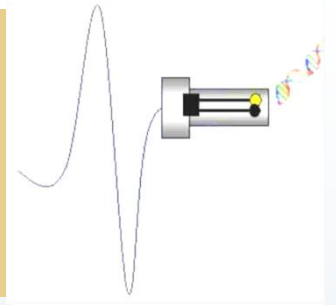
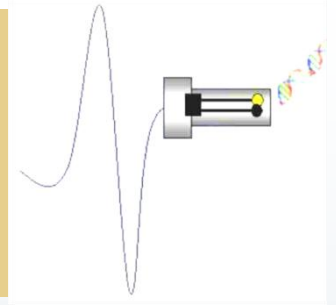


# Biosensors Laboratory



## Fondamenti di cinetica chimica

# Biosensors Laboratory



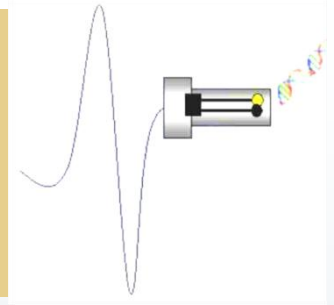
## Reazioni chimiche



Termodinamica classica → Transizioni energetiche

Cinetica chimica → Evoluzione

Modalità e  
velocità di reazione



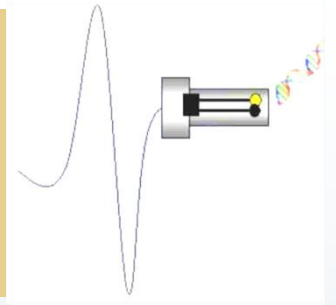
## Reazioni chimiche

- temperatura,
- pressione,
- concentrazione delle specie chimiche,

1. omogenee
2. eterogenee

proprietà  
superficiali

# Biosensors Laboratory



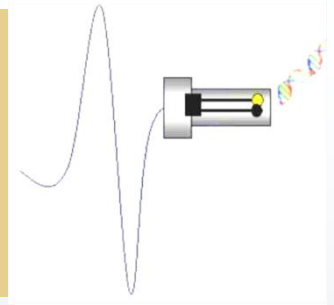
## Reazioni chimiche

Agenti fisici → radiazioni elettromagnetiche

Agenti chimici → catalizzatori



# Biosensors Laboratory



## Velocità di reazione

$$v_m = (1/\alpha_P) \frac{c_P^{t_2} - c_P^{t_1}}{t_2 - t_1} = (1/\alpha_R) \frac{c_R^{t_1} - c_R^{t_2}}{t_2 - t_1}$$

$c_R$ : la concentrazione del reagente

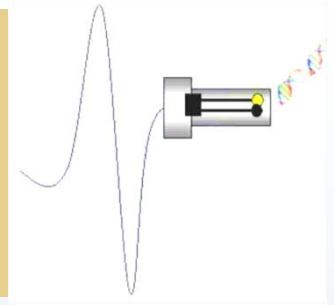
$c_P$ : concentrazione del prodotto

$v_m$ : velocità media di reazione

$\alpha_P$  ed  $\alpha_R$ : coefficienti stechiometrici del prodotto P e del reagente R

$$v_r = \lim_{t_2 \rightarrow t_1} \frac{c(t_2) - c(t_1)}{t_2 - t_1} = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\Delta c}{\Delta t} = \frac{dc}{dt}$$

