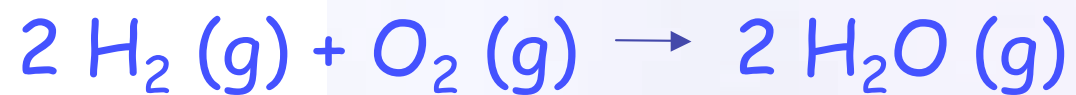
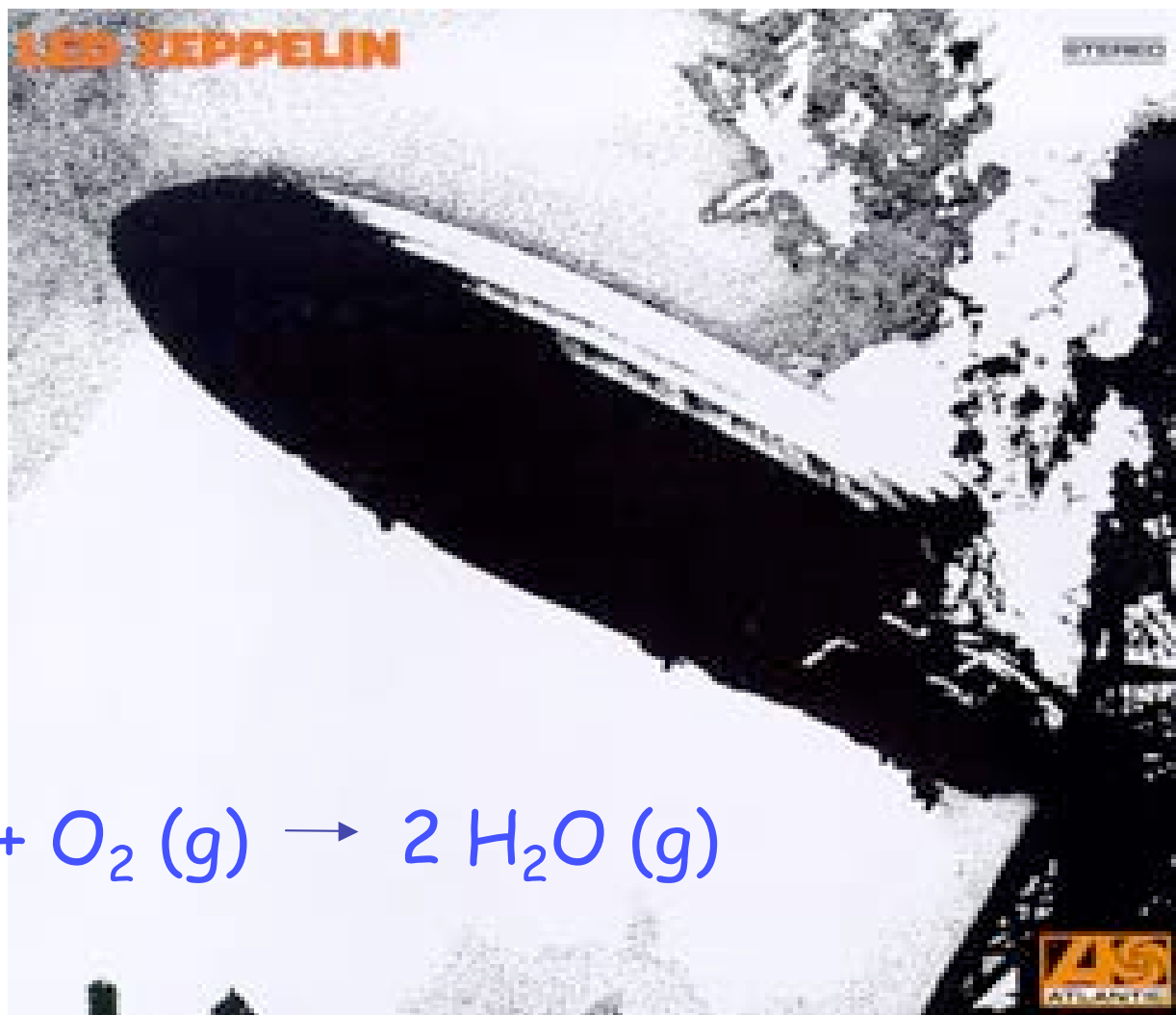
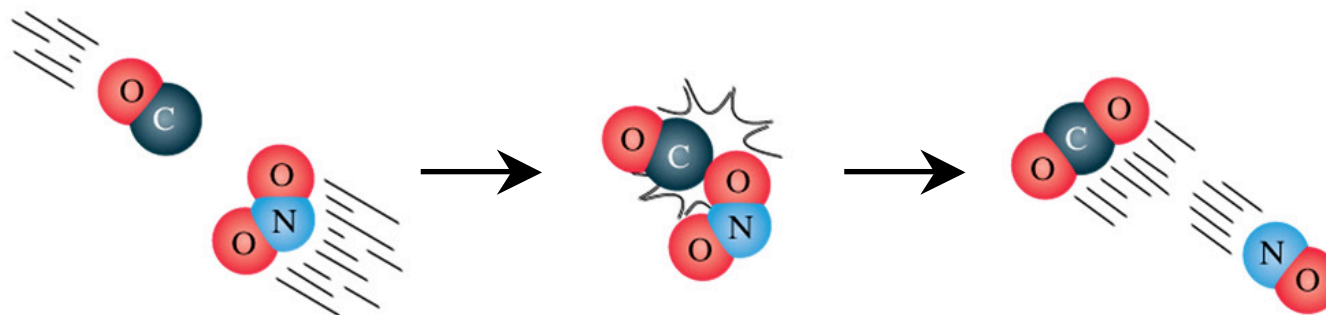


# Cinetica chimica



## La cinetica chimica

A differenza della **termodinamica** che si occupa della stabilità relativa tra reagenti e prodotti in una reazione chimica, la **cinetica chimica** si occupa dello studio della **velocità** con cui avviene una reazione chimica e della dipendenza di questa da vari fattori.



Oltre che della descrizione della dipendenza della velocità di reazione da fattori sperimentali, **la cinetica si occupa anche di esaminare la sequenza dei processi chimici o fisici attraverso cui ha luogo la conversione tra reagenti e prodotti**. In questa maniera lo studio della velocità di reazione mira ad ottenere informazioni dettagliate sull'interazione tra le molecole nel corso della reazione.

## La velocità di reazione

Il concetto di velocità si incontra in molti contesti anche non chimici



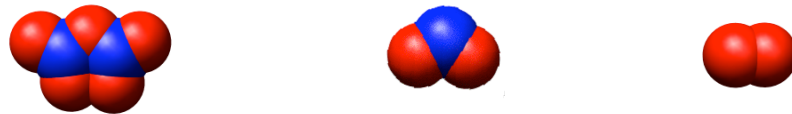
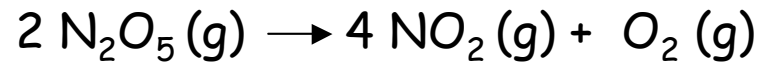
$\Delta t$

$$\text{velocità} = \frac{\text{spazio percorso}}{\text{tempo impiegato}} = \frac{\Delta s}{\Delta t}$$

La velocità di una reazione si definisce in modo analogo: essa corrisponde alla **variazione di concentrazione** di una specie chimica **nell'unità di tempo**

$$\text{velocità di reazione} = \frac{\text{variazione di concentrazione}}{\text{intervallo di tempo}}$$

Si consideri la reazione di decomposizione del  $N_2O_5$  che ha luogo secondo la seguente reazione:



- il progredire della reazione può essere seguito in diversi modi: attraverso l'aumento della pressione parziale dell' $O_2$  o di  $NO_2$  o la diminuzione di  $N_2O_5$
- La quantità di  $O_2$  che si è formata è legata alla quantità di  $N_2O_5$  all'inizio: per ogni mole di  $O_2$  formatasi, 2 moli di  $N_2O_5$  si sono decomposte

La velocità della reazione può essere espressa, per un qualunque intervallo di tempo, come il rapporto tra la variazione di concentrazione di  $N_2O_5$  e l'intervallo di tempo trascorso

$$\text{velocità di reazione} = \frac{\text{variazione di } [N_2O_5]}{\text{intervallo di tempo}} = - \frac{\Delta[N_2O_5]}{\Delta t}$$

