni che portano all'equilibrio:



Assumiamo che le reazione sia cineticamente semplice ovvero costituita da un solo stadio bimolecolare.

La velocità di reazione del processo diretto



è data da:

$$\frac{d[\text{C}]}{dt} = k_1[\text{A}][\text{B}]$$

La velocità della reazione inversa:



è data da:

$$\frac{d[\text{A}]}{dt} = k_2[\text{C}][\text{D}]$$

All'equilibrio la velocità del processo diretto è uguale a quella del processo inverso ovvero:

$$k_1[\text{A}]_{\text{eq.}}[\text{B}]_{\text{eq.}} = k_2[\text{C}]_{\text{eq.}}[\text{D}]_{\text{eq.}} \qquad \text{eq. 2.8}$$

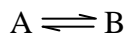
dove $[\text{A}]_{\text{eq.}}$, $[\text{B}]_{\text{eq.}}$ e $[\text{C}]_{\text{eq.}}$, $[\text{D}]_{\text{eq.}}$ sono le concentrazioni dei reagenti e dei prodotti all'equilibrio.

$$K_{eq} = \frac{[C]_{eq} \cdot [D]_{eq}}{[A]_{eq} \cdot [B]_{eq}} = \frac{k_1}{k_2} \quad \text{eq. 2.9}$$

Per una reazione cinematicamente semplice il rapporto fra la costante di velocità del processo diretto e quella del processo inverso è uguale alla costante d'equilibrio della reazione.

Questo risultato collega una grandezza termodinamica (la costante di equilibrio) con parametri cinetici (le costanti di velocità del processo diretto e inverso).

A questo risultato si può arrivare integrando l'equazione cinetica della reazione. Per semplificare il calcolo consideriamo il caso di reazioni diretta e inversa monomolecolari:



Se k_1 è la costante di velocità del processo diretto e k_2 quella del processo inverso si ha che:

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_1[A] + k_2[B] \quad \text{eq. 2.10}$$

Considerando che $[B] = [A]_0 - [A]$

si ha che:

$$\frac{d[A]}{dt} = -(k_1 + k_2)[A] + k_2[A]_0 \quad \text{eq. 2.11}$$

$$\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]'}{(k_1 + k_2)[A]' - k_2[A]_0} = -t \quad \text{eq. 2.12}$$

$$\frac{1}{k_1 + k_2} \ln \left\{ \frac{(k_1 + k_2)[A] - k_2[A]_0}{k_1[A]_0} \right\} = -t \quad \text{eq. 2.13}$$

Da cui si ottiene:

$$\frac{(k_1 + k_2)[A] - k_2[A]_0}{k_1[A]_0} = \exp\{-(k_1 + k_2)t\}$$

Ovvero:

$$[A] = \frac{[A]_0}{k_1 + k_2} \{k_2 + k_1 \exp\{-(k_1 + k_2)t\}\} \quad \text{eq. 2.14}$$

Quando $t \rightarrow \infty$ la concentrazione di A diventa quella di equilibrio $[A]_{eq}$, che in base all'eq. 2.14 (quando il termine $\exp\{-(k_1 + k_2)t\}$ tende a 0) è data da:

$$[A]_{eq} = [A]_0 \frac{k_2}{k_1 + k_2} \quad \text{eq. 2.15}$$

La concentrazione di equilibrio di B è data da:

$$[B]_{\text{eq.}} = [A]_0 \frac{k_1}{k_1 + k_2}$$

$$K_{\text{eq.}} = \frac{[B]_{\text{eq.}}}{[A]_{\text{eq.}}} = \frac{k_1}{k_2}$$

che è il risultato ottenuto precedentemente imponendo che all'equilibrio la velocità del processo diretto sia uguale a quella del processo inverso.

L'equazione 2.13 si può scrivere in funzione della concentrazione all'equilibrio di A $[A]_{\text{eq}}$ come:

$$\ln \left\{ \frac{(k_1 + k_2) \left([A] - \frac{k_2[A]_0}{k_1 + k_2} \right)}{k_1[A]_0} \right\} = \ln \left\{ \frac{[A] - \frac{k_2[A]_0}{k_1 + k_2}}{\frac{k_1[A]_0}{k_1 + k_2}} \right\} = \ln \left\{ \frac{[A] - [A]_{\text{eq}}}{[A]_0 - [A]_{\text{eq}}} \right\} = -(k_1 + k_2)t$$

tenendo conto che :

$$\frac{[A]_0 k_1}{k_1 + k_2} = [B]_{\text{eq.}} = [A]_0 - [A]_{\text{eq}}$$

Quindi riportando:

$$\ln \left\{ \frac{[A] - [A]_{\text{eq}}}{[A]_0 - [A]_{\text{eq}}} \right\}$$

in funzione di t si ottiene una retta la cui pendenza (cambiata di segno) è la somma delle due costanti di velocità. Se è nota la costante di equilibrio della reazione è allora possibile determinare i valori di k_1 e k_2 .

2.3 Approssimazione dello stato stazionario e pre-equilibrio.

Consideriamo un meccanismo di reazione costituito da questi stadi elementari:



$$\frac{d[C]}{dt} = k_1[A][B] - k_2[C] - k_3[C] \quad \text{eq. 2.16}$$

$$\frac{d[P]}{dt} = k_3[C] \quad \text{eq. 2.17}$$

Supponiamo di poter applicare l'approssimazione dello stato stazionario ovvero che:

$$\frac{d[C]}{dt} \cong 0$$

Questa condizione si ha se l'intermedio C viene consumato sia con il processo inverso (che porta alla formazione di A e B) sia con la trasformazione di C nei prodotti P.

$$\frac{d[C]}{dt} = k_1[A][B] - k_2[C] - k_3[C] \cong 0 \quad \text{eq. 2.18}$$

Da questa si ottiene che:

$$[C] = \frac{k_1[A][B]}{k_2 + k_3} \quad \text{eq. 2.19}$$

Sostituendo l'eq. 2.19 nella eq. 2.17 si ricava l'espressione della velocità con la quale si formano il prodotto :

$$\frac{d[P]}{dt} = \frac{k_1 k_3}{k_2 + k_3} [A][B] \quad \text{eq. 2.20}$$

Se $k_2 \gg k_3$ lo stadio 2) della reazione è così lento che lo stadio 1) della reazione non è perturbato in maniera significativa. Possiamo quindi assumere che esista un equilibrio fra i reagenti e l'intermedio C. Questa è l'approssimazione del pre-equilibrio fra reagenti e intermedi che può essere utilizzata per semplificare l'equazione cinetica globale di meccanismi di reazione.

$$\frac{d[P]}{dt} = \frac{k_1 k_3}{k_2} [A][B] = K k_3 [A][B]$$

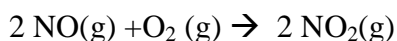
$$\text{dove } K = \frac{k_1}{k_2}$$

è la costante di equilibrio per la reazione 1).

Se $k_2 \ll k_3$ si ottiene invece:

$$\frac{d[P]}{dt} = k_1 [A][B]$$

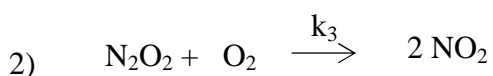
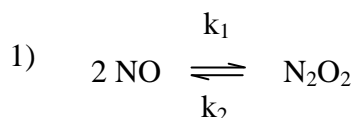
2.4 Esempi di meccanismi di reazione



Questa reazione segue l'equazione cinetica riportata sotto:

$$\frac{d[\text{NO}_2]}{dt} = k[\text{NO}]^2[\text{O}_2]$$

Per questa reazione è stato proposto il seguente meccanismo di reazione:



Lo stadio 1) è uno stadio veloce che porta alla formazione della specie intermedia N_2O_2 . Mentre lo stadio lento è la reazione della specie N_2O_2 con l'ossigeno che porta a NO_2 .

$$\frac{d[\text{NO}_2]}{dt} = k_3[\text{N}_2\text{O}_2][\text{O}_2] \quad \text{eq. 2.21}$$

Applicando l'approssimazione del pre-equilibrio fra NO e N_2O_2 si ha che

$$[\text{N}_2\text{O}_2] = \frac{k_1}{k_2}[\text{NO}]^2$$

che sostituito nell'eq. 2.21 dà:

$$\frac{d[\text{NO}_2]}{dt} = \frac{k_1 k_3}{k_2}[\text{NO}]^2[\text{O}_2]$$

In accordo con l'equazione di velocità sperimentale ponendo $k = k_1 k_3 / k_2$

Un certo numero di reazioni di decomposizione o isomerizzazione in fase gassosa seguono un'equazione cinetica del primo ordine:

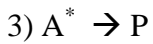
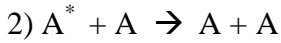
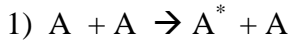


$$-\frac{d[\text{A}]}{dt} = k[\text{A}]$$

Tuttavia, a pressioni di A relativamente basse, il meccanismo diventa del secondo ordine:

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

Per queste reazioni è stato proposto il seguente meccanismo:



Nel primo stadio (bimolecolare, con costante di velocità k_1) nell'urto fra due molecole di A una acquista energia a spese dell'altra. La molecola A^* con energia maggiore di quella media delle molecole a quella temperatura può urtare una molecola di A e perdere energia (stadio 2, bimolecolare, con costante di velocità k_2) oppure trasformarsi nei prodotti P (stadio 3, monomolecolare, con costante di velocità k_3).

La velocità di variazione di $[A^*]$ è data da:

$$\frac{d[A^*]}{dt} = k_1[A]^2 - k_2[A^*][A] - k_3[A^*]$$

E' possibile applicare in questo caso l'approssimazione dello stato stazionario ovvero:

$$\frac{d[A^*]}{dt} \cong 0$$

e ricavare la concentrazione di $[A^*]$:

$$[A^*] \cong \frac{k_1[A]^2}{k_2[A] + k_3}$$

e la velocità di formazione dei prodotti P:

$$\frac{d[P]}{dt} = k_3[A^*] \cong \frac{k_1 k_3 [A]^2}{k_2 [A] + k_3} \quad \text{eq. 2.22}$$

A pressione relativamente alte (per molte reazioni di questo tipo pressione atmosferica) il termine $k_2 [A] \gg k_3$ e l'eq. 2.21 diventa:

$$\frac{d[P]}{dt} \cong \frac{k_1 k_3}{k_2} [A]$$

ovvero si ottiene un'equazione cinetica del primo ordine, in accordo con l'equazione cinetica sperimentale. Questo è in accordo con il fatto che a pressioni sufficientemente alte il numero di urti fra molecole di A è elevato e quindi le specie energeticamente eccitate A^* si formano rapidamente e rapido è anche il processo di che porta alla diseccitazione di A^* . Lo stadio lento, che determina la

velocità della reazione, è lo stadio monomolecolare nel quale si ha la decomposizione della specie A^* che dà luogo ai prodotti.

A pressioni basse il termine $k_2 [A] \ll k_3$ e l'eq. 2.22 diventa:

$$\frac{d[P]}{dt} \cong k_1 [A]^2$$

Se la pressione è sufficientemente bassa il numero di urti fra molecole di A si riduce fin quando lo stadio lento che determina la velocità di reazione è quello bimolecolare che porta alla formazione di A^* . Si osserva quindi una equazione cinetica del secondo ordine in accordo con i risultati sperimentali.

3. Dipendenza della velocità di reazione dalla temperatura.

Si verifica sperimentalmente (misurando la costante di velocità di reazione a varie temperature) che la velocità di reazione aumenta all'aumentare della temperatura. Tipicamente per reazioni che avvengono a T ambiente, la velocità di reazione aumenta di 2-3 volte incrementando la temperatura di 10° C.

