

Elementi di cinetica chimica

Consideriamo la generica reazione chimica:



la quale indica che i reagenti A e B , in certe proporzioni legate ai coefficienti stechiometrici a e b , si combinano per produrre i composti C e D , nelle proporzioni dettate dai coefficienti c e d .

Definiamo *velocità della reazione* (1) rispetto al composto A , la variazione del numero di moli di tale componente per unità di volume di sistema reagente e per unità di tempo. Così, se $N_A(t)$ è il numero di moli di A ad un dato istante, e V il volume del sistema, la velocità di reazione di A è data da:

$$r_A = \frac{1}{V} \frac{dN_A}{dt} \quad (2)$$

La velocità di reazione sarà positiva per i prodotti e negativa per i reagenti.

Ovviamente è possibile esprimere la velocità di reazione degli altri componenti la reazione chimica utilizzando i rapporti tra i coefficienti stechiometrici presi con l'opportuno segno. Si avrà cioè:

$$r_B = -\frac{b}{a} r_A; r_C = \frac{c}{a} r_A; r_D = \frac{d}{a} r_A \quad (3)$$

La velocità di reazione dipende dalla temperatura e dalla concentrazione dei reagenti. In generale, al crescere della temperatura e della concentrazione, la velocità di reazione aumenta. La reazione chimica avviene per collisione fra le molecole e quindi sarà tanto più probabile quando le molecole collidono con maggiore energia (alta temperatura) o quando il numero di collisioni è maggiore (concentrazione).

Tipicamente la dipendenza della velocità di reazione da temperatura e concentrazione viene separata:

$$r = f(T) g(c_i) \quad (4)$$

c_i sono le concentrazioni dei diversi reagenti. In molti casi la dipendenza dalle concentrazioni è esprimibile da un prodotto di concentrazioni elevato a potenze pari al rispettivo coefficiente stechiometrico. In questo caso si parla di *cinetica elementare*. In queste condizioni la velocità di reazione della (1) viene espressa come:

$$r_A = -k(T) c_A^a c_B^b \quad (5)$$

L'*ordine* della reazione è definito per ogni reagente come pari al valore del corrispondente esponente. L'ordine totale è pari alla somma degli esponenti. Il segno meno a secondo membro della (5) è necessario in quanto il reagente A scompare. $k(T)$, che esprime la parte dipendente dalla temperatura, viene detta *costante cinetica*. Essa ha in generale una dipendenza dalla temperatura di tipo esponenziale (*legge di Arrhenius*):

$$k(T) = A \exp\left(-\frac{\Delta E}{RT}\right) \quad (6)$$

dove le costanti A e ΔE sono rispettivamente il *fattore pre-esponenziale* e l'*energia di attivazione*, R la costante universale dei gas e T la temperatura assoluta.

La costante cinetica assume unità di misura diverse secondo il grado di reazione. Per reazioni di ordine zero, la velocità di reazione non dipende dalla concentrazione del reagente, che, pertanto, si consuma sempre alla stessa velocità. In questo caso l'espressione di r è $r=k$ e k ha, dunque, le dimensioni di $[\text{mol}/(\text{l}^*\text{s})]$. Per reazioni del primo ordine la velocità di reazione k assume le dimensioni dell'inverso di un tempo (ex. $[\text{s}^{-1}]$). Per reazioni del secondo ordine, infine, $k=[\text{l}/(\text{mol}^*\text{s})]$.

La (5) rappresenta correttamente la velocità di reazione di A quando la reazione chimica è *irreversibile*, procede cioè solo da sinistra verso destra. In realtà anche la reazione inversa è possibile: la velocità di quest'ultima aumenterà a mano a mano che la concentrazione dei prodotti aumenterà. In generale, quindi, data una equazione chimica come la (1) si parlerà di *reazione diretta* e di *reazione inversa*, ognuna caratterizzata da una propria cinetica. Ciò significa che la velocità di reazione del composto A va scritta più in generale come:

$$r_A = -k_1(T)c_A^a c_B^b + k_2(T)c_C^c c_D^d \quad (7)$$

con k_1 e k_2 rispettivamente le costanti cinetiche delle reazioni diretta e inversa. Si noti che, quando la velocità di scomparsa (reazione diretta) e quella di comparsa (reazione inversa) sono uguali, la reazione chimica raggiunge l'equilibrio termodinamico. Si ha quindi:

$$k_1(T)c_A^a c_B^b = k_2(T)c_C^c c_D^d \quad (8)$$

Siccome le concentrazioni di reagenti e prodotti all'equilibrio sono legate (entro certi limiti di approssimazione) dalla condizione di equilibrio:

$$K_{eq} = \frac{c_C^c c_D^d}{c_A^a c_B^b} \quad (9)$$

dalle (8) e (9) si ricava il legame diretto tra la costante di equilibrio chimico e le costanti cinetiche della reazione:

$$K_{eq} = \frac{k_1}{k_2} \quad (10)$$

Le cinetiche elementari non sono le uniche osservate nella realtà. Altre, più complesse, possono essere determinate dallo studio sperimentale dei sistemi reagenti. Per esempio, molte reazioni enzimatiche, che avvengono quindi nei sistemi biologici, sono del tipo:



dove l'enzima E catalizza la reazione di trasformazione del substrato nel prodotto P . In questo caso la velocità di reazione assume spesso una forma non lineare (cinetica di *Michaelis e Mendel*):

$$r_S = \frac{k_1 c_E c_S}{k_M + c_S} \quad (12)$$

con k_1 e k_M costanti. Si noti che la (12) degenera in una cinetica del primo ordine nella concentrazione di enzima per elevate concentrazioni di substrato (condizioni di

saturazione) mentre diventa del secondo ordine (primo ordine in E e primo ordine in S) per basse concentrazioni di substrato (situazione *starved*).