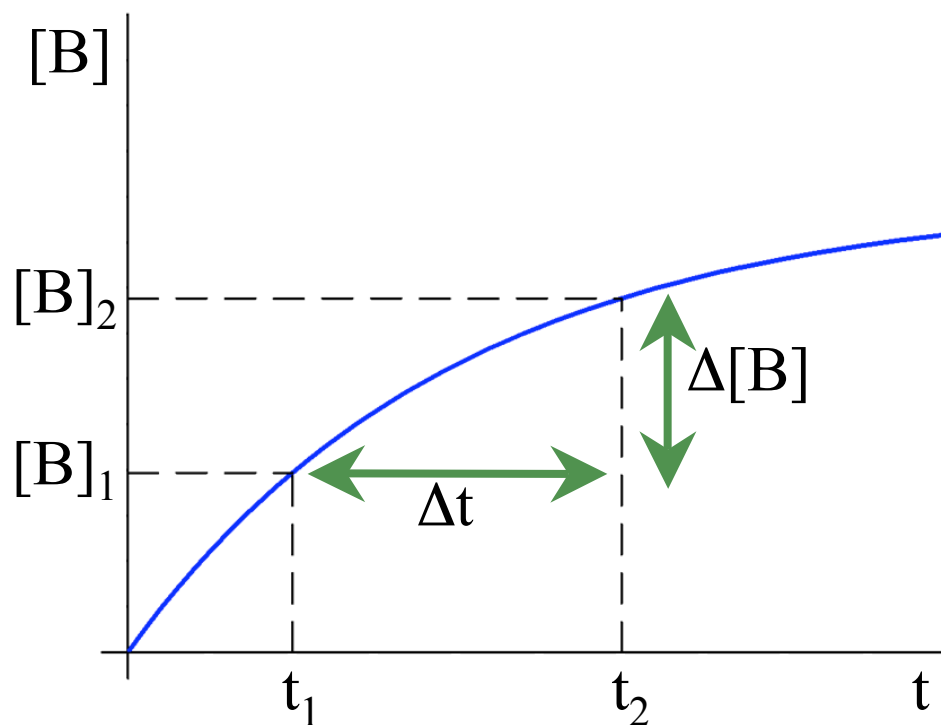
Il segno "-" è dovuto al fatto che la  $[N_2O_5]$  diminuisce nel tempo.

Data la reazione:  $A \xrightarrow{k} B$

la **velocità** di una reazione indica come cambia la **concentrazione** dei reagenti o dei prodotti nel **tempo**.

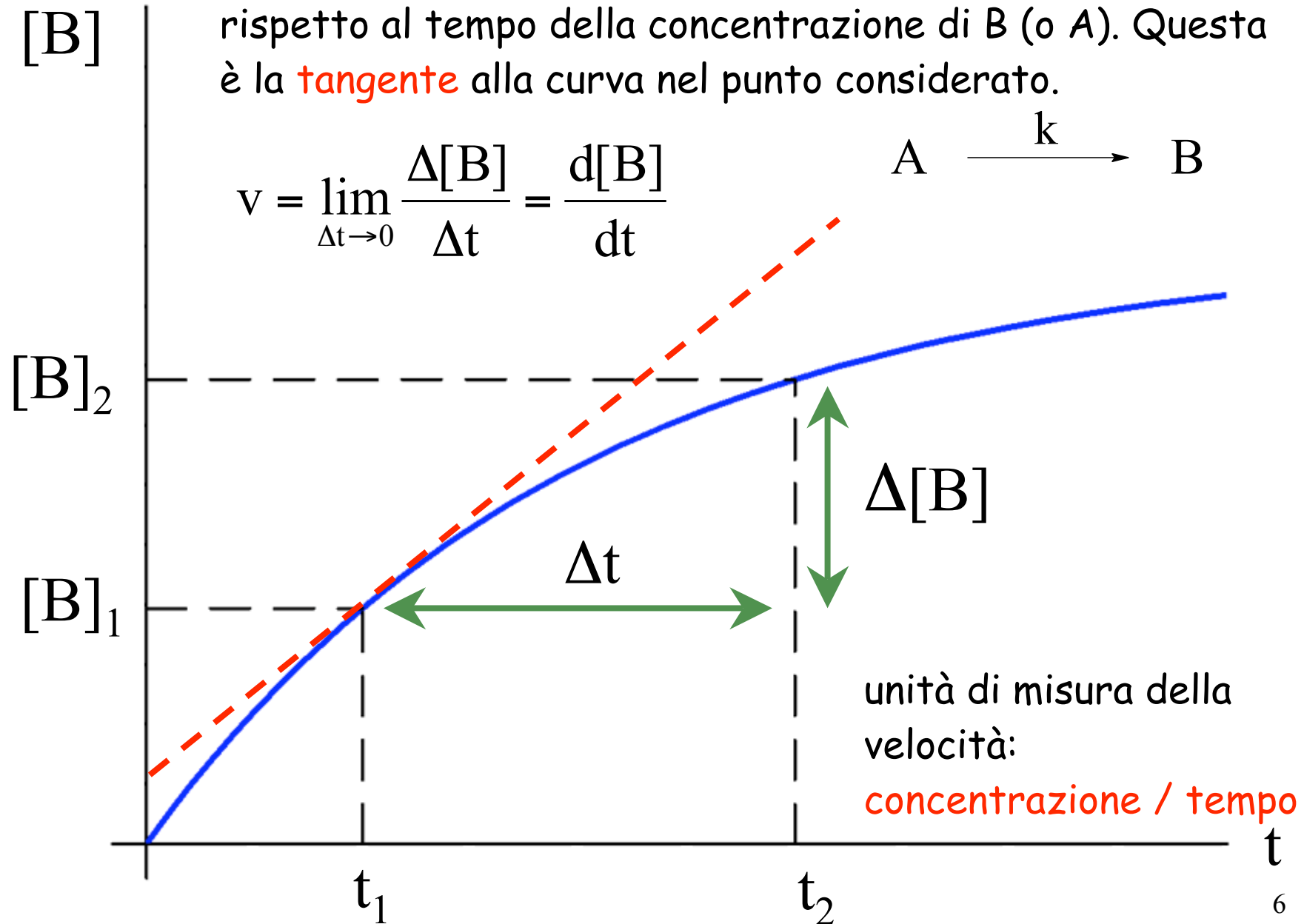
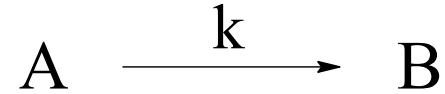
velocità  
media

$$v = -\frac{\Delta[A]}{\Delta t} = \frac{[A]_2 - [A]_1}{t_2 - t_1} = \frac{[B]_2 - [B]_1}{t_2 - t_1} = \frac{\Delta[B]}{\Delta t}$$



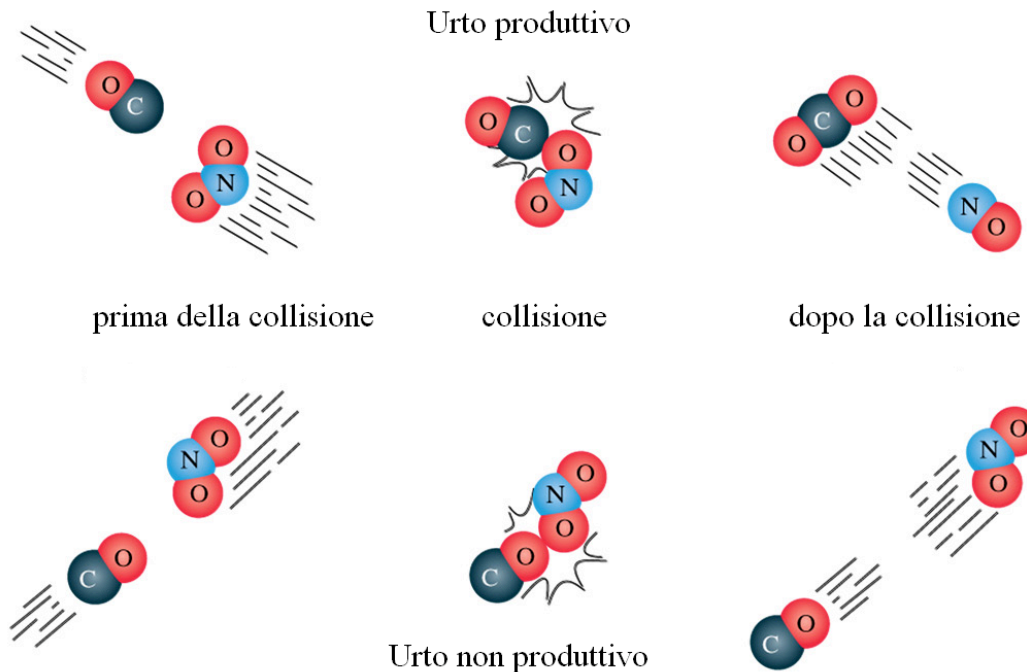
È possibile definire la **velocità istantanea** come la derivata rispetto al tempo della concentrazione di B (o A). Questa è la **tangente** alla curva nel punto considerato.

$$v = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\Delta[B]}{\Delta t} = \frac{d[B]}{dt}$$



# La velocità di reazione dipende da vari fattori:

- la natura dei reagenti
- la concentrazione dei reagenti
- la temperatura di reazione
- la presenza di catalizzatori
- la superficie dell'interfaccia (se la reazione avviene tra reagenti in due fasi diverse)



## Dipendenza della velocità di reazione dalla concentrazione

Sperimentalmente si trova che la **velocità di una reazione chimica** dipende dalla **concentrazione dei reagenti**. L'equazione che correla la velocità di una reazione alle concentrazioni dei reagenti è nota come **equazione cinetica** o **legge della velocità** ed ha la forma:



$$v = k \cdot [A]^m \cdot [B]^n$$

cioè il prodotto delle concentrazioni dei reagenti elevate ad opportuni **coefficienti** (i.e.  $m, n \dots$ , in genere diversi dai coefficienti stechiometrici) moltiplicati per una costante ( $k$ ). Questi coefficienti sono in genere (ma non sempre) numeri interi **e vanno determinati sperimentalmente**.