La dipendenza della costante di velocità dalla temperatura determinata sperimentalmente è data dall'equazione di Arrhenius:

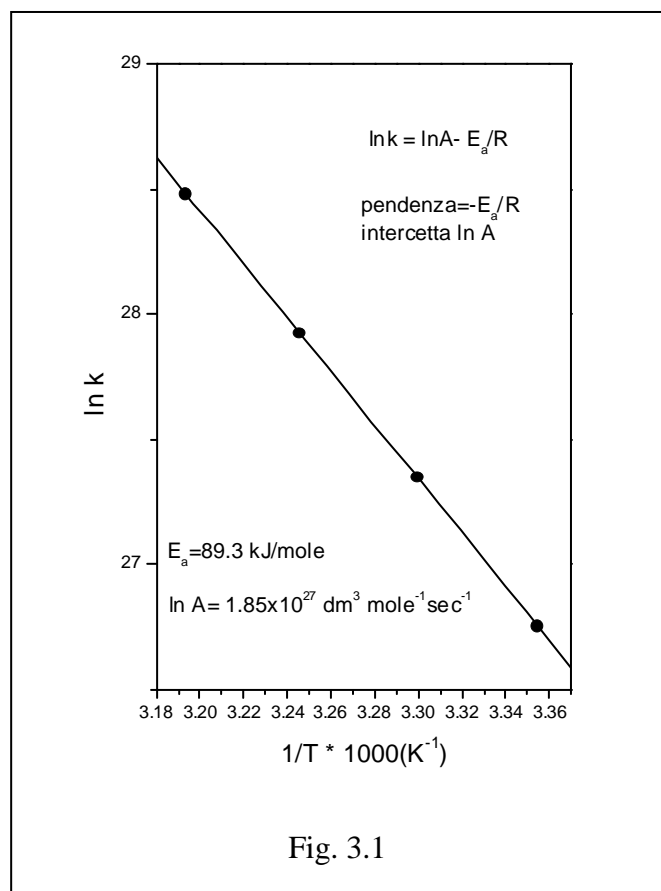
$$k=A \exp(-E_a/RT) \quad \text{eq. 3.1}$$

dove A è termine chiamato **fattore pre-esponenziale**, E_a è l'**energia di attivazione** della reazione, R è la costante dei gas e T la temperatura assoluta. Il fattore pre-esponenziale è chiamato anche fattore di frequenza in quanto è legato alla frequenza di urto (vedi paragrafo sulla teoria collisionale delle velocità di reazione). L'energia di attivazione è interpretabile come barriera di energia che le molecole dei reagenti devono superare per trasformarsi nei prodotti. Questa barriera può essere vista come l'energia necessaria per rompere i legami chimici nel passaggio dai reagenti ai prodotti. Dalla misura della costante di velocità a varie temperature è possibile determinare l'energia di attivazione.

Dall'equazione di Arrhenius si ha che:

$$\ln k = \ln A - E_a/RT \quad \text{eq. 3.2}$$

Quindi riportando $\ln k$ in funzione di $1/T$ si ottiene una retta la cui pendenza è $-E_a/R$ (vedi fig. 3.1).



L'energia di attivazione ricavata dall'equazione di Arrhenius è relativa allo stadio elementare che determina la velocità di reazione (ovvero quello più lento). Nel caso di reazioni che avvengono in fase liquida o solida, la diffusione delle specie in gioco della reazione (ovvero il movimento delle molecole da zone a maggiore concentrazione a quelle a minore concentrazione) è un processo attivato nel senso che esiste una barriera di energia da superare quando le specie molecolari si spostano all'interno del liquido o del solido. Se la diffusione è lo stadio lento della reazione, allora l'energia di attivazione determinata sperimentalmente non sarà quella relativa alla rottura dei legami nell'urto fra le specie reagenti ma quella del processo di diffusione stesso. La dipendenza esponenziale della velocità di reazione dalla temperatura può essere spiegata sulla base della distribuzione delle velocità molecolari in un gas.

3.1. Distribuzione delle velocità delle molecole in un gas.

Consideriamo un gas perfetto alla temperatura T costituito da N molecole. La frazione di molecole che hanno una componente della velocità v_x (componente lungo l'asse x) compresa fra v_x e $v_x + dv_x$ è data da:

$$\frac{dN}{N} = A \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2k_B T}\right) dv_x \quad \text{eq. 3.3}$$

dove A è una costante, m la massa delle molecole, $k_B = R/N_A$ (costante dei gas diviso il numero di Avogadro) è la costante di Boltzmann $= 1,381 \times 10^{-23}$ Joule K^{-1} , T la temperatura assoluta.

L'eq. 3.3 rappresenta la probabilità che una molecola abbia un valore della componente lungo l'asse x della velocità compresa fra v_x e $v_x + dv_x$. La probabilità che tale componente rientri fra $-\infty$ e ∞ è uguale a 1. Questo permette di ottenere il valore della costante A :

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{dN}{N} = 1 = A \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2k_B T}\right) dv_x \quad \text{eq. 3.4}$$

L'integrale nell'eq. 3.4 può essere risolto dato che:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \exp(-\alpha x^2) dx = \left(\frac{\pi}{\alpha}\right)^{1/2} \quad \text{eq. 3.5}$$

Quindi (ponendo $\alpha = m/2k_B T$) si ha:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2k_B T}\right) dv_x = \left(\frac{2\pi k_B T}{m}\right)^{1/2}$$

$$\text{da cui si ricava } A = \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{1/2} \quad \text{eq. 3.6}$$

La probabilità che una molecola abbia una velocità $v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$ è il prodotto delle funzioni di distribuzione nelle 3 direzioni:

$$\frac{dN}{N} = \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right) dv_x dv_y dv_z \quad \text{eq. 3.7}$$

La probabilità che (qualunque sia la direzione) una molecola possieda una velocità v è data dalle probabilità integrate su tutte le possibili orientazioni. Per ottenere tale probabilità, l'eq. 3.7 va integrata su tutte le possibili orientazioni. La somma di tutti i volumi infinitesimi $dv_x dv_y dv_z$ individuati dal punto (v_x, v_y, v_z) che si muove su una sfera di raggio costante v è uguale al volume del guscio sferico di raggio v e spessore dv . Tale volume è: $4\pi v^2 dv$. Questo si ottiene differenziando il volume della sfera $4/3\pi v^3$ rispetto a v .

Alternativamente si può esprimere l'elemento di volume $dv_x dv_y dv_z$ in coordinate di polari:

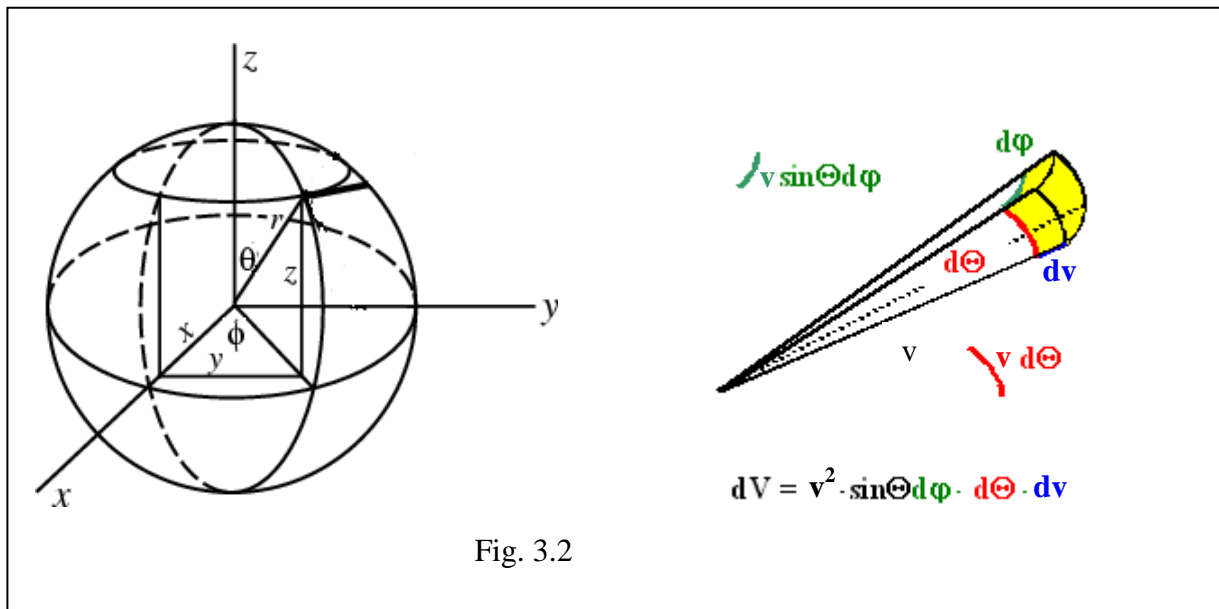
$$dv_x dv_y dv_z = v^2 \sin\theta dv d\theta d\phi \quad (\text{vedi fig. 3.2})$$

E integrando su θ e ϕ si ottiene:

$$\int_0^\pi \sin\theta d\theta \int_0^{2\pi} d\phi = 4\pi$$

Quindi il numero di molecole che hanno una velocità il cui modulo è compreso fra v e $v + dv$ è :

$$\frac{dN}{N} = 4\pi v^2 \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right) dv \quad \text{eq. 3.8}$$



Questa è la distribuzione delle velocità molecolari di Maxwell-Boltzmann.

Dalla funzione di distribuzione si può ottenere il valore medio della velocità $\langle v \rangle$:

$$\langle v \rangle = \int_0^{\infty} v \frac{dN}{N} = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \int_0^{\infty} v^3 \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right) dv = \left(\frac{8k_B T}{\pi m} \right)^{1/2} \quad \text{eq. 3.9}$$

(Questo risultato si raggiunge considerando l'integrale riportato sotto:

$$\int_0^{\infty} x \exp(-\alpha x^2) dx = \frac{1}{2\alpha}$$

Differenziando rispetto al parametro α , si ricava:

$$\int_0^{\infty} x \frac{d}{d\alpha} \exp(-\alpha x^2) dx = \frac{1}{2} \frac{d}{d\alpha} \frac{1}{\alpha}$$

$$\int_0^{\infty} x^3 \exp(-\alpha x^2) dx = \frac{1}{2\alpha^2}$$

La velocità quadratica media $\langle v^2 \rangle$ può essere ottenuta calcolando l'integrale:

$$\langle v^2 \rangle = \int_0^{\infty} v^2 \frac{dN}{N} = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \int_0^{\infty} v^4 \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right) dv = \left(\frac{3k_B T}{m} \right) \quad \text{eq. 3.10}$$

(A questo si arriva considerando l'integrale:

$$\int_0^{\infty} \exp(-\alpha x^2) dx = \frac{1}{2} \left(\frac{\pi}{\alpha} \right)^{1/2}$$

Differenziando come sopra rispetto al parametro α si ottiene:

$$\int_0^{\infty} x^2 \exp(-\alpha x^2) dx = \frac{1}{4} \frac{\pi^{1/2}}{\alpha^{3/2}}$$

ed infine:

$$\int_0^{\infty} x^4 \exp(-\alpha x^2) dx = \frac{3}{8} \frac{\pi^{1/2}}{\alpha^{5/2}}$$

Il valore della velocità quadratica media si può ricavare anche dalla teoria cinetica dei gas considerando l'energia cinetica media delle molecole in un gas alla temperatura T :

$$E_{\text{cin.}} = \frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle = \frac{3}{2} k_B T \quad \text{eq. 3.11}$$

La velocità più probabile v^* (corrispondente al massimo della funzione di distribuzione) si ricava differenziando l'eq. 3.8 e uguagliando la derivata a 0. La velocità più probabile è uguale a:

$$v^* = \left(\frac{2k_B T}{m} \right)^{1/2} \quad \text{eq. 3.12}$$

La distribuzione di Maxwell Boltzmann è riportata in fig. 3.3 a due differenti temperature per molecole di azoto. La velocità media $\langle v \rangle$, la velocità più probabile e la radice quadrata della velocità quadratica media $\sqrt{\langle v^2 \rangle}$ si spostano verso valori maggiori all'aumentare di T. Inoltre si osserva come all'aumentare della temperatura, la velocità ha una dispersione maggiore. Aumenta la frazione di molecole che hanno una velocità maggiore del valore medio. Questo è importante per quanto riguarda la dipendenza dalla temperatura della velocità di reazione.