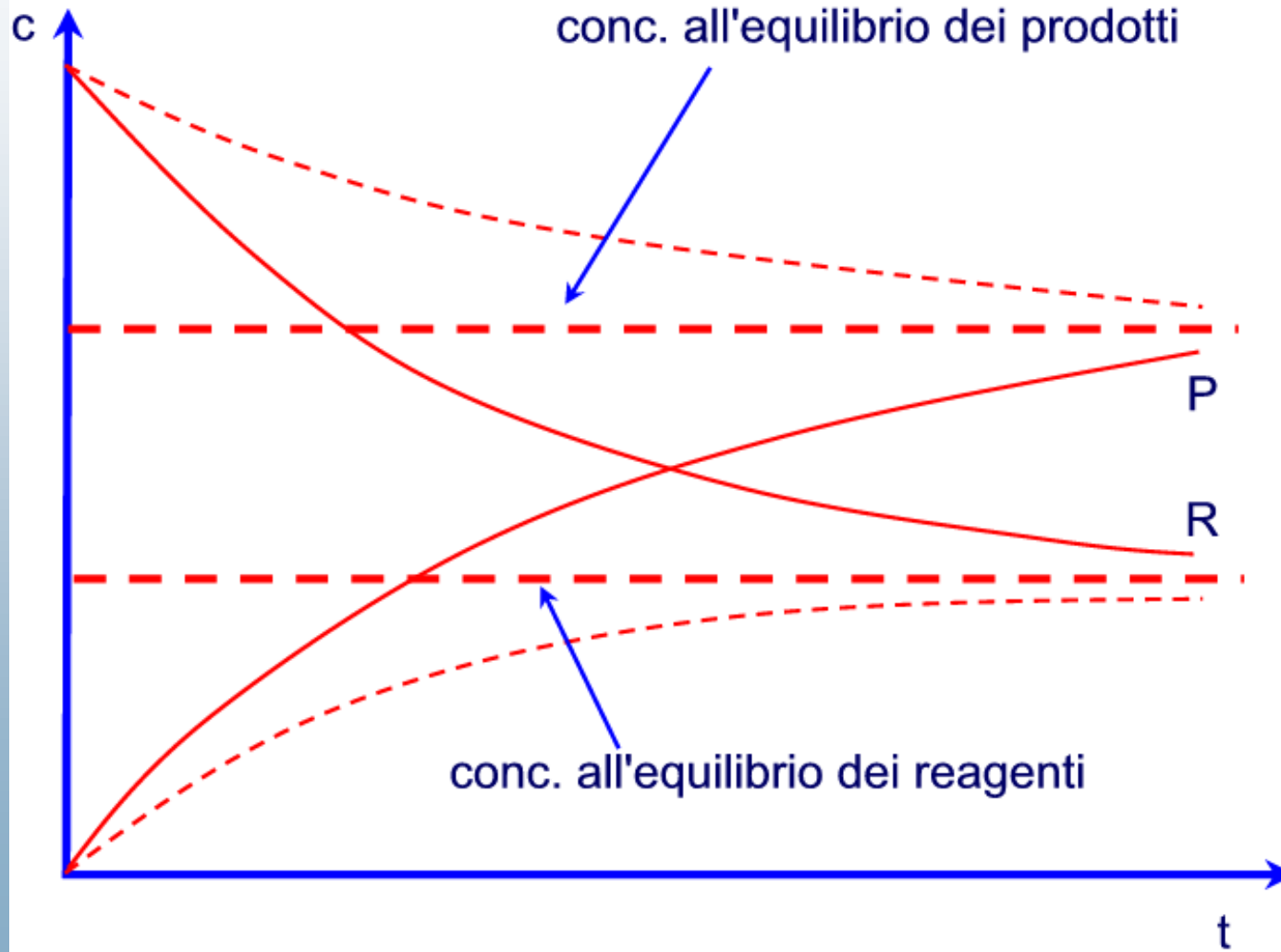
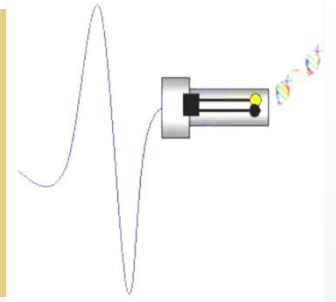
# Biosensors Laboratory



## Guldberg-Waage (1879)

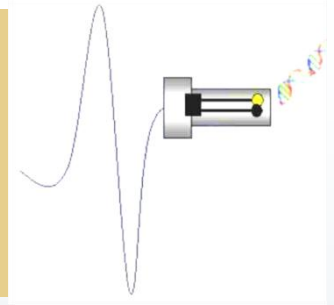
1. nelle reazioni reversibili lo stato di equilibrio è di tipo dinamico, a temperatura costante: le reazioni dirette ed inverse procedono con uguale velocità;
2. la velocità con cui procede una data reazione è proporzionale, a temperatura costante, alle masse attive dei reagenti, ciascuna elevata al rispettivo coefficiente stechiometrico di reazione.

# Biosensors Laboratory





# Biosensors Laboratory



## Metodi per lo studio delle velocità di reazione

In fase liquida



pH, indice di rifrazione, potere rotatorio, assorbimento nell'ultravioletto, conducibilità elettrica, forza elettromotrice, ecc...

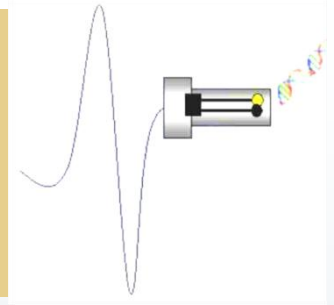


pressione o di volume (nel caso di prodotti gassosi)

**Prerequisito: temperatura costante o che le sue variazioni siano accuratamente determinate**



# Biosensors Laboratory



## Ordine di reazione



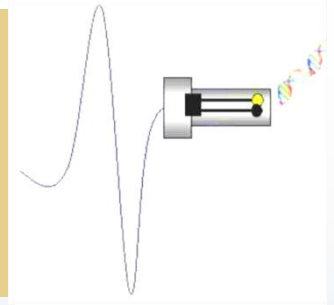
$$-1/2 \left( dc_A / dt \right) = \left( dc_B / dt \right) = \left( dc_C / dt \right)$$