La costante  $k$  è chiamata **costante di velocità specifica** o **costante cinetica** e dipende solo dalla natura dei reagenti e dalla temperatura.



## Ordine di reazione

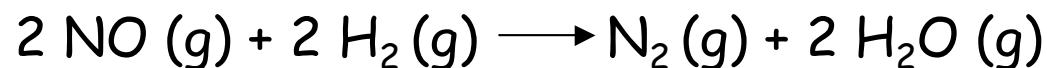
Per una reazione chimica di cui è nota l'equazione cinetica, si dice **ordine di reazione** rispetto ad un certo componente l'esponente della concentrazione di quel componente nell'equazione cinetica

Si definisce invece **ordine di reazione complessivo** la somma degli esponenti di tutti i reagenti presenti nell'equazione cinetica.

Ad esempio la generica reazione:  $a A + b B \longrightarrow c C + d D$   
che ha equazione cinetica:

$$v = k \cdot [A]^m \cdot [B]^n$$

è di ordine **m** rispetto al **reagente A** e di ordine **n** rispetto al **reagente B** e di ordine  $m+n$  complessivo. Esempio, la reazione:



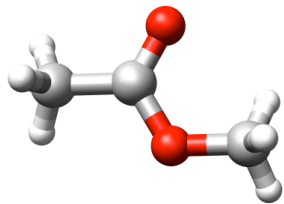
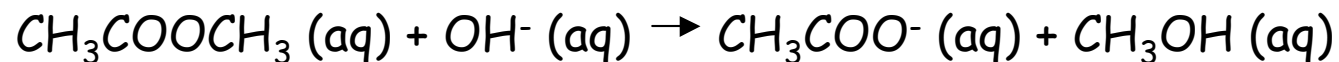
con equazione cinetica  $v = k [\text{NO}]^2[\text{H}_2]$

è del **secondo ordine rispetto a NO**, **primo ordine rispetto a H<sub>2</sub>** e del **terzo ordine complessivo**. Se un reagente non compare nell'equazione cinetica la reazione è di ordine zero rispetto ad esso

## Determinazione sperimentale dell'ordine di reazione: metodo delle velocità iniziali

La relazione tra velocità e concentrazione deve essere determinata **sperimentalmente**. Un modo per affrontare questo problema è quello basato sulla misura delle **velocità iniziali** (velocità misurata a  $t=0$ ).

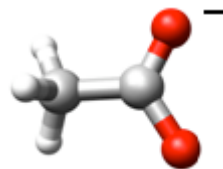
Misurare le velocità iniziale è conveniente perché le **concentrazioni iniziali** dei reagenti è nota ed evita possibili complicazioni derivanti da **interferenze** da parte dei prodotti di reazione o dal verificarsi di altre reazioni.



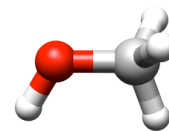
acetato di metile



ione ossidrile



acetato



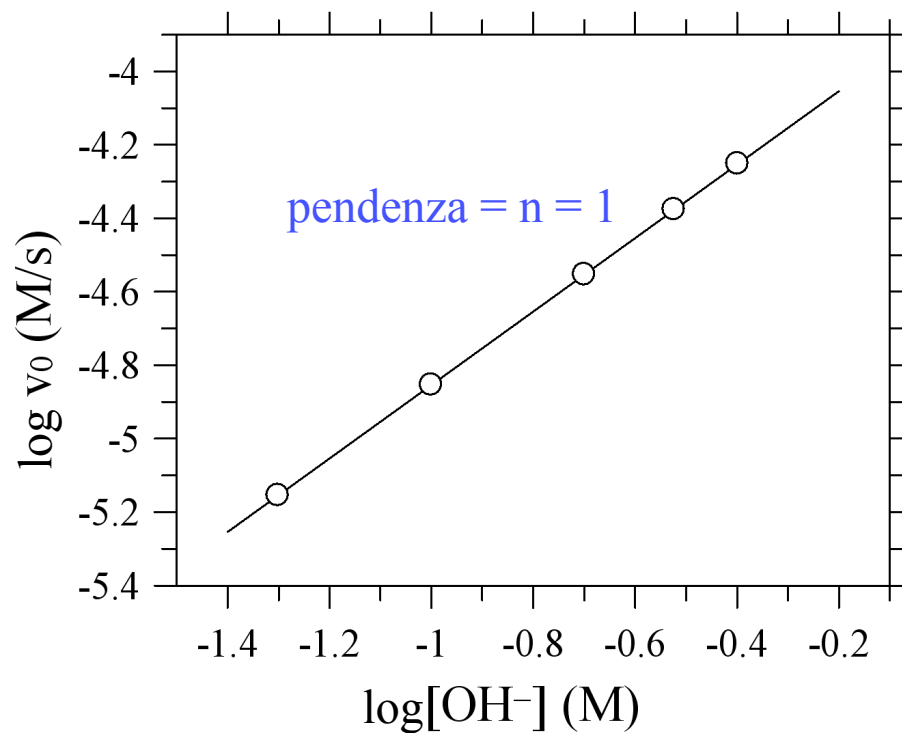
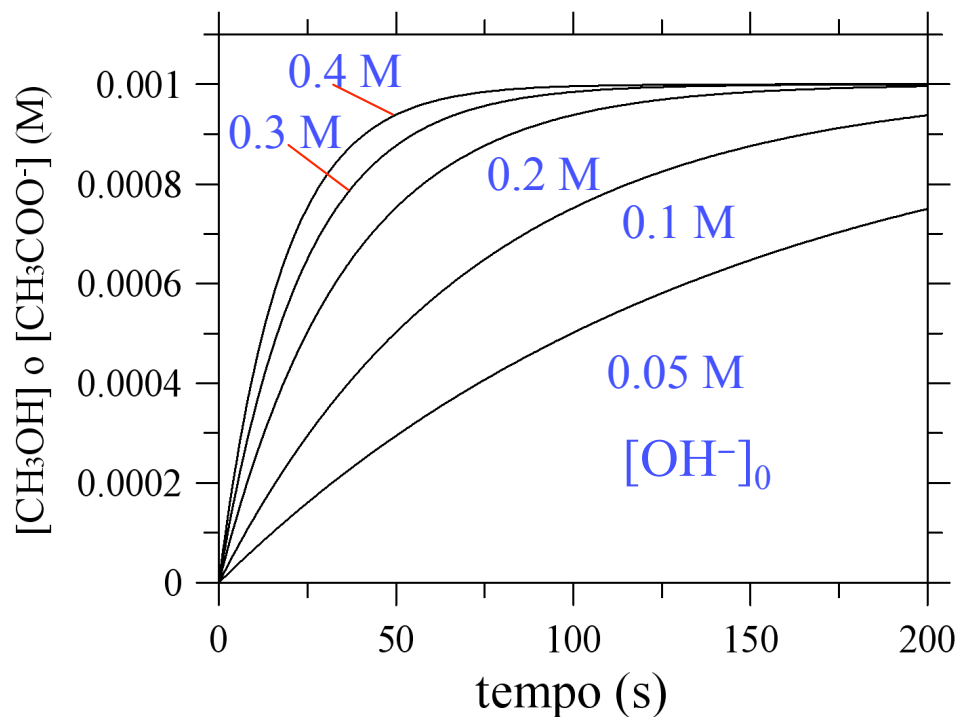
metanolo

$$v = [\text{CH}_3\text{COOCH}_3]^m \cdot [\text{OH}^-]^n$$

La reazione è di **ordine 1** rispetto **all'acetato di metile** e di **ordine 1** rispetto allo **ione ossidrile**.



$[\text{acetato di metile}]_0 = 0.001 \text{ M}$ ,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$



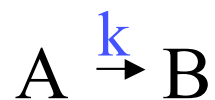
$$v_0 = [\text{CH}_3\text{COOCH}_3]_0^m \cdot [\text{OH}^-]_0^n$$

$$\log v_0 = m \cdot \log[\text{CH}_3\text{COOCH}_3]_0 + n \cdot \log[\text{OH}^-]_0$$

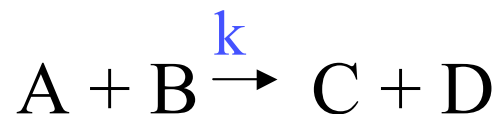
## La costante di velocità specifica k

La **costante di velocità specifica** k è la costante di proporzionalità che mette in relazione velocità e concentrazione ad una data temperatura. È un parametro importante perché, una volta noto, permette di calcolare la velocità di reazione a qualunque valore di concentrazione.