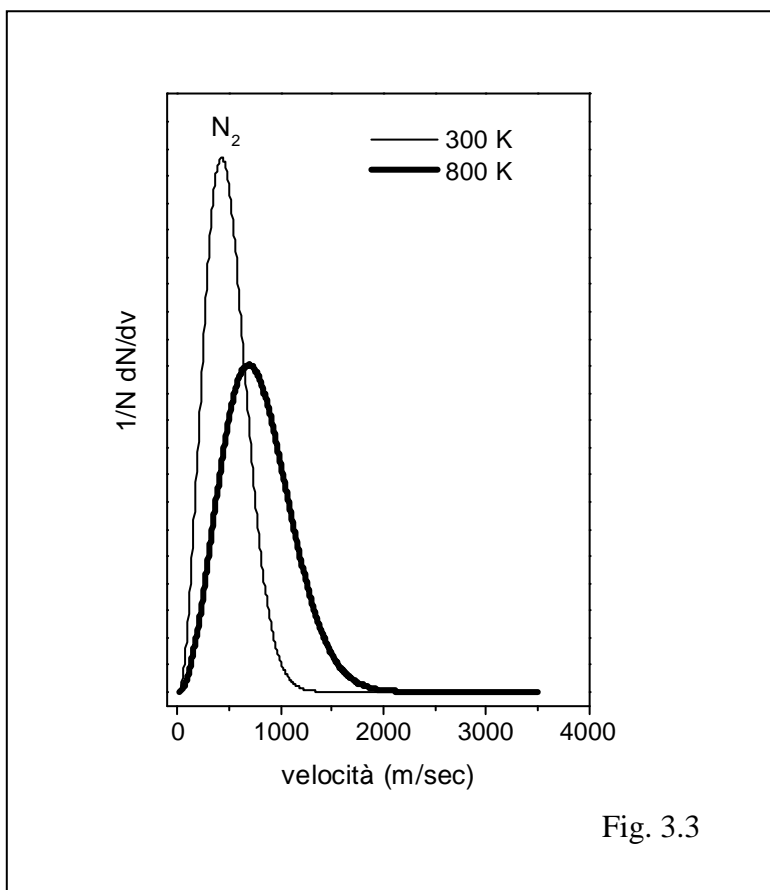


Fig. 3.3

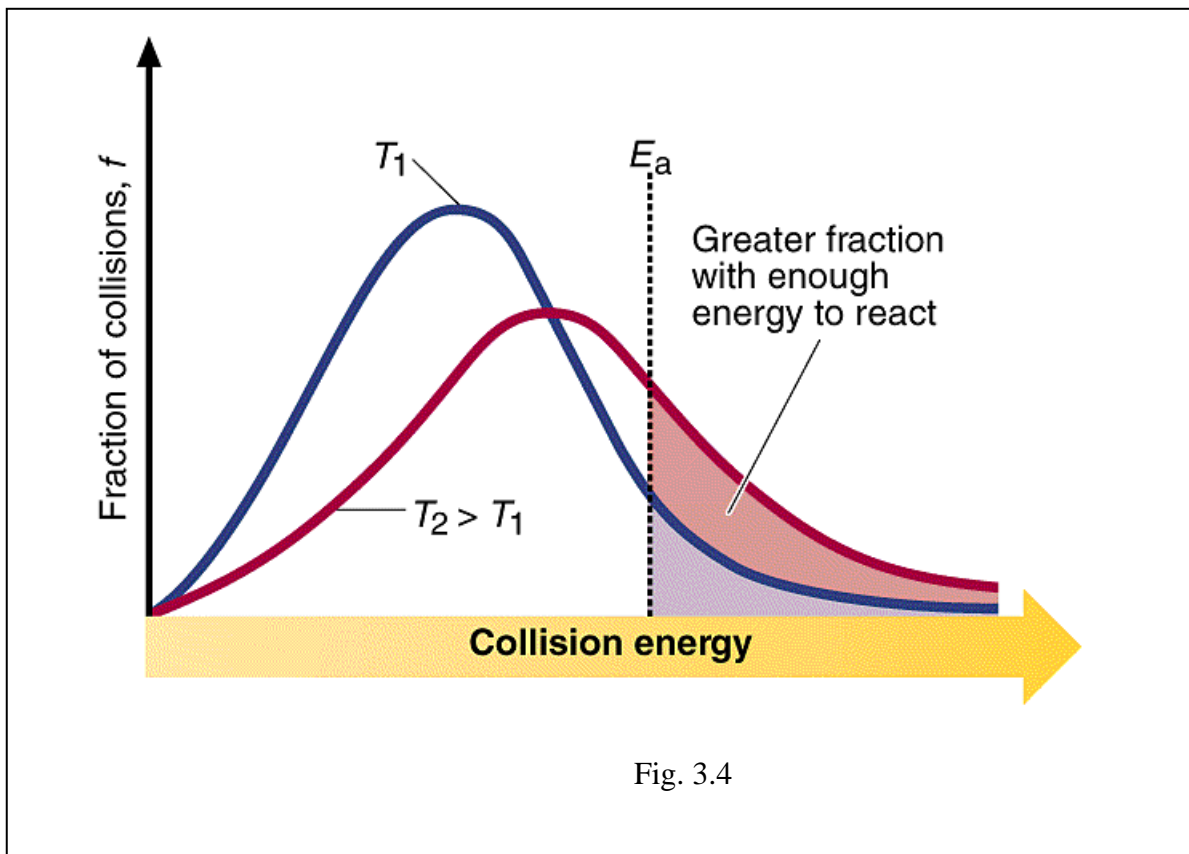


Fig. 3.4

4. Teoria collisionale.

In base alla teoria collisionale le reazioni hanno luogo attraverso l'urto fra molecole dei reagenti. La reazione avviene se l'energia messa in gioco nell'urto è maggiore di un valore di soglia. Per reazioni in fase gassosa frequenza d'urto è calcolabile sulla base della teoria cinetica dei gas. Consideriamo uno stadio elementare bimolecolare:



La velocità di reazione seguirà una cinetica del II ordine:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A][B] \quad \text{eq. 4.2}$$

La velocità con la quale avviene la reazione sarà uguale al numero di urti fra le molecole di A e B per unità di tempo moltiplicata per la frazione di urti che avvengono con un'energia maggiore del valore di soglia E_s .

$$-\frac{dn_A}{dt} = Z_{AB} F \quad \text{eq. 4.3}$$

dove n_A è il numero di molecole di A per unità di volume, Z_{AB} (è la frequenza di urti fra molecole di A e B), F è la frazione di urti che avvengono con una energia maggiore del valore di soglia E_s .

La frequenza di urto si può ricavare dalla teoria cinetica dei gas considerando la velocità molecolare media in un gas. Assumiamo che le molecole di A e B siano sfere con raggi r_a e r_b . Inizialmente, supponiamo di avere una sola molecola di A che si muove con velocità $\langle v_a \rangle$ (uguale alla velocità media delle molecole A nel gas alla temperatura T) fra le molecole B ferme. Nell'intervallo di

tempo Δt , la molecola A urta tutte le molecole B contenute in un cilindro la cui area di base $\sigma = \pi(r_A + r_B)^2$ e la cui altezza è $= \langle v_a \rangle \Delta t$ (ovvero la distanza percorsa dalla molecola A nell'intervallo di tempo Δt) (vedi fig. 4.1). σ viene chiamata sezione d'urto. Se ci sono n_B molecole di B per unità di volume la frequenza d'urto di A sarà uguale a:

$$Z_A = \sigma_{AB} \langle v_A \rangle n_B \quad \text{eq. 4.4}$$

$$\langle v_A \rangle = \left(\frac{8k_B T}{\pi m_A} \right)^{1/2} \quad \text{eq. 4.5}$$

Nel calcolo della frequenza d'urto fra molecole di A e B il risultato sopra ottenuto va modificato tenendo conto della velocità relativa di A e B (in quanto le molecole B si muovono a loro volta) e che si hanno n_A molecole di A per unità di volume.

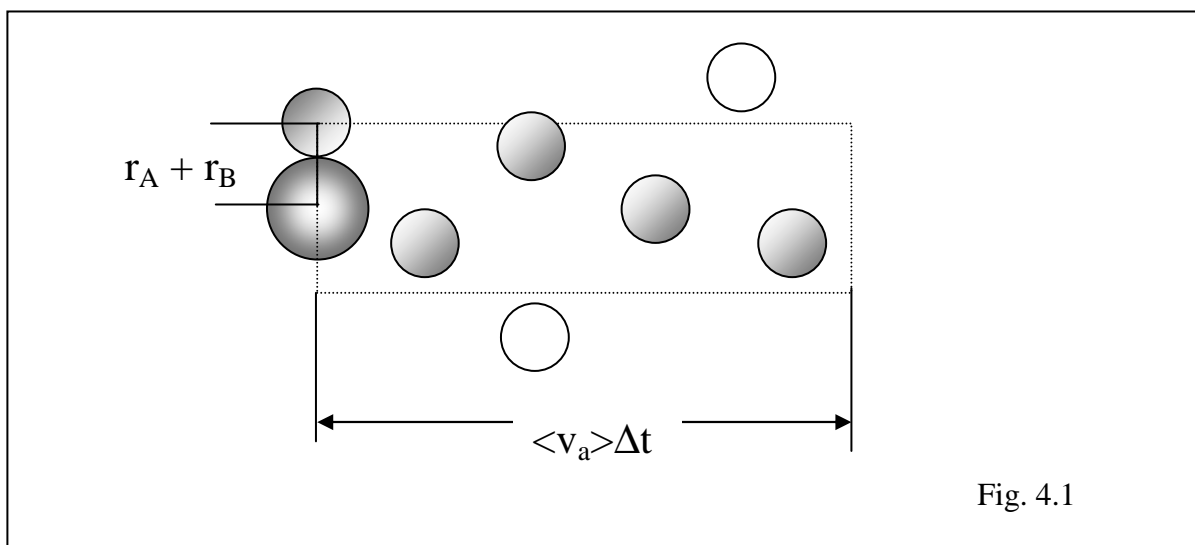
La velocità relativa media di A rispetto a B si ottiene sostituendo nell'eq. 4.5 alla massa di A la massa ridotta μ_{AB} definita come:

$$\mu_{AB} = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B} \quad \text{eq. 4.6}$$

$$\langle v_{AB} \rangle = \left(\frac{8k_B T}{\pi \mu_{AB}} \right)^{1/2} \quad \text{eq. 4.7}$$

La frequenza d'urto fra A e B risulta allora essere uguale a:

$$Z_{AB} = \sigma_{AB} \langle v_{AB} \rangle n_A n_B \quad \text{eq. 4.8}$$



In termini di concentrazioni molari la 4.8 diventa:

$$Z'_{AB} = \sigma_{AB} \langle v_{AB} \rangle N_a^2 [A][B] \quad \text{eq. 4.9}$$