Per una reazione in cui siano presenti  $m$  reagenti ed  $n$  prodotti le velocità espresse in funzione dell' $i$ -esimo reagente e del  $j$ -esimo prodotto saranno rispettivamente:

$$-\left( dc_i / dt \right) = f(c_1, c_2, \dots, c_m)$$

$$\left( dc_j / dt \right) = f(c_1, c_2, \dots, c_n)$$

# Biosensors Laboratory

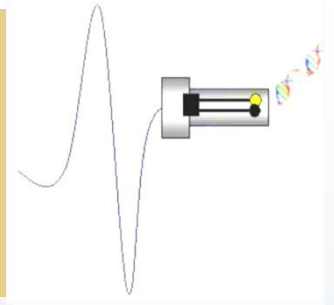


$$-\left( \frac{dc_A}{dt} \right) = kc_A^\alpha c_B^\beta c_C^\gamma$$

k : costante cinetica o costante di velocità specifica

$\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$ : ordini di reazione rispettivamente di A, B e C, mentre la loro somma è definita come ordine totale della reazione.

# Biosensors Laboratory



Per una generica reazione di decomposizione unimolecolare:



$$-(dc_{A_2} / dt) = kc_{A_2}$$

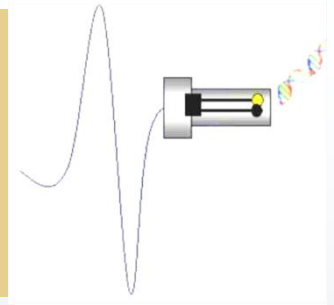
$$(dc_A / dt) = k'c_A$$

$$(dc_A / dt) = 2(-dc_{A_2} / dt)$$

quindi:

$$k' = 2k$$

# Biosensors Laboratory

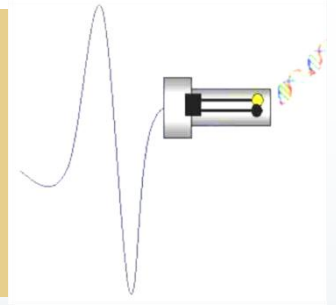


Per grado di avanzamento di una reazione,  $\xi$ , si intende una certa quantità, funzione del tempo dipendente dal particolare tipo di reazione, che esprime la variazione del numero di moli di una certa specie chimica che prende parte alla reazione.

$n_{A_2}^0$  : numero iniziale di moli di  $A_2$

$n_{A_2}$  : numero di moli residue dopo un certo tempo  $t$

# Biosensors Laboratory



$$n_{A_2} = n_{A_2}^0 - \xi$$

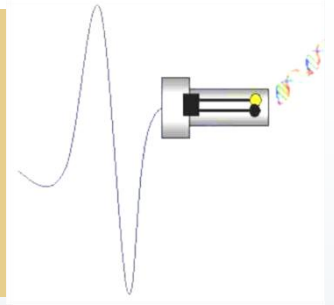
$$n_A = n_A^0 + 2\xi$$

$$c_{A_2} = c_{A_2}^0 - (\xi / V)$$

$$c_A = c_A^0 + 2(\xi / V)$$

V= volume del sistema

# Biosensors Laboratory



Volendo definire la costante cinetica  $k$  in termini di grado di avanzamento per unità di volume ( $V^*$ ), si ha:

$$\frac{d(\xi / V^*)}{dt} = kc_{A_2}$$

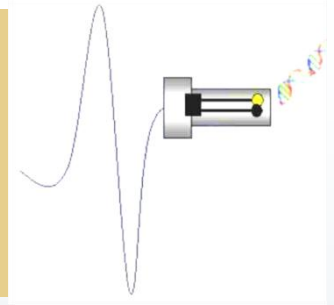
$$\frac{dc_{A_2}}{dt} = \frac{(-1)d(\xi / V^*)}{dt} = -kc_{A_2}$$

$$\frac{dc_A}{dt} = \frac{(2)d(\xi / V^*)}{dt} = 2kc_{A_2}$$

La costante cinetica della reazione è univocamente definita da  $k$  16



# Biosensors Laboratory

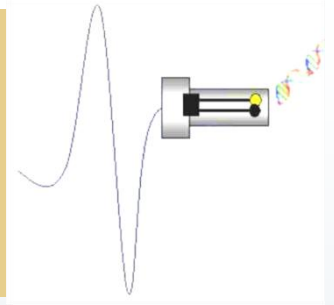


## Molecolarità di una reazione

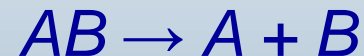
Si definisce molecolarità di una reazione il numero di specie chimiche, atomi, ioni o molecole che prendono parte allo stadio intermedio più lento della reazione.