La unità di misura della **costante di velocità specifica** deve essere consistente con quelle degli altri termini contenuti nell'equazione cinetica.



$$v = k [A] \quad \{k = \text{tempo}^{-1}\}$$

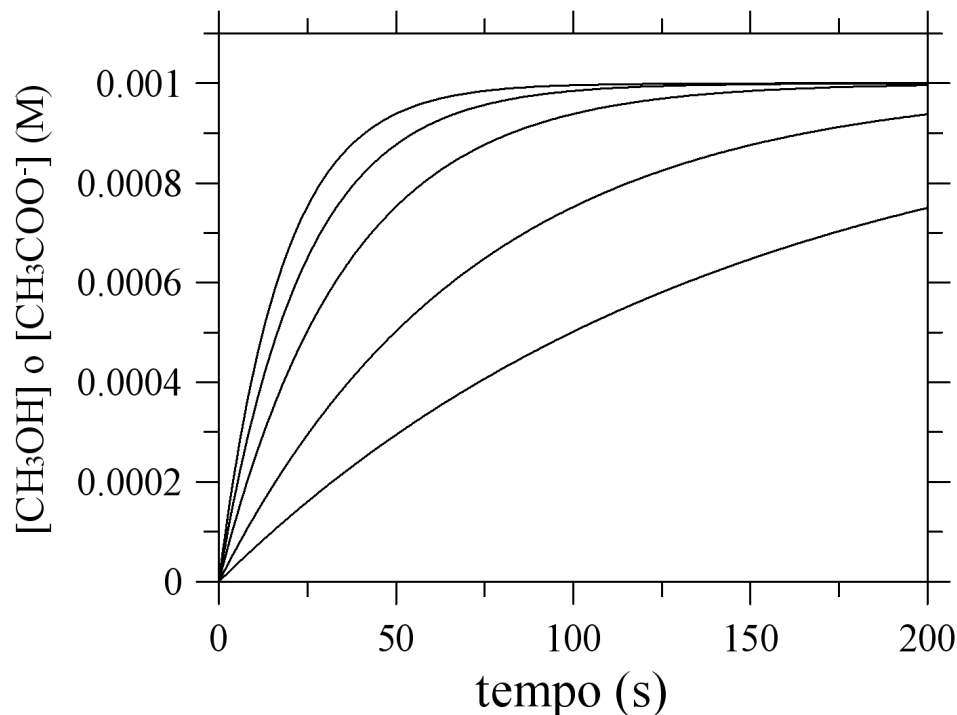


$$v = k [A] [B] \quad \{k = \text{concentrazione}^{-1} \times \text{tempo}^{-1}\}$$

## Relazione tra concentrazione e tempo: leggi cinetiche integrate

Talvolta è utile e importante sapere **per quanto tempo** una reazione deve aver luogo affinché la concentrazione di un dato reagente raggiunga un dato valore oppure prevedere il **valore della concentrazione di un reagente o di un prodotto** dopo un certo tempo di reazione.

A tal scopo si deriva una equazione che mette in relazione le concentrazioni ed il tempo: l'equazione cinetica integrata.



L'equazione cinetica integrata descrive la tempo dipendenza di formazione dei prodotti o di scomparsa dei reagenti

## A → B (reazione 1° ordine)

$$v = k [A] = - \delta[A]/\delta t \quad \text{da cui} \quad - \delta[A]/[A] = k \delta t$$

il rapporto tra la variazione di concentrazione di A,  $\delta[A]$ , rispetto alla sua concentrazione attuale  $[A]$  è costante se si considerano intervalli di tempo costanti.

Integrando,

$$\ln [A] = - k t + \text{cost.}$$

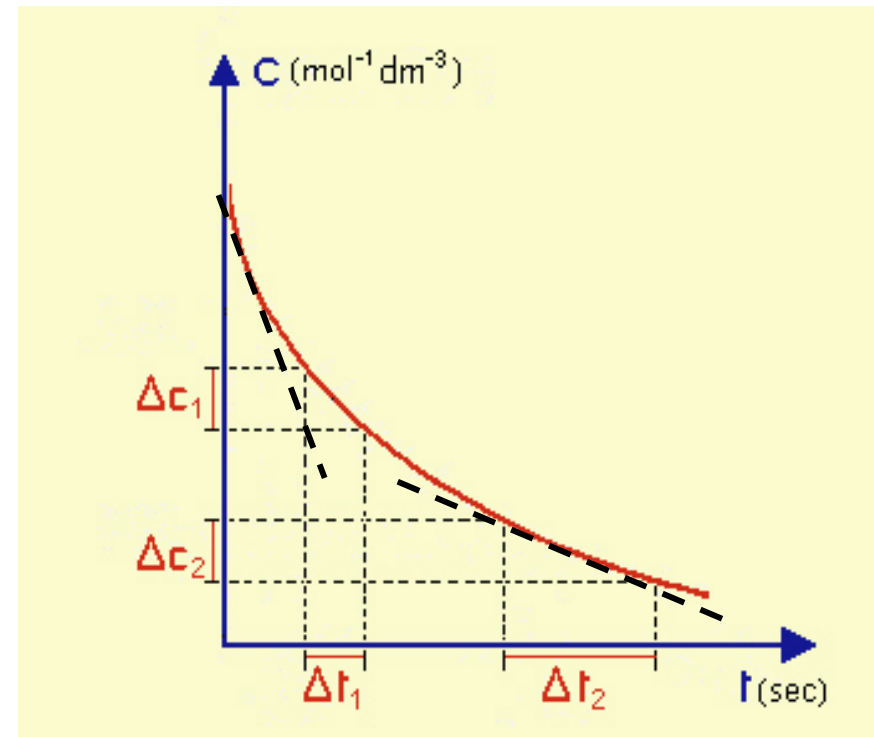
$$\text{A } t = 0, \quad [A] = [A]_0$$

da cui

$$\ln [A] = - k t + \ln [A]_0$$

$$[A] = [A]_0 e^{-k t}$$

**[A]** diminuisce nel tempo in maniera esponenziale



Nella valutazione della velocità si usa spesso anche un altro parametro, il **tempo di dimezzamento** ( $t_{1/2}$ ) che è il tempo necessario perché la concentrazione iniziale di un reagente sia ridotta della metà.

Dalla precedente equazione

$$\ln [A]/[A]_0 = -k (t-t_0)$$

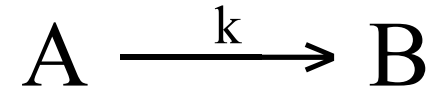
ponendo  $[A] = 1/2 [A]_0$ , (se vogliamo cioè che la concentrazione sia la metà dell'iniziale, come definito per il tempo di dimezzamento), e dato che  $t_0 = 0$  (inizio della reazione), si ha:

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

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{K} = \frac{0,693}{K}$$

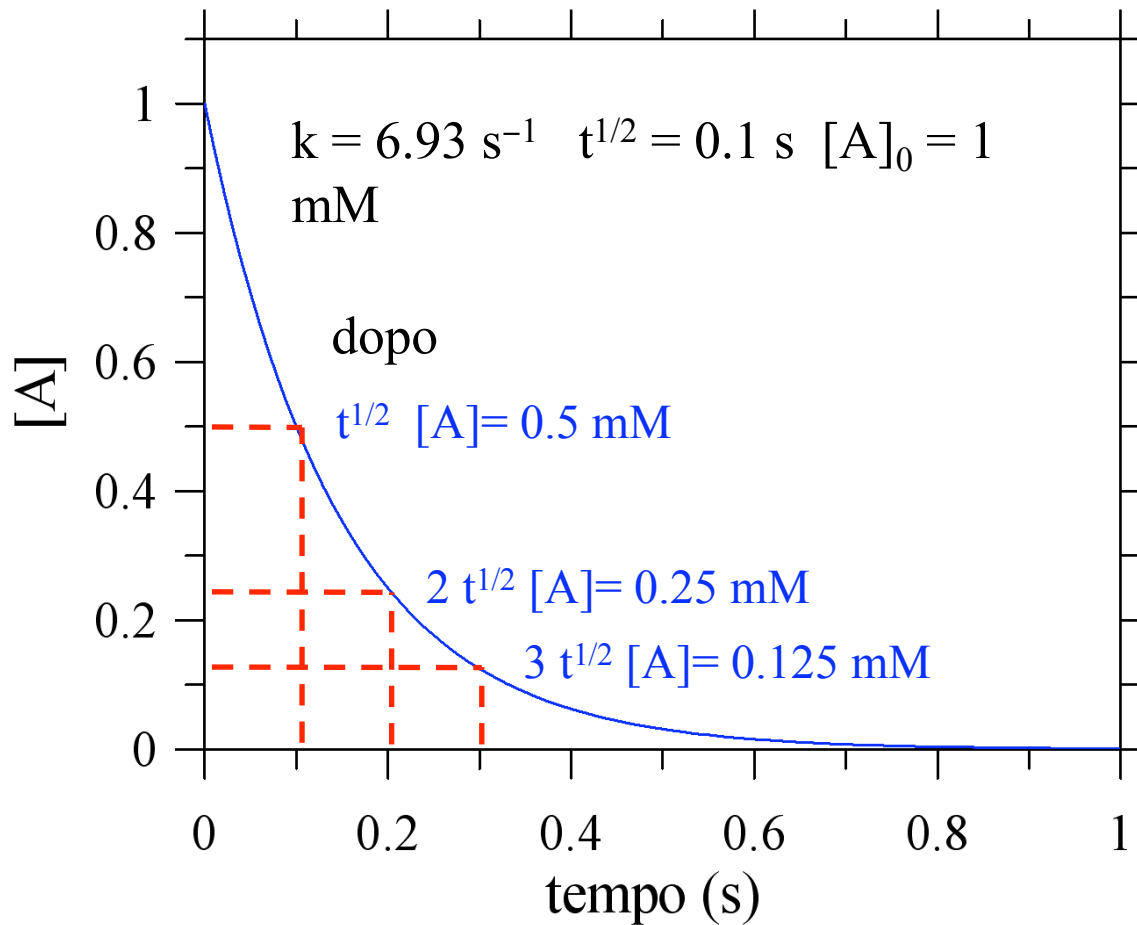
Il tempo di dimezzamento è inversamente proporzionale alla costante di velocità ed è indipendente dalla concentrazione dei reagenti