Dove N_a è il numero di Avogadro

In termini di pressioni parziali di A e B l'eq. 4.8 diventa:

$$Z''_{AB} = \sigma_{AB} \langle v_{AB} \rangle \frac{P_A P_B}{(k_B T)^2} \quad \text{eq. 4.10}$$

Quindi in termini di frequenza d'urto l'eq. 4.3 si può scrivere come:

$$-\frac{dn_A}{dt} = \sigma_{AB} \langle v_{AB} \rangle N_a^2 F[A][B] \quad \text{eq. 4.11}$$

Ovvero:

$$-\frac{d[A]}{dt} = \sigma_{AB} \langle v_{AB} \rangle N_a F[A][B] \quad \text{eq. 4.12}$$

Confrontando la 4.2 e la 4.12 si ottiene l'espressione della costante cinetica sulla base della teoria collisionale:

$$k = \sigma_{AB} \left(\frac{8k_B T}{\pi \mu_{AB}} \right)^{1/2} N_a F \quad \text{eq. 4.13}$$

La frazione di urti che avvengono con un'energia maggiore di un certo valore di soglia E_s dipende esponenzialmente dalla temperatura

$$F = \exp\left(-\frac{E_s}{RT}\right)$$

(Questo si può dimostrare considerando la distribuzione di Maxwell-Boltzmann delle velocità molecolari, vedi appendice A)

L'eq. 4.13 ha la stessa forma della legge di Arrhenius se la dipendenza esponenziale dalla temperatura domina la dipendenza dalla radice quadrata della temperatura del termine pre-esponenziale. Questo è vero nella maggioranza dei casi. Considerando un'energia di attivazione di 50 kJ/mole portando la temperatura da 300 a 310 K il termine esponenziale $\exp(-E_a/RT)$ passa da 1.9×10^{-9} a 3.8×10^{-9} (ovvero raddoppia) mentre il termine preesponenziale cambia come $(310/300)^{1/2}$ ovvero solo di 1.016 volte

L'energia di soglia E_s (che è un parametro che compare nella teoria collisionale) è legata all'energia di attivazione ricavabile sperimentalmente dall'equazione di Arrhenius.

Dall'equazione di Arrhenius si ricava che l'energia di attivazione è uguale a:

$$\left(\frac{\partial \ln k}{\partial T}\right)_V = \frac{E_a}{RT^2} \quad \text{eq. 4.14}$$

La derivata del logaritmo naturale della costante di velocità ottenuta dalla teoria collisionale risulta essere:

$$\left(\frac{\partial \ln k}{\partial T}\right)_V = \frac{1}{2} \frac{1}{T} + \frac{E_s}{RT^2} \quad \text{eq. 4.15}$$

Uguagliando le due derivate si ha:

$$E_a = E_s + \frac{1}{2} RT \quad \text{eq. 4.16}$$

Dall'eq. 4.16 si vede che l'energia di attivazione E_a è funzione della temperatura. Tuttavia in molti casi il termine $1/2 RT$ è trascurabile rispetto a E_s in quanto E_s è tipicamente dell'ordine di 50-100kJ/mole mentre RT a temperature ragionevoli è dell'ordine di 3-10 kJ/mole.

Il termine preesponenziale calcolato sulla base della teoria collisionale (utilizzando i valori dei diametri molecolari ricavati sperimentalmente) è per molte reazioni maggiore di quello determinato sperimentalmente dall'equazione di Arrhenius. Alcuni esempi sono riportati nella tabella 4.1. Il fatto che il fattore preesponenziale determinato sperimentalmente sia inferiore a quello calcolato indica che non tutti urti sono reattivi anche se l'energia messa in gioco è maggiore di quella di soglia E_s . Questo perché è importante ai fini dell'efficacia della collisione anche l'orientazione relativa delle molecole reagenti (Fig. 4.2).

Questo aspetto non è considerato nella teoria collisionale sviluppata sopra che assume simmetria sferica per le molecole (e quindi nessuna dipendenza dalla direzione).

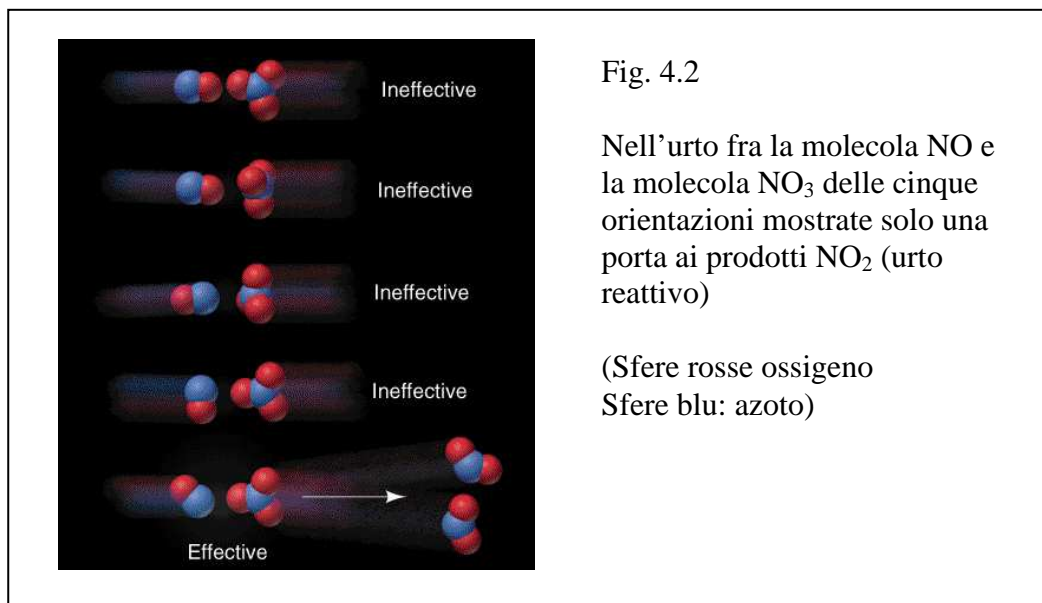
Per adattare l'espressione ottenuta dalla teoria collisionale ai dati sperimentali la sezione d'urto σ_{AB} (che è una grandezza puramente geometrica) viene moltiplicata per un coefficiente P (fattore sterico) tale che $P\sigma_{AB} = \sigma_{AB,sper.}$ dove $\sigma_{AB,sper.}$ è la sezione d'urto che si ricava dal fattore preesponenziale misurato sperimentalmente

$$k = P \sigma_{AB} \left(\frac{8k_B T}{\pi \mu_{AB}}\right)^{1/2} N_a \exp\left(-\frac{E_s}{RT}\right) \quad \text{eq. 4.15}$$

In alcuni casi il fattore preesponenziale calcolato può essere minore di quello determinato sperimentalmente (ovvero $P > 1$). Questo si verifica nel caso di reazioni dove esistano interazioni attrattive significative fra le molecole reagenti (es. reazioni fra ioni). Le interazioni attrattive comportano una deviazione delle traiettorie quando le molecole si avvicinano. Un urto può avvenire anche se la distanza fra i centri delle molecole (a distanze relativamente alte) è maggiore della somma dei raggi molecolari. Ovvero la sezione d'urto è maggiore di quella geometrica.

Tabella 4.1

	A sper. ($M^{-1} \text{sec}^{-1}$)	A calc. ($M^{-1} \text{sec}^{-1}$)	Ea (kJ mole^{-1})
$2 \text{NOCl} \rightarrow 2\text{NO} + \text{Cl}$	$9,4 \times 10^9$	$5,9 \times 10^{10}$	102,0
$2\text{ClO} \rightarrow \text{Cl}_2 + \text{O}_2$	$6,3 \times 10^7$	$2,5 \times 10^{10}$	0,0
$\text{K} + \text{Br}_2 \rightarrow \text{KBr} + \text{Br}$	$1,0 \times 10^{12}$	$2,1 \times 10^{11}$	0,0

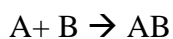


5.1 Teoria del complesso attivato.

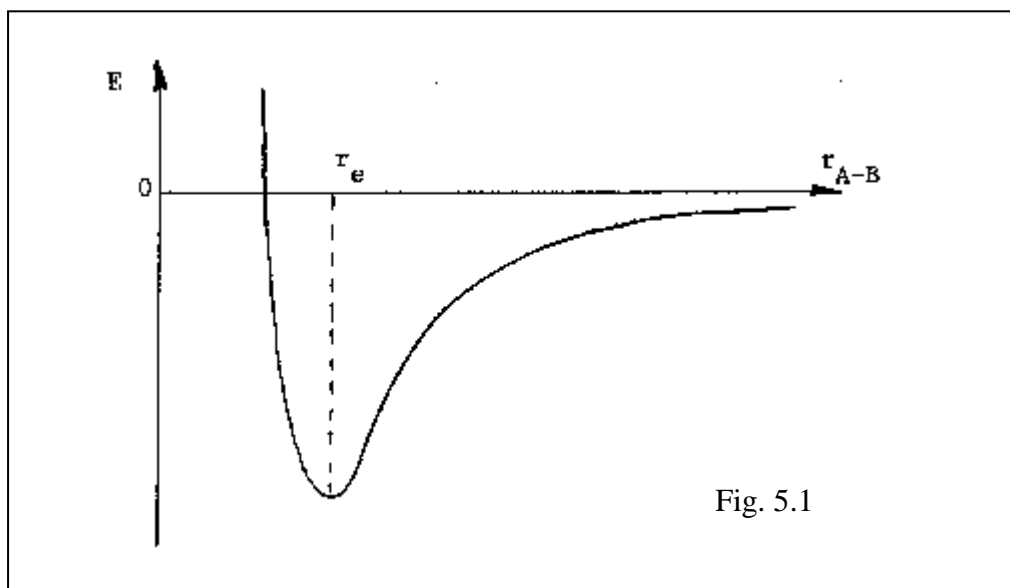
La teoria collisionale permette di stimare la costante di velocità di reazione sulla base della frequenza di urto fra le specie reagenti. Tuttavia questa teoria non permette di calcolare l'energia di soglia E_s , che è un parametro ricavabile solo per via sperimentale, dalla determinazione dell'energia di attivazione E_a . Inoltre, per tenere conto dell'orientazione relativa delle molecole reagenti, è necessario introdurre un fattore sterico che non può essere calcolato in modo ovvio o diretto. La teoria del complesso attivato (o dello stato di transizione) permette invece di calcolare, almeno in linea di principio, le velocità di reazione partendo da proprietà molecolari, senza introdurre parametri empirici.

Il corso di una reazione è determinato dalla dipendenza dell'energia potenziale dalle coordinate degli atomi che costituiscono il sistema. In generale, per un sistema con N atomi l'energia potenziale sarà una funzione di $3N-6$ coordinate interne (escludendo le 3 coordinate relative alla traslazione del centro di massa del sistema e le rotazioni intorno ai 3 assi cartesiani).

Consideriamo il caso di reazione fra due atomi A e B



Per questo sistema è necessaria una sola coordinata per definire l'energia potenziale del sistema. Infatti, per una molecola lineare si hanno solo 2 rotazioni (la rotazione lungo all'asse molecolare non porta ad alcuna variazione dell'energia) e nel caso di una molecola biatomica $3 \cdot 2 - 5 = 1$ (la distanza fra A e B). Si ha quindi una curva di energia potenziale E in funzione della distanza interatomica r_{A-B}



L'energia potenziale ha un minimo ad una distanza r_e , che corrisponde alla distanza di legame AB. Per convenzione è stata posta uguale a 0 l'energia degli atomi A e B, fermi a distanza infinita. L'energia sale rapidamente per $r \ll r_e$ a causa della repulsione fra i nuclei. Vicino alla distanza di equilibrio la curva $E(r_{A-B})$ si può approssimare con una parabola:

$$E(r_{A-B}) = k(r_{A-B} - r_e)^2$$

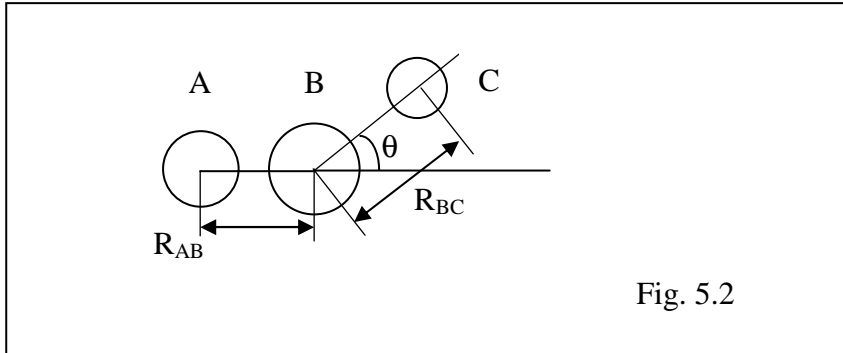
Per una reazione fra una molecola biatomica AB ed un atomo C



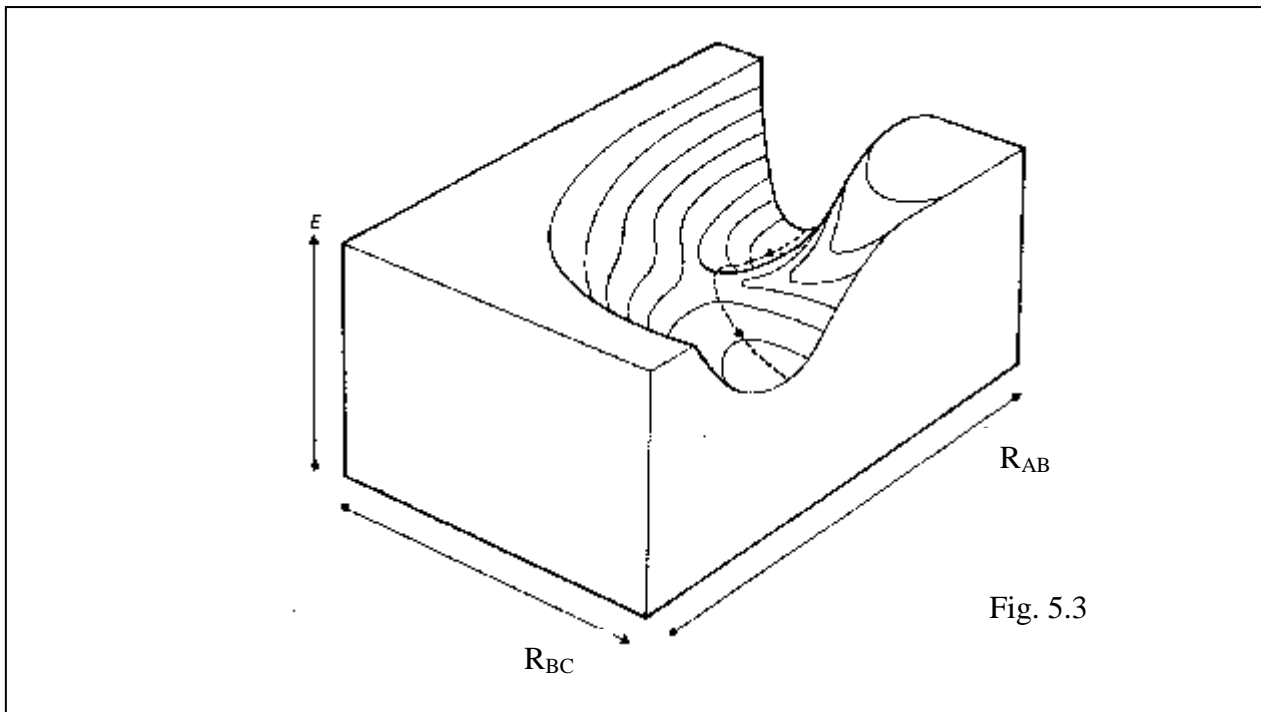
Sono necessarie $3 \cdot 3 - 6 = 3$ coordinate per definire l'energia potenziale del sistema:

R_{AB} , R_{BC} e θ

dove R_{AB} , R_{BC} sono le distanze fra gli atomi A e B, B e C e l'angolo formato dall'asse interatomico A-B e la direzione di avvicinamento di C



Per poter visualizzare la superficie di energia potenziale nello spazio tridimensionale occorre fissare una delle tre coordinate. Possiamo, per esempio, fissare il valore di θ . Ponendo $\theta=0^\circ$ possiamo rappresentare la superficie di energia potenziale per l'atomo C che si avvicina verso B lungo la direzione di legame A-B. Fra tutte le possibili direzioni di avvicinamento di C ad AB quella corrispondente a $\theta=0^\circ$ sarà quella che con maggiore probabilità porterà ai prodotti A + BC. Nella fig. 5.3



è riportata l'energia potenziale E in funzione delle distanze interatomiche R_{AB} e R_{BC} .

La superficie di energia potenziale per questo sistema è rappresentata come curve di livello in fig. 5.4. Le due “valli” di energia corrispondono ai reagenti AB+ C (quella in basso a destra) e ai prodotti A +BC (quella in alto a sinistra). Il percorso di energia minore sulla superficie di energia potenziale che permette di passare dai reagenti ai prodotti corrisponde alla **coordinata di reazione**.