Reazione del 1° ordine



$$[A] = [A]_0 e^{-kt}$$

il decorso temporale è **esponenziale**

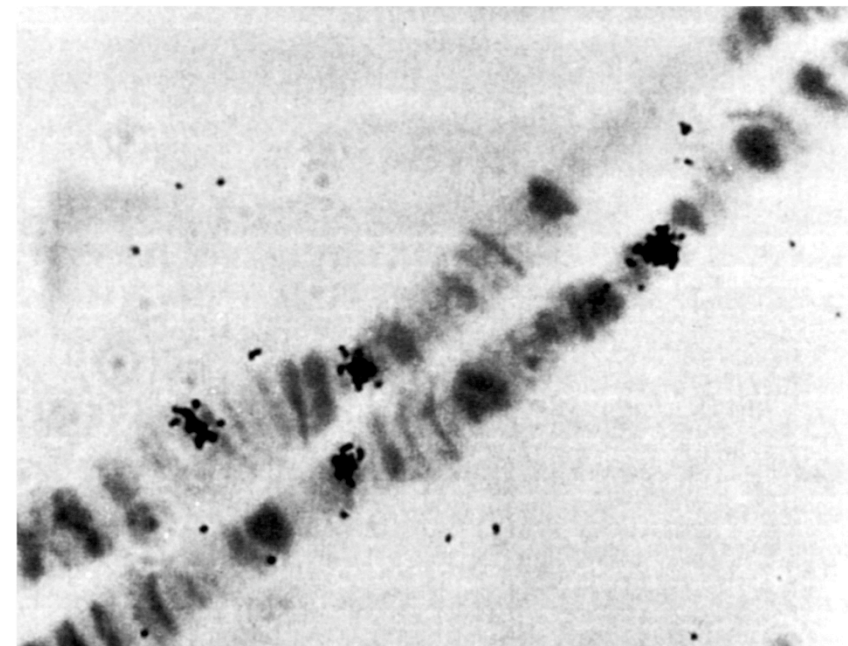




## Radioisotopi in biologia e medicina

- sono usati come **traccianti** o come fonti di energia **distruttiva** (radioterapia)
- devono avere **semivita di giorni o mesi**
- non devono accumularsi nell'organismo
- si devono **trasformare in isotopi stabili**

radionuclide	emivita (t-)	tipo di radiazione
$^3\text{H}$	12 anni	$\beta$
$^{14}\text{C}$	5715 anni	$\beta$
$^{24}\text{Na}$	15 ore	$\beta$
$^{32}\text{P}$	14 giorni	$\beta$
$^{35}\text{S}$	87 giorni	$\beta$
$^{40}\text{K}$	$1.25 \cdot 10^9$ anni	$\beta$
$^{45}\text{Ca}$	163 giorni	$\beta$
$^{125}\text{I}$	59 giorni	$\gamma$
$^{131}\text{I}$	8 giorni	$\gamma, \beta$



## Datazione al radiocarbonio

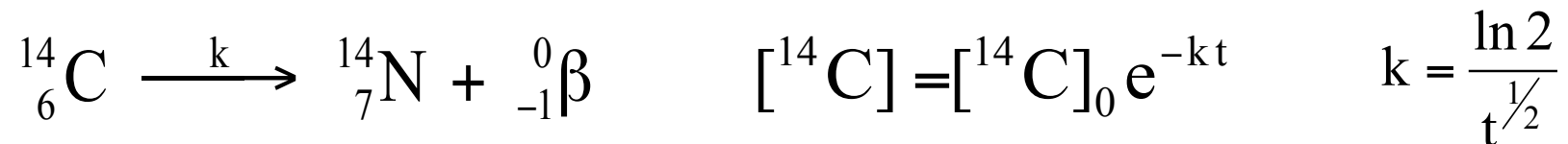
Il carbonio possiede tre isotopi: due stabili ( $^{12}\text{C}$  e  $^{13}\text{C}$ ) e uno **radioattivo** ( $^{14}\text{C}$ ). Quest'ultimo si trasforma per decadimento  $\beta$  (elettroni) in azoto ( $^{14}\text{N}$ ), con un **tempo di dimezzamento** medio (o emivita) di **5715 anni**.



La **produzione di nuovo  $^{14}\text{C}$**  avviene in natura negli strati alti della troposfera e nella stratosfera, per la cattura di neutroni termici da parte degli atomi di azoto. L'equilibrio dinamico che si instaura tra produzione e decadimento radioattivo mantiene quindi costante la concentrazione di  $^{14}\text{C}$  nell'atmosfera (dove è presente principalmente legato all'ossigeno sotto forma di  $\text{CO}_2$ ).

Tutti gli organismi viventi che fanno parte del ciclo del C **scambiano continuamente C con l'atmosfera** attraverso processi di respirazione (animali) o fotosintesi (vegetali), oppure lo assimilano nutrendosi di altri esseri viventi o sostanze organiche. Di conseguenza **finché un organismo è vivo**, il rapporto tra la sua concentrazione di  $^{14}\text{C}$  e quella degli altri due isotopi si mantiene costante e uguale a quella che si riscontra nell'atmosfera.

**Dopo la morte**, però, questi processi terminano e l'organismo non scambia più C con l'esterno. Per effetto del decadimento, quindi, la concentrazione di  $^{14}\text{C}$  diminuisce in modo regolare secondo la formula:



Qui,  $[{}^{14}\text{C}]_0$  rappresenta la concentrazione di  $^{14}\text{C}$  al momento della morte

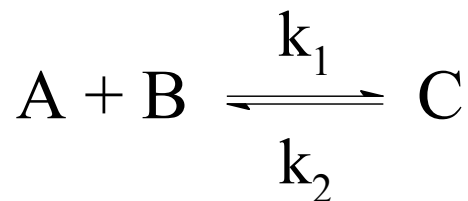
L'esame radiometrico del  $^{14}\text{C}$  su materiali organici dell'antico Egitto, confrontata con i documenti, ha permesso di dimostrare la validità della tecnica.

Emivita del  $^{14}\text{C}$  = 5715 anni.



$$[^{14}\text{C}] = [^{14}\text{C}]_0 e^{-\frac{t_{\text{MORTE}}}{t^{1/2}} \ln 2}$$
$$t_{\text{MORTE}} = -\frac{t^{1/2}}{\ln 2} \ln \frac{[^{14}\text{C}]}{[^{14}\text{C}]_0}$$