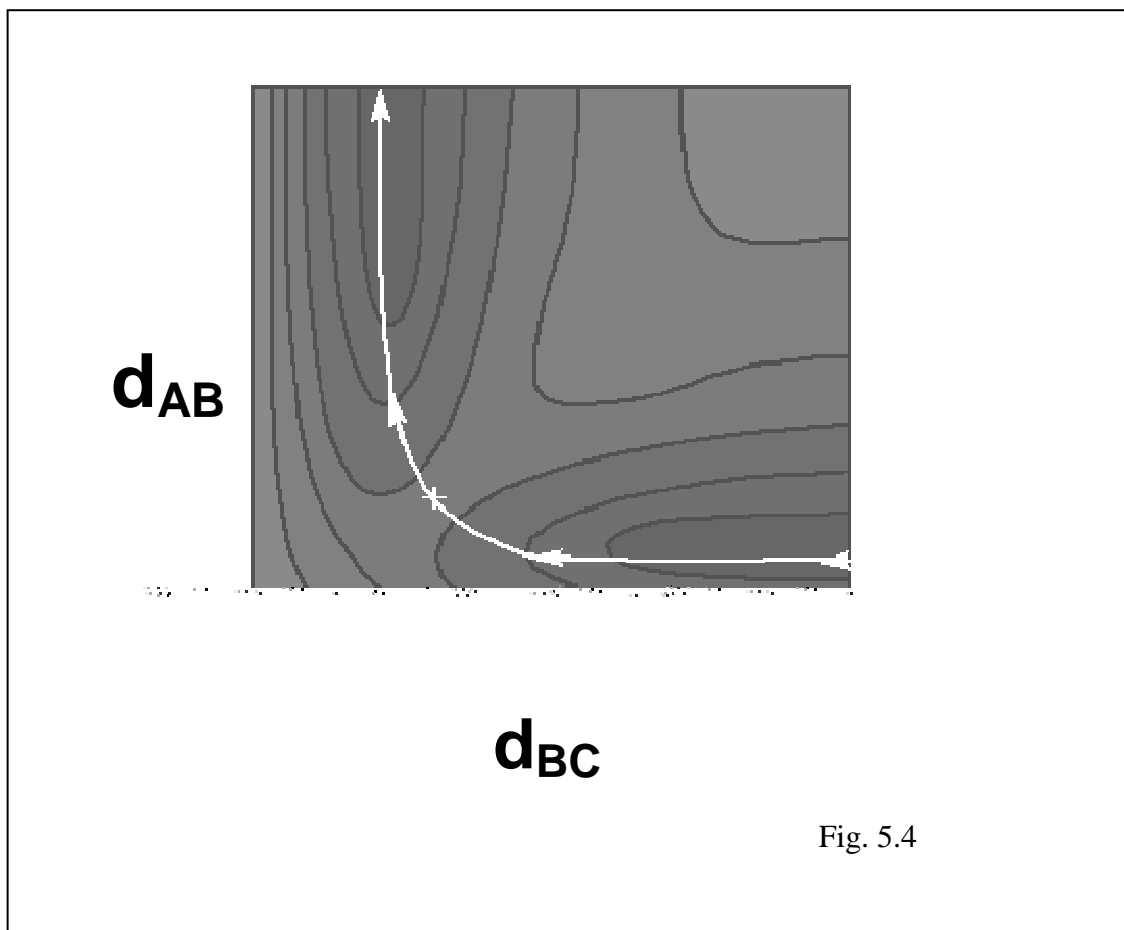


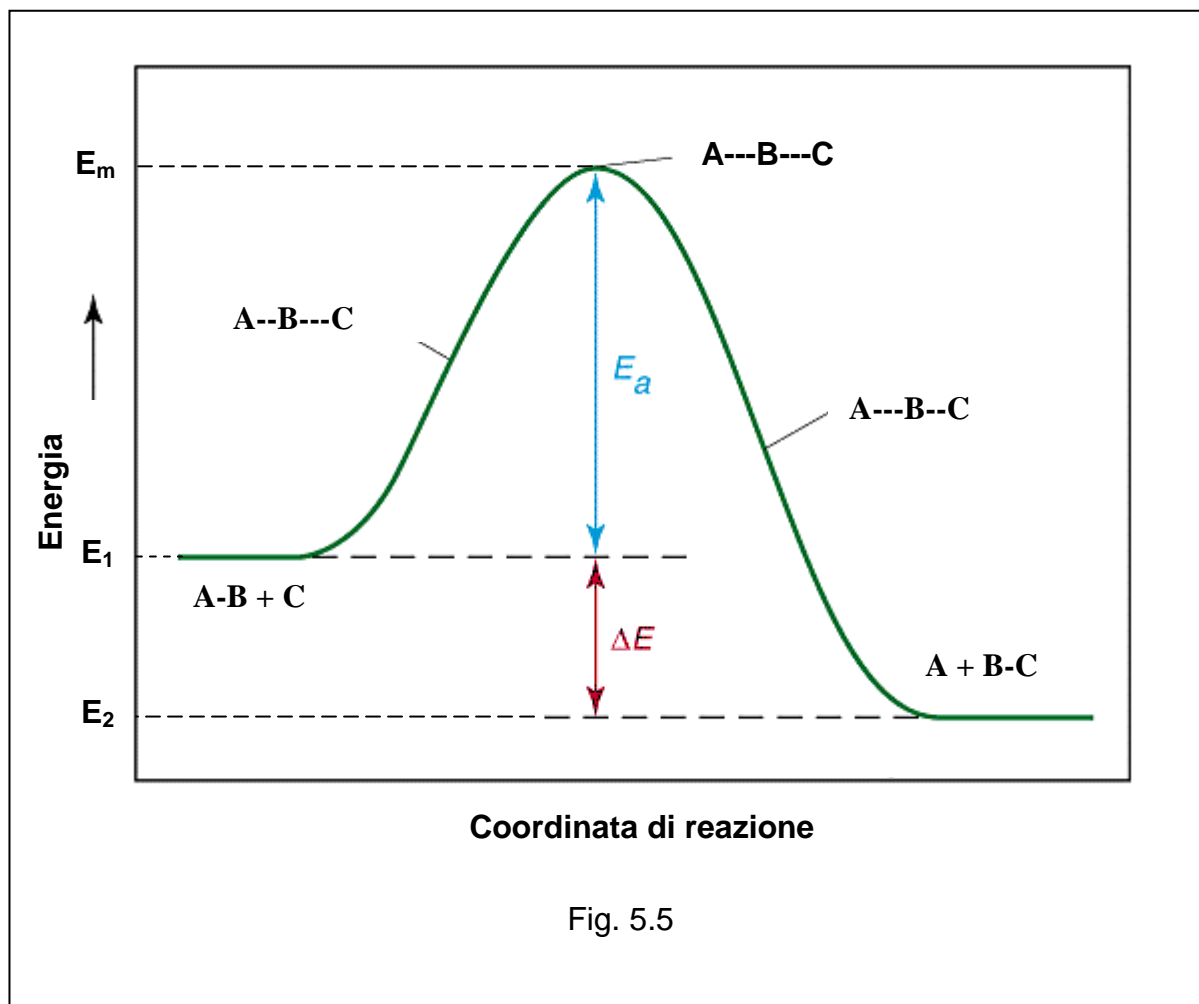
Fig. 5.4

Il massimo dell'energia lungo il percorso di reazione (indicato da una x in fig. 5.4) identifica lo **stato di transizione** e la disposizione spaziale degli atomi corrispondente al massimo di energia viene chiamata **complesso attivato**. Geometricamente tale punto sulla superficie di energia potenziale è un punto di sella. Infatti, è un massimo lungo la coordinata di reazione ma un minimo nelle direzioni ad essa perpendicolari. Il complesso attivato può essere visto come una specie intermedia estremamente reattiva, in equilibrio con i reagenti, il cui tempo di vita medio è dell'ordine di una vibrazione lungo la coordinata di reazione.

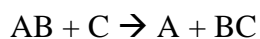
Possiamo riportare la curva che dà l'energia potenziale lungo la coordinata di reazione (fig. 5.5). In generale, nei casi più complessi viene riportato proprio il profilo dell'energia potenziale in funzione della coordinata di reazione. Nella fig. 5.5, l'energia iniziale E_1 corrisponde a quella delle molecole AB e C a distanza infinita. Via via che la molecola C si avvicina a quella AB si inizia ad allentare il legame in AB ed a formare il legame fra B e C. L'energia del sistema aumenta fino a raggiungere un massimo E_m . Il massimo dell'energia identifica il complesso attivato. Un ulteriore allungamento del legame fra A e B e avvicinamento fra B e C porta ad una diminuzione dell'energia con formazione dei prodotti A e BC caratterizzati dall'energia E_2 . L'energia d'attivazione, la barriera energetica che occorre superare per passare dai reagenti ai prodotti, è uguale alla differenza fra l'energia del complesso attivato e quella dei reagenti.

$$E_a = E_m - E_1$$

La differenza di energia fra i prodotti ed i reagenti è uguale al calore di reazione ovvero alla variazione di energia interna (se la reazione avviene a volume costante) o alla variazione di entalpia (se la reazione avviene a pressione costante).



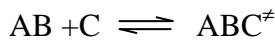
Consideriamo la reazione costituita da un solo stadio elementare:



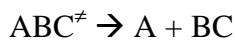
la cui velocità di reazione è data da:

$$\frac{d[A]}{dt} = k[AB][C] \quad \text{eq. 5.1}$$

Possiamo considerare che i reagenti siano in equilibrio con il complesso attivato che indichiamo con ABC^\ddagger (per indicare che è qualcosa di diverso dai reagenti e dai prodotti):



Il complesso attivato si decompone dando origine ai prodotti



La velocità di formazione dei prodotti (ad es. A) sarà proporzionale a $[ABC^\ddagger]$:

$$\frac{d[A]}{dt} = k^\ddagger [ABC^\ddagger] \quad \text{eq. 5.2}$$

Dato che esiste un equilibrio fra complesso attivato e reagenti possiamo scrivere che:

$$K^\ddagger = \frac{[ABC^\ddagger]}{[AB][C]} \quad \text{eq. 5.3}$$

Dalla eq. 5.3 si ricava $[ABC^\ddagger]$ che può essere sostituita dentro l'eq. 5.2:

$$\frac{d[A]}{dt} = k^\ddagger K^\ddagger [AB][C]$$

Confrontando questa ultima eq. con la 5.1, si ottiene che:

$$k = k^\ddagger K^\ddagger \quad \text{eq. 5.4}$$

La costante di velocità di dissociazione del complesso attivato k^\ddagger può essere uguagliata alla frequenza di vibrazione del complesso attivato lungo la coordinata di reazione v . Questa frequenza v si può porre uguale a $k_B T$ (Considerando che $E = hv \approx k_B T$, dove h è la costante di Planck, k_B è la costante di Boltzmann).

$$k = \frac{k_B T}{h} K^\ddagger \quad \text{eq. 5.5}$$

La costante di equilibrio K^\ddagger è data da:

$$K^\ddagger = \exp\left(-\frac{\Delta G^{0,\ddagger}}{RT}\right) = \exp\left(\frac{\Delta S^{0,\ddagger}}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H^{0,\ddagger}}{RT}\right) \quad \text{eq. 5.6}$$

Dove $\Delta G^{0,\ddagger}$, $\Delta S^{0,\ddagger}$ e $\Delta H^{0,\ddagger}$ sono l'energia libera di Gibbs standard di attivazione, l'entropia di attivazione e l'entalpia di attivazione.

Sostituendo l'eq. 5.6 nell'eq. 5.5 si ottiene:

$$k = \frac{k_B T}{h} \exp\left(\frac{\Delta S^{0,\ddagger}}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H^{0,\ddagger}}{RT}\right)$$

Questa espressione della costante di velocità ha una forma simile all'equazione di Arrhenius. Si ha una parte, il termine $\exp(-\Delta H^{0,\ddagger}/RT)$, che dipende esponenzialmente da T . Ed una parte, il termine

$\frac{k_B T}{h} \exp\left(\frac{\Delta S^{0,\ddagger}}{R}\right)$, che dipende molto meno da T e che possiamo identificare con il termine

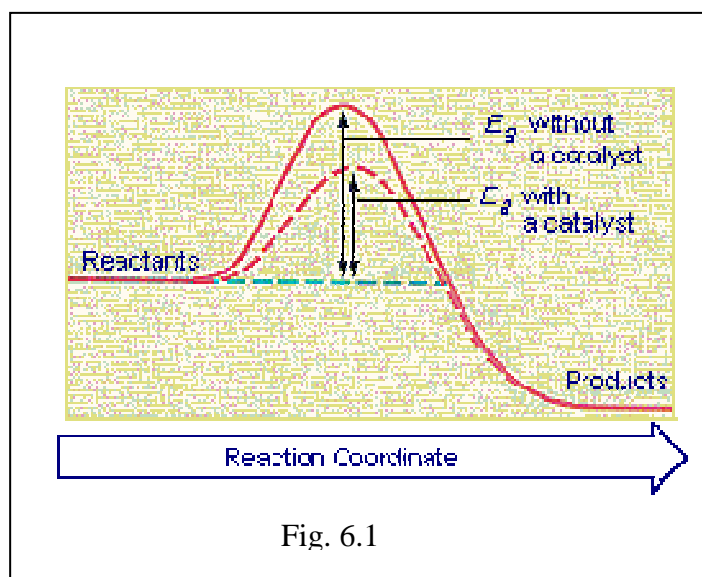
preesponenziale dell'equazione di Arrhenius.

Le grandezze termodinamiche $\Delta S^{0,\ddagger}$ $\Delta H^{0,\ddagger}$ possono essere calcolate conoscendo la struttura geometrica ed elettronica (distanze ed angoli di legame, frequenze di vibrazione) del complesso attivato utilizzando i metodi della **termodinamica statistica**. Quindi la teoria del complesso attivato permette di ricavare la costante di velocità sulla base delle proprietà molecolari senza introdurre parametri empirici come era necessario fare nel caso della teoria collisionale.

6. Catalisi.

Un **catalizzatore** è una sostanza che accelera la velocità di reazione diminuendo l'energia di attivazione dello stadio determinante la velocità. Il catalizzatore aumenta la velocità di raggiungimento dell'equilibrio chimico ma non altera l'equilibrio stesso. Il catalizzatore rimane immutato al termine della reazione ma vi prende parte formando con i reagenti il complesso attivato che poi si decompone dando origine ai prodotti e liberando il catalizzatore.

La fig. 6.1 schematizza l'azione di un catalizzatore.



L'attività di un catalizzatore è spesso specifica o selettiva nel senso che influisce sulla velocità di una sola fra più reazioni termodinamicamente possibili (cosa che porterebbe ad una miscela di prodotti) indirizzando i reagenti verso la formazione di certi prodotti.

La catalisi si dice **omogenea** se il catalizzatore ed i reagenti appartengono alla stessa fase (gassosa, liquida). Esempi: reazione fra SO_2 e ossigeno che porta alla formazione di SO_3 catalizzata da NO . Reazioni in soluzione catalizzate da H^+ o OH^- .

La catalisi si dice **eterogenea** quando la fase del catalizzatore è diversa da quella dei reagenti (catalizzatore solido e reagenti gassosi o liquidi).

Esempi. Reazione fra H_2 e O_2 con formazione di acqua catalizzata da Pt. Idrogenazione di idrocarburi insaturi catalizzata da Ni ed altri metalli di transizione.

Il meccanismo della catalisi eterogenea per le reazioni di idrogenazione di idrocarburi insaturi è schematizzato in fig. 6.2. Le molecole di etilene e di idrogeno si legano agli atomi di Ni sulla superficie del catalizzatore (adsorbimento). La formazione di legami fra le molecole dei reagenti e il catalizzatore porta ad un indebolimento (e possibile rottura) del doppio legame C-C ed alla dissociazione della molecola di H_2 in atomi. Queste specie estremamente reattive si ricombinano

sulla superficie del catalizzatore formando una molecola di idrocarburo saturo che, essendo legata meno fortemente alla superficie del catalizzatore, torna in fase gassosa.

Gli **enzimi** sono catalizzatori biologici. Sono molecole di natura proteica. Gli enzimi di far avvenire reazioni in condizioni di temperatura, pH e concentrazioni compatibili con i sistemi biologici. Gli enzimi sono catalizzatori dotati di un grado altissimo di specificità ovvero esplicano la loro attività catalitica solo un determinato tipo di reazione. Inoltre permettono di ottenere prodotti con precisi requisiti strutturali e configurazionali (catalizzatori stereoselettivi). La capacità catalitica degli enzimi è legata alla presenza di una particolare zona della molecola definita sito o centro attivo che interagisce con il substrato. Il meccanismo dell'azione specifica degli enzimi è schematizzato in fig. 6.3. Gli enzimi si legano solo a quei substrati che presentano una struttura tale da adattarsi ai centri attivi dell'enzima stesso.