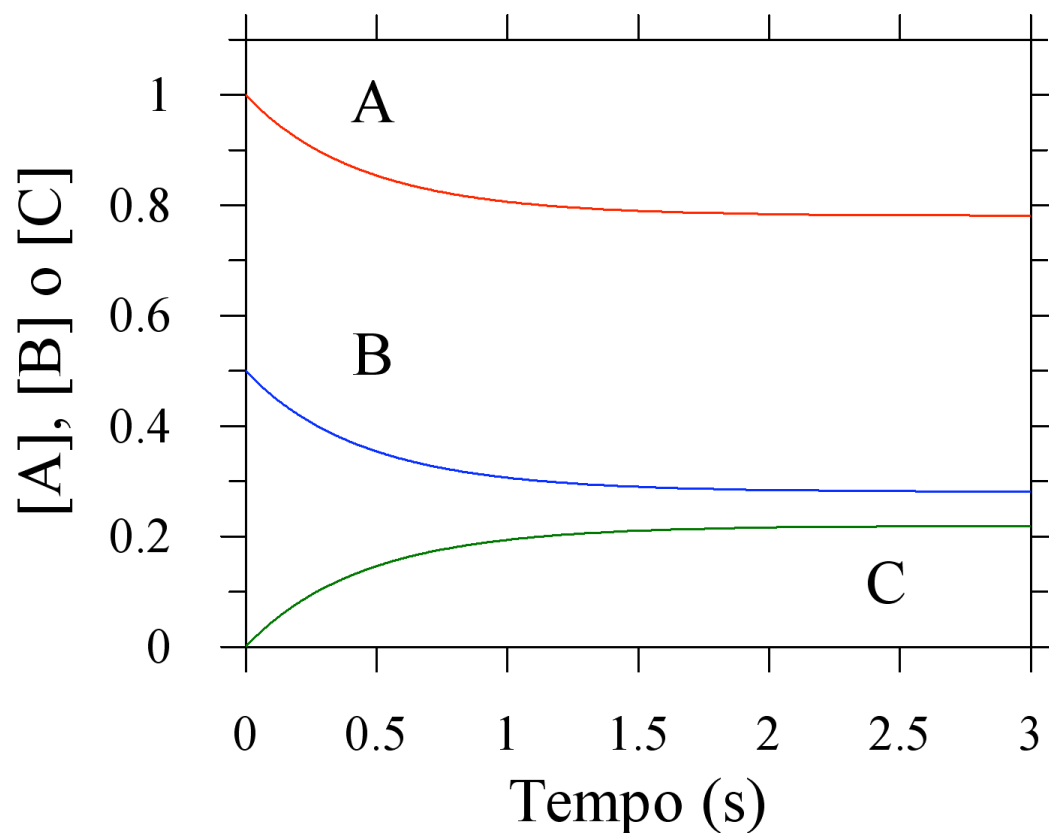
# Termodinamica e cinetica: le reazioni reversibili.



velocità della reazione diretta ( $v_D$ )

L'equazione cinetica è:  $v = k_1 \cdot [A] \cdot [B] - k_2 \cdot [C]$

velocità della reazione  
inversa ( $v_I$ )



All'equilibrio  $v_D = v_I$   
e

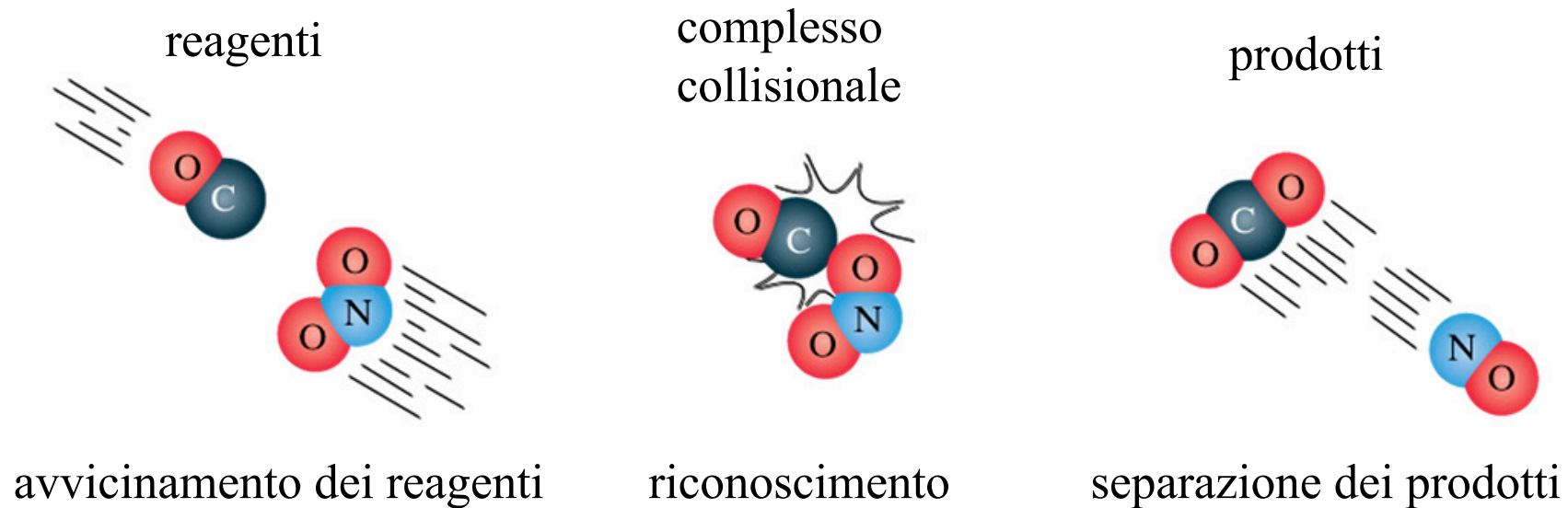
$$K_{EQ} = \frac{[C]}{[A] \cdot [B]} = \frac{k_1}{k_2}$$

## Le reazioni dal punto di vista microscopico

Affinchè qualsiasi reazione chimica abbia luogo la **teoria delle collisioni** stabilisce che devono essere soddisfatte 3 condizioni:

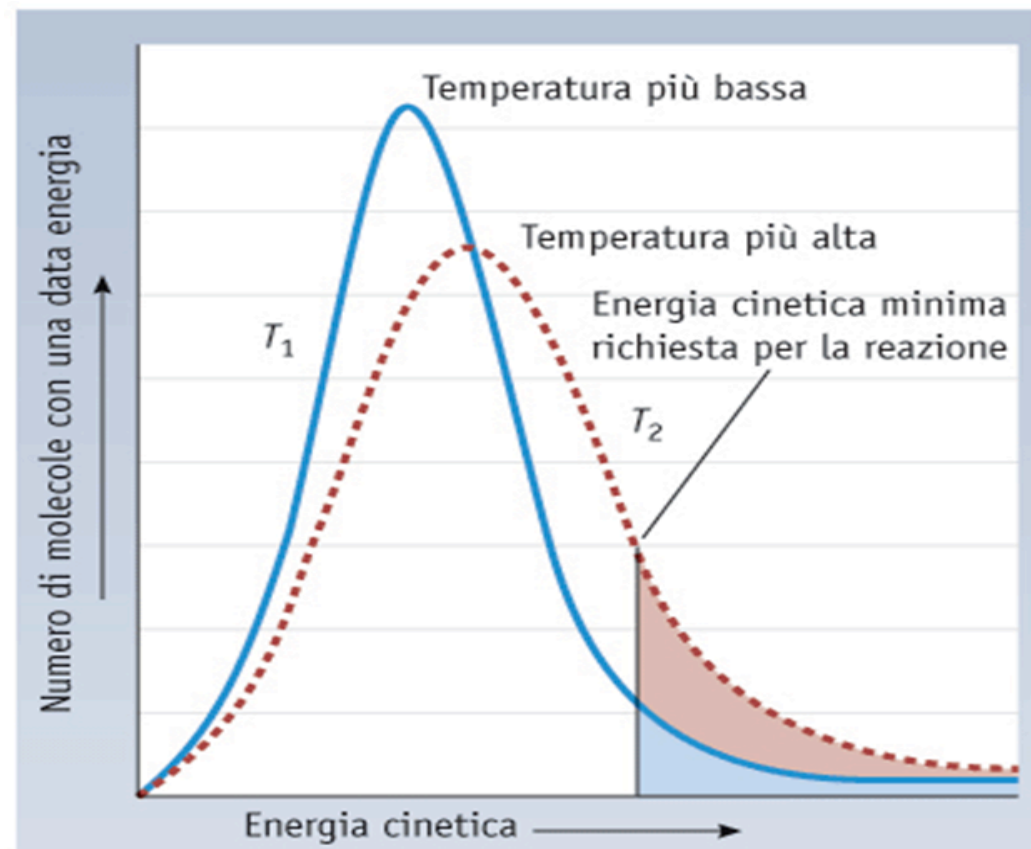
1. le molecole reagenti devono **collidere** fra loro
2. le molecole reagenti devono collidere con **energia sufficiente** per rompere i legami coinvolti nella reazione
3. le molecole devono collidere secondo una **orientazione** che può consentire il riarrangiamento degli atomi e la formazione dei prodotti.

1. le molecole reagenti devono collidere fra loro
2. le molecole reagenti devono collidere con energia sufficiente per rompere i legami coinvolti nella reazione
3. le molecole devono collidere secondo una orientazione che può consentire il riarrangiamento degli atomi e la formazione dei prodotti.