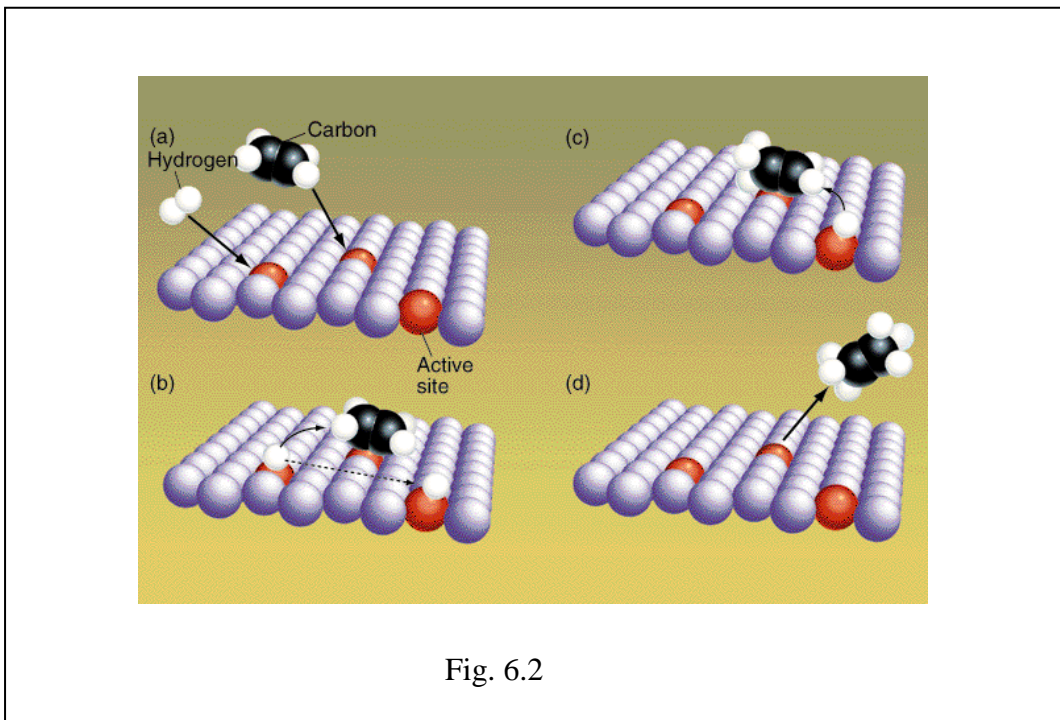


Fig. 6.2

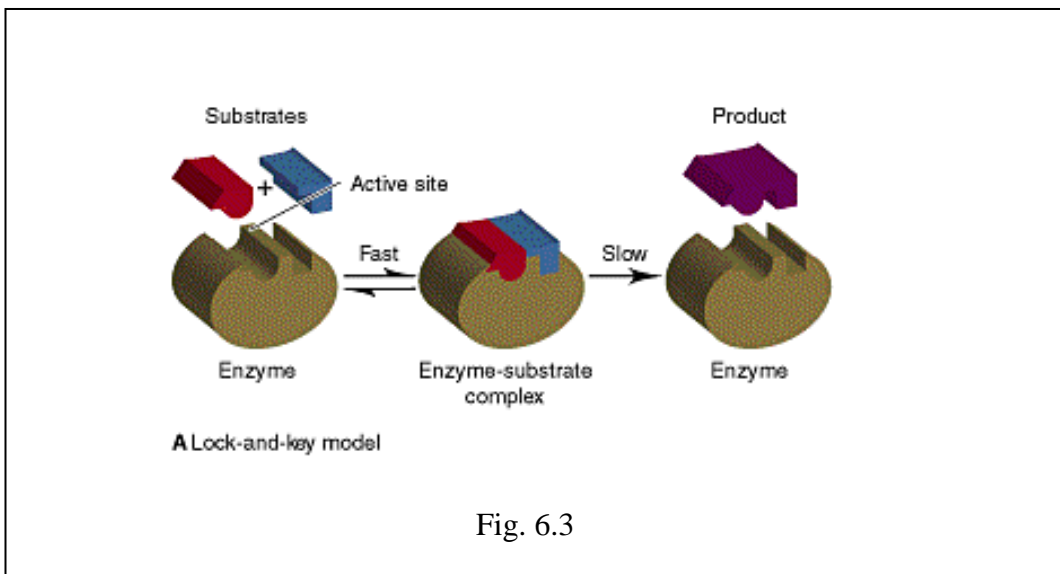


Fig. 6.3

1. Cinetica enzimatica: l'equazione di Michaelis-Menten.

Per molte reazioni è stato osservato che, per una quantità fissata di enzima a concentrazioni relativamente basse del substrato, la velocità di reazione aumenta linearmente con la concentrazione del substrato e poi tende a raggiungere un valore limite di saturazione (fig. 6.4). Questo andamento delle velocità di reazione enzimatiche può essere descritto da un semplice schema cinetico introdotto da Michaelis e Menten.

Si assume che l'enzima (E) ed il substrato (S) formino un complesso (ES) in equilibrio con i reagenti. Dalla decomposizione di questo complesso si ottengono i prodotti (P) (e l'enzima inalterato):

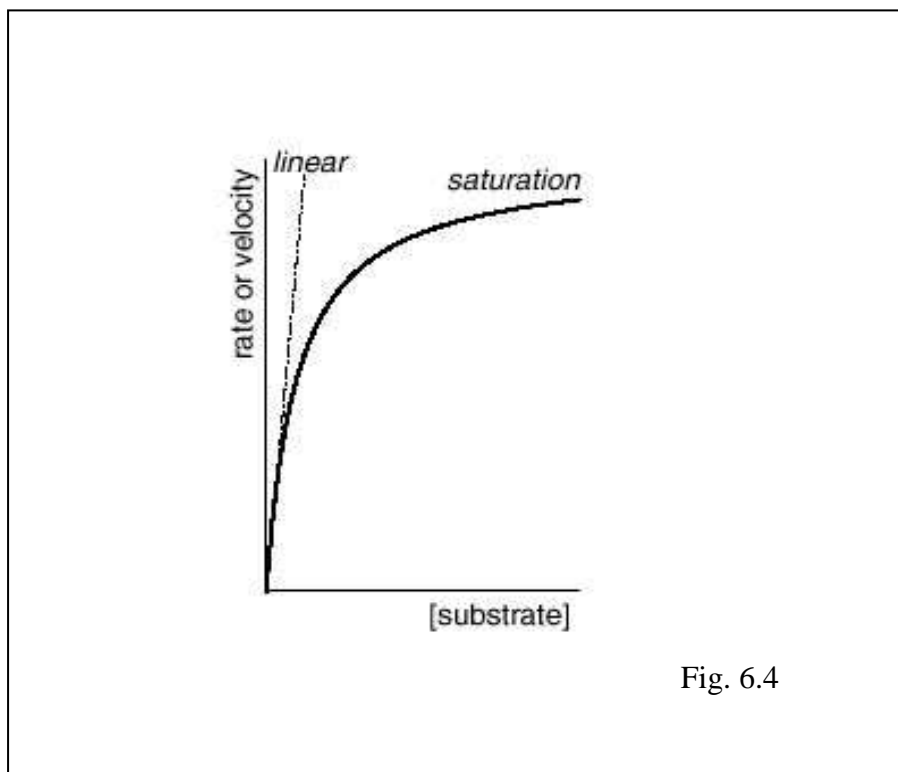
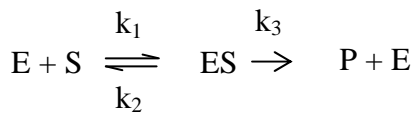


Fig. 6.4

Le costanti di velocità k_1 e k_2 sono relative al processo di formazione del complesso enzima-substrato e a quello inverso. La costante di velocità k_3 è quella con la quale il complesso enzima-substrato si trasforma nei prodotti .

Applicando l'approssimazione dello stato stazionario possiamo scrivere che:

$$\frac{d[ES]}{dt} = k_1[E][S] - k_2[ES] - k_3[ES] \cong 0 \quad \text{eq. 6.1}$$

Se indichiamo con $[E]_0$ la concentrazione iniziale dell'enzima, ad ogni istante della reazione si ha che la somma della concentrazione dell'enzima libero $[E]$ più quella dell'enzima legato al substrato è uguale $[E]_0$:

$$[E]_0 = [E] + [ES] \quad \text{eq. 6.2}$$

Sulla base delle eq. 6.1 e 6.2 si ottiene che:

$$[ES] = \frac{k_1[E]_0[S]}{k_1[S] + k_2 + k_3} \quad \text{eq. 6.3}$$

La velocità di formazione dei prodotti è proporzionale alla [ES] ed è data da:

$$v = \frac{d[P]}{dt} = k_3[ES] \quad \text{eq. 6.4}$$

Sostituendo l'eq. 6.3 nella 6.4 si ottiene:

$$v = \frac{d[P]}{dt} = \frac{k_1 k_3 [E]_0 [S]}{k_1 [S] + k_2 + k_3} \quad \text{eq. 6.5}$$

L'eq. 6.5 si può scrivere come:

$$v = \frac{k_3 [E]_0 [S]}{[S] + \frac{k_2 + k_3}{k_1}} = \frac{k_3 [E]_0 [S]}{[S] + K_M} \quad \text{eq. 6.6}$$

dividendo numeratore e denominatore per k_1 e ponendo

$$K_M = \frac{k_2 + k_3}{k_1}$$

K_M è la costante di Michaelis-Menten ed ha le dimensioni di una concentrazione.

È possibile verificare che l'eq. 6.6 riproduce l'andamento sperimentale della velocità di reazione in funzione della concentrazione del substrato.

A basse concentrazioni del substrato quando si ha $[S] \ll K_M$ l'eq. 6.6 diviene:

$$v = \frac{k_3 [E]_0 [S]}{K_M}$$

In questo limite si ha un andamento lineare della velocità di reazione in funzione della concentrazione del substrato [S]. La velocità di reazione è del primo ordine rispetto a $[E]_0$ e [S]. In queste condizioni il rapporto k_3/K_M è la costante di velocità del secondo ordine della reazione ed il suo valore determina la velocità del processo quando c'è più enzima libero di quello legato al substrato. In questo limite lo stadio lento è la formazione del complesso enzima-substrato. Ad alte concentrazioni del substrato quando $[S] \gg K_M$ l'eq. 6.6 diventa:

$$v = k_3 [E]_0$$

In queste condizioni la velocità di reazione è indipendente dalla concentrazione del substrato (equazione cinetica di ordine zero rispetto a [S]). Questo è il valore massimo della velocità di reazione:

$$v_{\max} = k_3[E]_0 \quad \text{eq. 6.7}$$

al quale si arriva con alte concentrazioni del substrato. In questo limite tutto l'enzima è presente sotto forma di complesso enzima-substrato ed aggiungere altro substrato non ha alcun effetto sulla velocità del processo. Lo stadio lento della reazione è la velocità con la quale il complesso ES si decompone dando origine ai prodotti.

Sulla base dell'eq. 6.7 l'eq. 6.6 si può scrivere come:

$$v = \frac{v_{\max} [S]}{[S] + K_M}$$

Scritta in questa forma l'eq. 6.6 ci permette di identificare K_M con la concentrazione del substrato $[S]_{1/2}$ per cui la velocità di reazione è 1/2 della velocità massima:

$$\frac{v_{\max}}{2} = \frac{v_{\max} [S]_{1/2}}{[S]_{1/2} + K_M}$$

Un valore grande di K_M indica che non esiste una forte affinità fra l'enzima ed il substrato così che [S] deve essere abbastanza grande perchè raggiungere metà della velocità massima. Un piccolo valore di K_M indica invece una forte affinità fra enzima e substrato.

Appendice A

La frequenza di urto Z_{AB} fra le molecole A e B con velocità relative compresa fra v_{AB} e $v_{AB}+dv_{AB}$ è data da:

$$Z_{AB} = \sigma_{AB} n_A \frac{dn_A}{n_A} n_B \frac{dn_B}{n_B} = 4\pi n_A n_B \sigma_{AB} \left(\frac{\mu_{AB}}{2\pi k_b T} \right)^{\frac{3}{2}} v_{AB}^3 \exp\left(-\frac{\mu_{AB} v_{AB}^2}{2k_b T} \right) dv_{AB} \quad A1$$

Dove σ_{AB} è la sezione d'urto, v_{AB} è la velocità relativa di A rispetto a B, μ_{AB} la massa ridotta di A e B.

L'energia cinetica messa in gioco nell'urto è data da

$$E = \frac{1}{2} \mu_{AB} v_{AB}^2 \quad A2$$

Tenendo conto che:

$$dE = \mu_{AB} v_{AB} dv_{AB} \quad A3$$

Sostituendo A2 e A3 nell'espressione A1 si ottiene:

$$Z_{AB} = \left(\frac{1}{\mu_{AB} \pi} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{2}{k_b T} \right)^{\frac{3}{2}} E \exp\left(-\frac{E}{k_b T} \right) n_A n_B \sigma_{AB} dE \quad A4$$

La costante di velocità (espressa come $\text{moli}^{-1} \text{ litro sec}$) si ottiene integrando su tutti i valori dell'energia l'espressione A4:

$$k = N_a \left(\frac{1}{\mu_{AB} \pi} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{2}{k_b T} \right)^{\frac{3}{2}} \int_0^{\infty} \sigma_{AB,R} E \exp\left(-\frac{E}{k_b T} \right) dE \quad A5$$

Dove N_a è il numero di Avogadro e $\sigma_{AB,R}$ è la sezione d'urto reattiva (funzione dell'energia). Se la sezione d'urto $\sigma_{AB,R}$ reattiva si identifica con la sezione d'urto geometrica (ovvero si assume un modello a sfere rigide con $\sigma_{AB} = \pi(R_a + R_b)^2$) e se tutti gli urti sono reattivi integrando la A5 fra $E=0$ e $E=\infty$ si ottiene:

$$k = N_a \sigma_{AB,R} \left(\frac{1}{\mu_{AB} \pi} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{2}{k_b T} \right)^{\frac{3}{2}} \int_0^{\infty} E \exp\left(-\frac{E}{k_b T} \right) dE = N_a^2 \sigma_{AB} \left(\frac{8k_b T}{\mu_{AB} \pi} \right)^{\frac{1}{2}} \quad A6$$

Che è uguale all'espressione ottenuta utilizzando la velocità relativa media delle molecole ed assumendo che tutti gli urti siano efficaci ai fini della reazione.

Consideriamo ora che la sezione d'urto reattiva dipenda dall'energia messa in gioco nell'urto. Al di sotto di un'energia di soglia E_s , la sezione d'urto reattiva è 0 mentre al di sopra di E_s è uguale a quella geometrica (Vedi fig. A1). Ovvero:

$$\sigma_{AB,R} = 0 \quad \text{se } E < E_s \quad \text{e } \sigma_{AB,R} = \sigma_{AB} \quad \text{se } E \geq E_s$$

Sulla base di questo modello la costante di velocità è data da:

$$k = N_a \left(\frac{1}{\mu_{AB}\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{2}{k_b T} \right)^{\frac{3}{2}} \int_{E_s}^{\infty} \sigma_{AB} E \exp\left(-\frac{E}{k_b T}\right) dE \quad A7$$

(L'integrale fra 0 e E_s è zero in quanto la sezione d'urto reattiva è zero)

L'integrale che compare nell'eq. A7 si integra per parti e porta alla seguente espressione per la costante di velocità:

$$k = N_a \sigma_{AB} \left(\frac{8k_b T}{\mu_{AB}\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \left(1 + \frac{E_s}{k_b T} \right) \exp\left(-\frac{E_s}{k_b T}\right) \quad A8$$

Introducendo un'energia di soglia per la reazione si ottiene una dipendenza esponenziale della velocità di reazione dalla temperatura, in accordo con l'equazione di Arrhenius. Il fattore preesponenziale calcolato sulla frequenza di urto è troppo grande rispetto a quello misurato sperimentalmente.

Il modello si può raffinare considerando che quello che conta ai fini della reazione è la componente della velocità relativa lungo l'asse che unisce i centri delle molecole. Anche se l'energia è maggiore di E_s , l'efficacia dell'urto non è la stessa se tale urto avviene frontalmente (la componente della velocità lungo l'asse che unisce i centri delle molecole v_c è uguale alla velocità relativa oppure) oppure le molecole si sfiorano ($v_c = 0$) (Fig. A2). Qualitativamente c'è da attendersi che quando E è di poco superiore a E_s solo gli urti frontali saranno efficaci. Mentre quando E molto maggiore di E_s lo saranno anche gli urti radenti. E' possibile dimostrare che la sezione d'urto reattiva per $E > E_s$ è una funzione di E .

$$\sigma_{AB,R} = \sigma_{AB} \left(1 - \frac{E_s}{E} \right) \quad A9$$

La sezione d'urto varia in funzione di E come mostrato in fig. A1.

A questa espressione si arriva considerando la componente della velocità delle molecole lungo l'asse che unisce i centri delle molecole. Conviene definire il parametro d'urto b come la distanza fra le rette passanti per i centri della molecole A e B e parallele alla velocità relativa v_{ab} (fig. A3).

Il parametro d'urto, b , è uguale a 0 per urti frontali o uguale a (R_a+R_b) quando l'urto è radente. La componente della velocità lungo l'asse che unisce i centri di A e B è data da:

$$v_C = v_{AB} \cos\theta$$

L'energia nell'urto lungo l'asse dei centri E_C sarà data da:

$$E_C = 1/2\mu_{AB} v_C^2 = 1/2\mu_{AB} v_{AB}^2 \cos^2\theta = E \cos^2\theta = E(1-\sin^2\theta)$$

Dato che $\sin\theta = b/(R_a+R_b)$ si ottiene:

$$E_C = E \left(1 - \frac{b^2}{(R_A + R_A)^2} \right)$$

L'energia di soglia E_s minima perché l'urto sia reattivo corrisponderà ad un valore critico di soglia, del parametro d'urto b_s

$$E_s = E \left(1 - \frac{b_s^2}{(R_A + R_A)^2} \right)$$

Da questa si può ricavare b_s che è dato da:

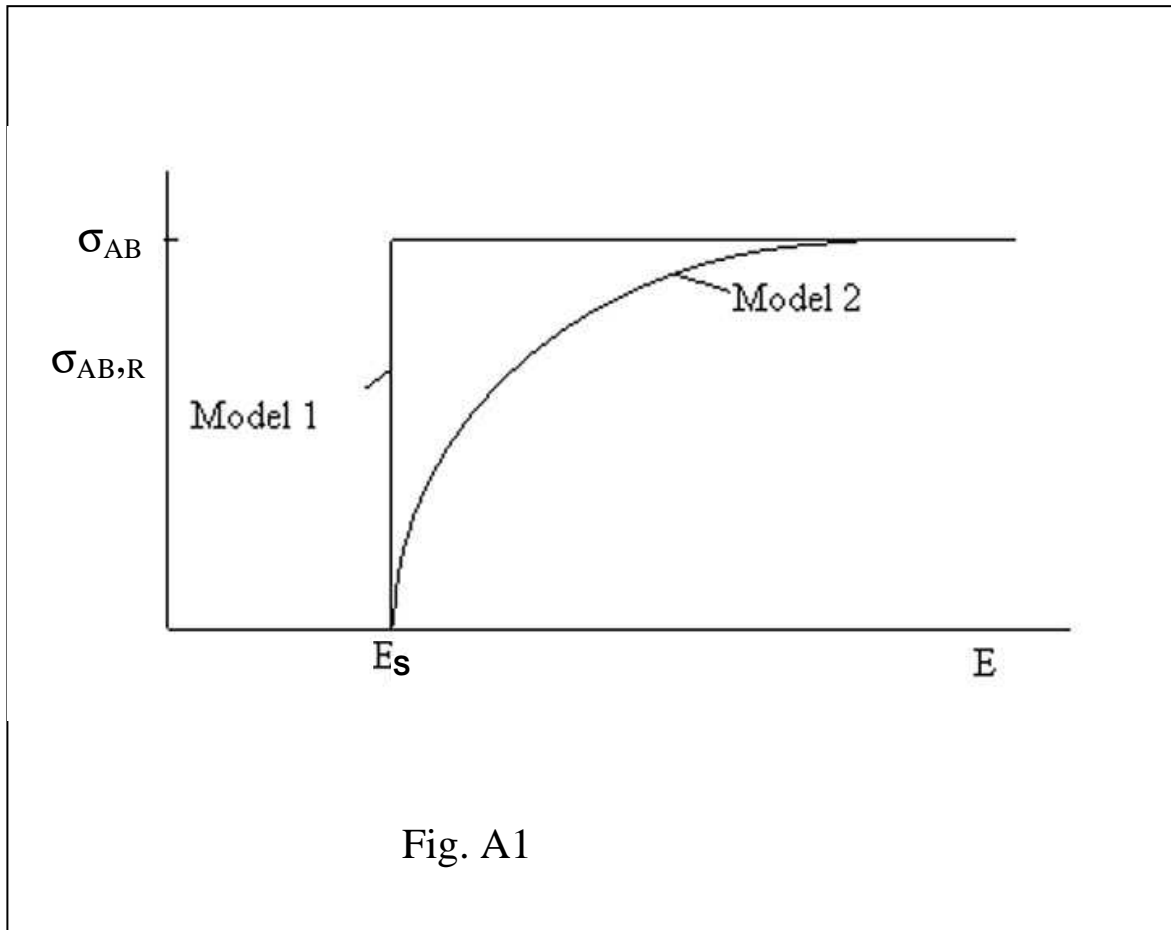
$$b_s^2 = (R_A + R_A)^2 \left(1 - \frac{E_s}{E} \right)$$

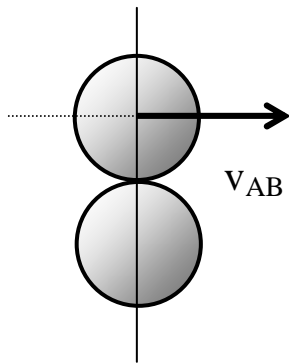
Moltiplicando entrambe le espressioni a sinistra e a destra dell'eguale per π si ottiene:

$$\pi b_s^2 = \sigma_{AB,R} = \pi (R_A + R_A)^2 \left(1 - \frac{E_s}{E} \right) = \sigma_{AB} \left(1 - \frac{E_s}{E} \right)$$

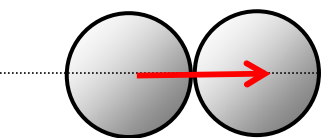
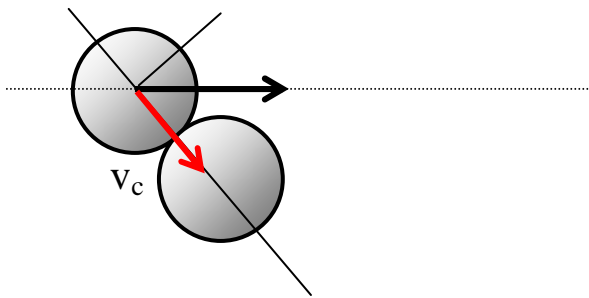
Sostituendo questa espressione per la sezione d'urto reattiva nella A7 ed integrando (per parti) si ottiene:

$$k = N_a \sigma_{AB} \left(\frac{8k_b T}{\mu_{AB} \pi} \right)^{\frac{1}{2}} \exp\left(-\frac{E_s}{k_b T} \right)$$





La componente della velocità
lungol'asse che unisce i centri
della molecole v_c è 0



Urto frontale: v_c è uguale alla
velocità relativa v_{AB}

Fig. A2