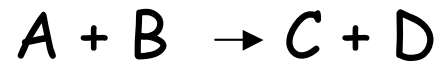
1. le molecole reagenti devono collidere fra loro
2. le molecole reagenti devono collidere con energia sufficiente per rompere i legami coinvolti nella reazione
3. le molecole devono collidere secondo una orientazione che può consentire il riarrangiamento degli atomi e la formazione dei prodotti.

distribuzione di Maxwell-Boltzmann

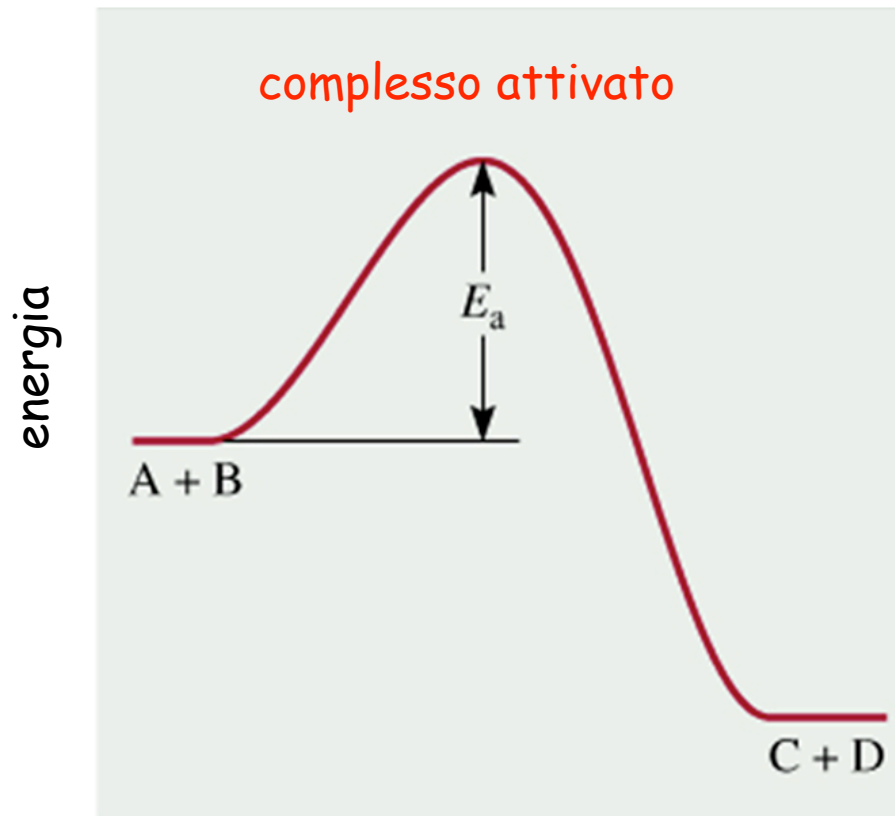




L'energia cinetica minima richiesta per la reazione è detta **energia di attivazione**  $E_a$  (l'energia dello **stato di transizione** o **complesso attivato**)

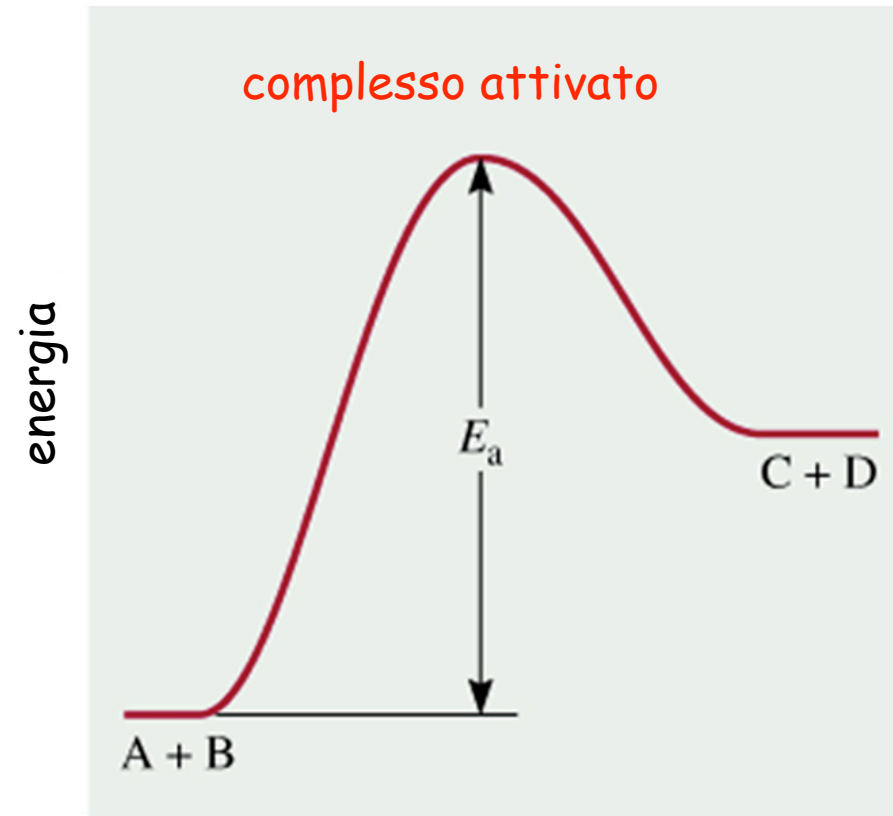


reazione esotermica



avanzamento della reazione

reazione endotermica



avanzamento della reazione

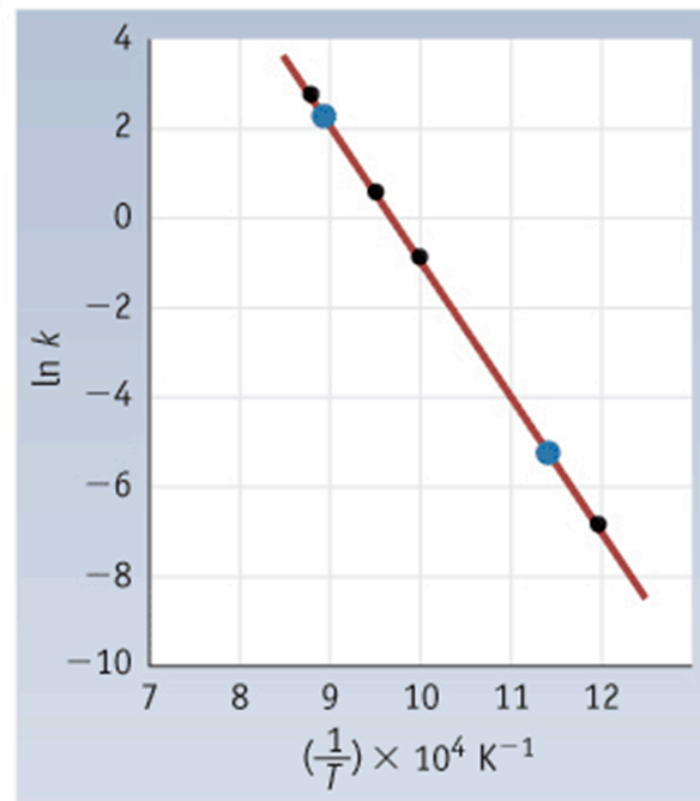
avanzamento della reazione = coordianta di reazione

L'equazione di Arrhenius mette in relazione la temperatura con l'energia di attivazione  $E_a$  (cioè la minima energia che le molecole debbono possedere perché la reazione proceda).

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

dove:

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



**k** rappresenta la costante di velocità specifica

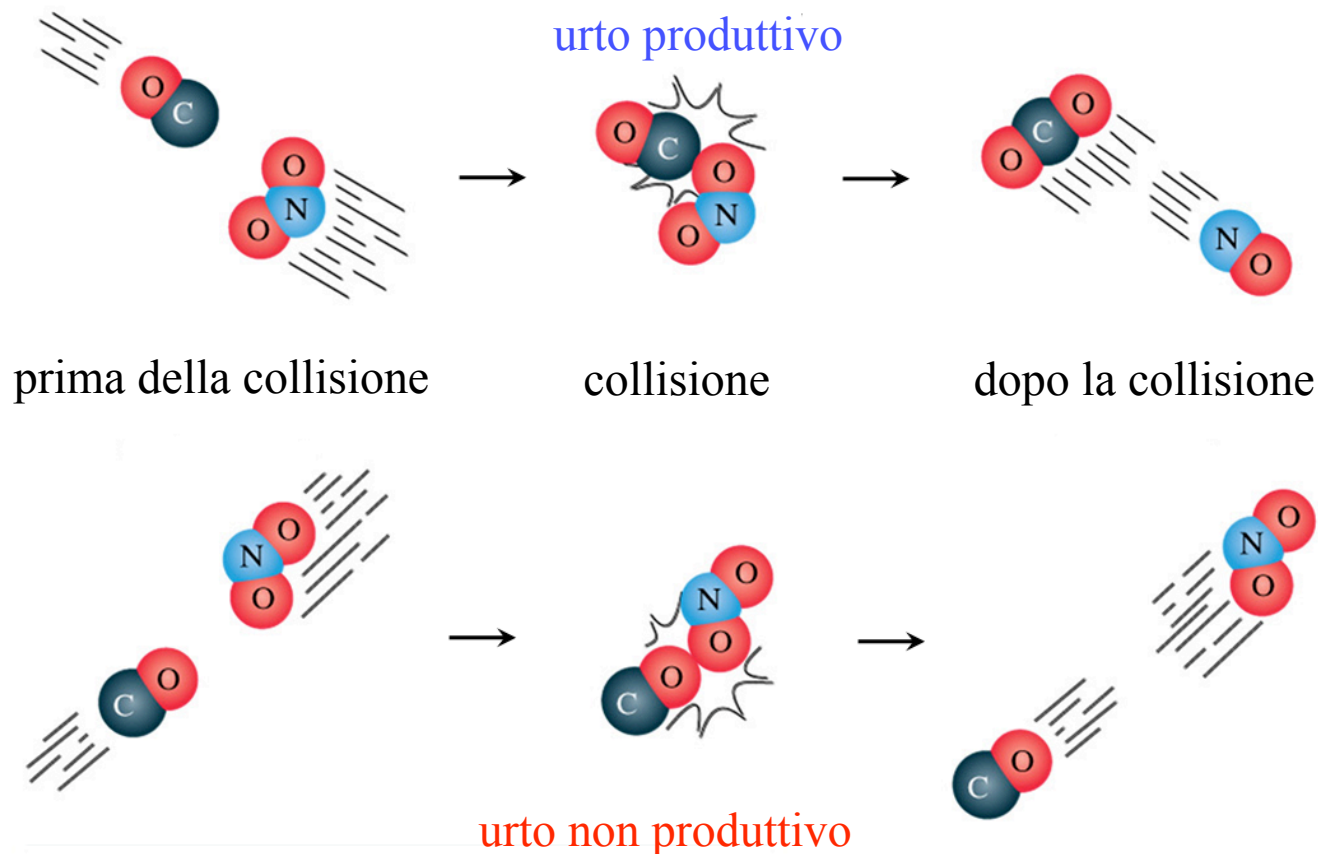
**A** il fattore di frequenza, che è correlato con la frequenza degli urti e con la probabilità che essi si verifichino con orientamento favorevole

**$E_a$**  l'energia di attivazione

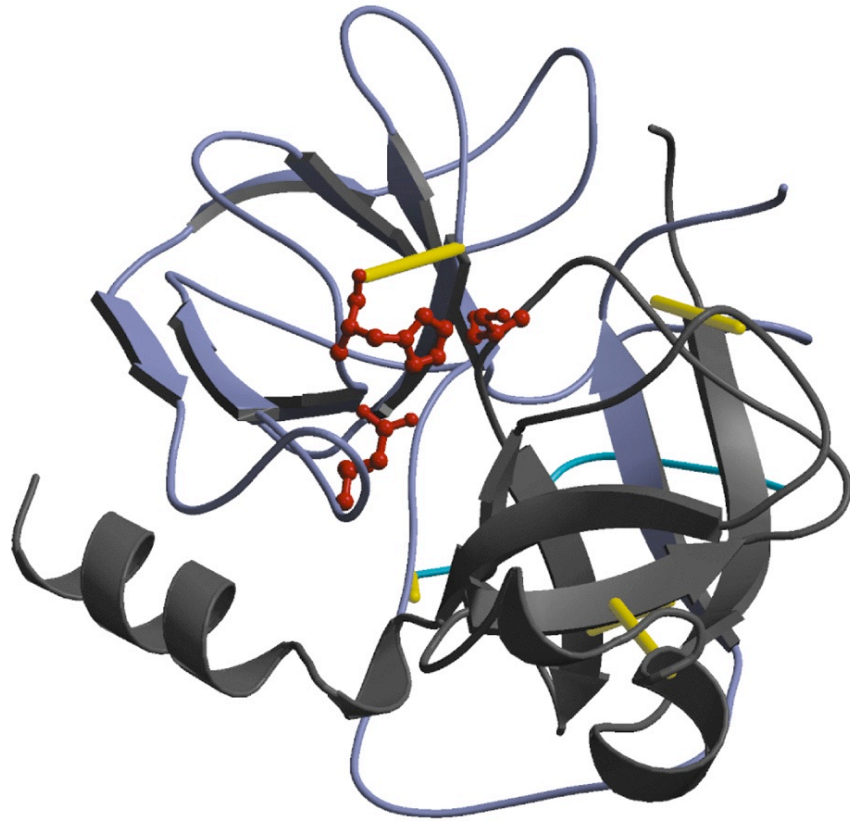
**R** la costante universale dei gas

**T** la temperatura assoluta

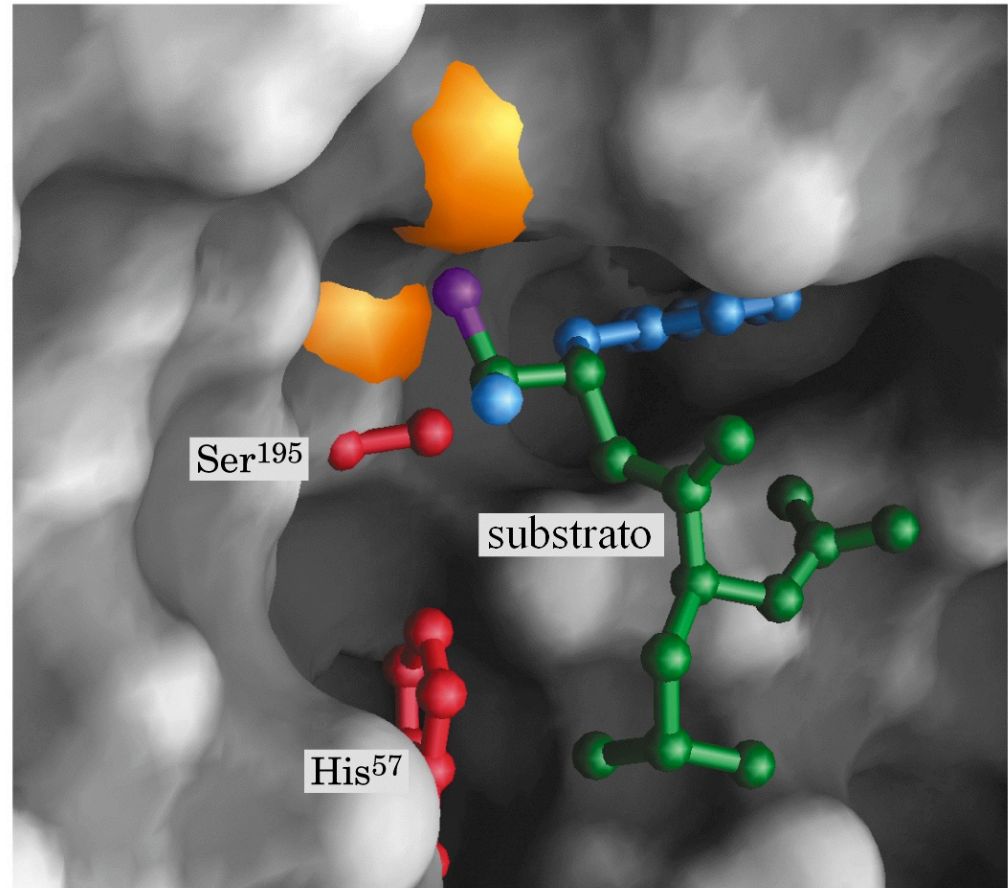
1. le molecole reagenti devono collidere fra loro
2. le molecole reagenti devono collidere con energia sufficiente per rompere i legami coinvolti nella reazione
3. le molecole devono collidere secondo una orientazione che può consentire il riarrangiamento degli atomi e la formazione dei prodotti.



# Gli Enzimi



tripsina



sito attivo

# Proprietà generali degli enzimi (e differenze rispetto ai catalizzatori non biologici)

**Velocità di reazioni più elevate:** le **velocità** delle reazioni catalizzate dagli enzimi sono normalmente da  $10^6$  a  $10^{14}$  **superiori** rispetto a quelle delle corrispondenti trasformazioni chimiche non catalizzate e almeno di diversi ordini di grandezza superiori a quelle delle corrispondenti reazioni catalizzate per via chimica.

**Condizioni di reazione più blande:** le reazioni catalizzate dagli enzimi avvengono in **condizioni relativamente più moderate**, a temperature inferiori a  $100\text{ °C}$  e pressione atmosferica e pH prossimo alla neutralità. Al contrario, la catalisi chimica richiede sovente temperature e pressioni elevate e valori di pH estremi.

**Maggiore specificità di reazione:** gli enzimi esibiscono un **grado specificità** per substrati e prodotti straordinariamente superiore rispetto ai catalizzatori chimici.

**Possibilità di regolazione:** le attività catalitiche di numerosi enzimi variano in risposta alle **concentrazioni di sostanze diverse dai loro substrati**. I meccanismi inerenti a tali processi regolatori comprendono il controllo allosterico, la modificazione covalente degli enzimi, nonché la variazione della concentrazione degli enzimi.