# Biosensors Laboratory



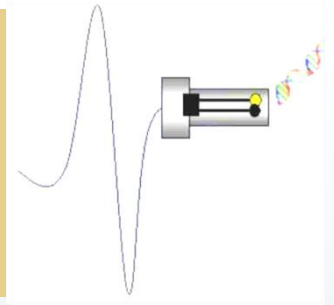
Si definisce reazione unimolecolare una reazione elementare che interessa una sola molecola, es:



mentre la reazione inversa può essere considerata bimolecolare perché interessa due diverse specie chimiche:



# Biosensors Laboratory

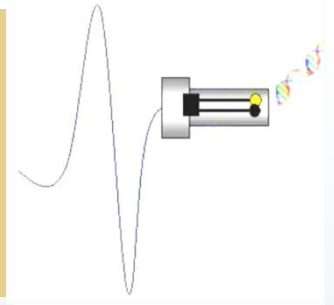


Per le reazioni bimolecolari la velocità dipenderà dal numero di collisioni fra molecole nell'unità di tempo.



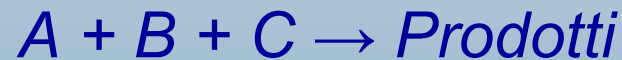
$$-\frac{dc_A}{dt} = kc_A^2$$

# Biosensors Laboratory



$$-\frac{dc_A}{dt} = -\frac{dc_B}{dt} = kc_Ac_B$$

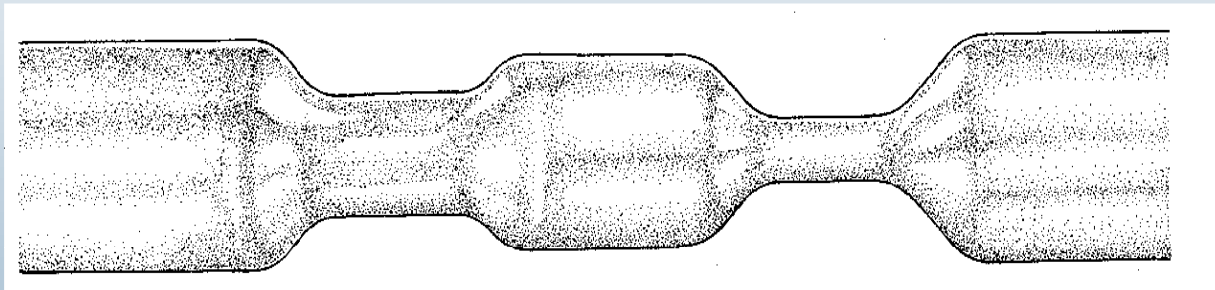
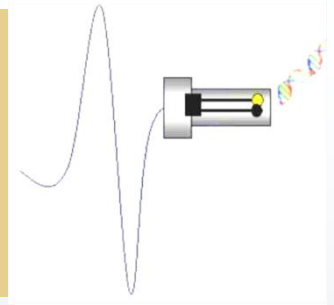
Per una semplice reazione trimolecolare per cui sia:



$$-\frac{dc_A}{dt} = -\frac{dc_B}{dt} = -\frac{dc_C}{dt} = kc_Ac_Bc_C$$

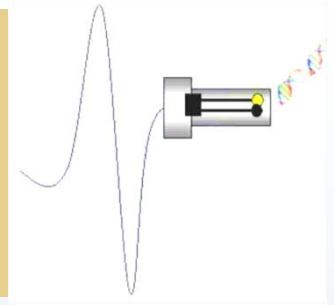


# Biosensors Laboratory



*Schema di un tubo con più strozzature. Il flusso di un fluido attraverso il tubo è determinato dal valore della massima strozzatura.*

# Biosensors Laboratory



## Dipendenza della velocità di reazione dalla temperatura

$$k = Ae^{-\frac{E^*}{RT}}$$

Equazione di Arrhenius

$k$  : costante di velocità,

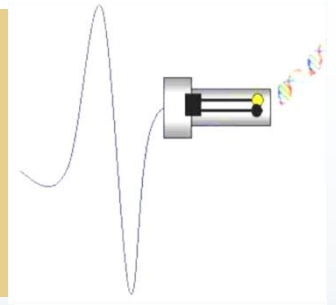
$A$ : una costante (fattore pre-esponenziale)

$E^*$  : energia di attivazione

$R$  : costante dei gas

$T$  : temperatura assoluta

# Biosensors Laboratory



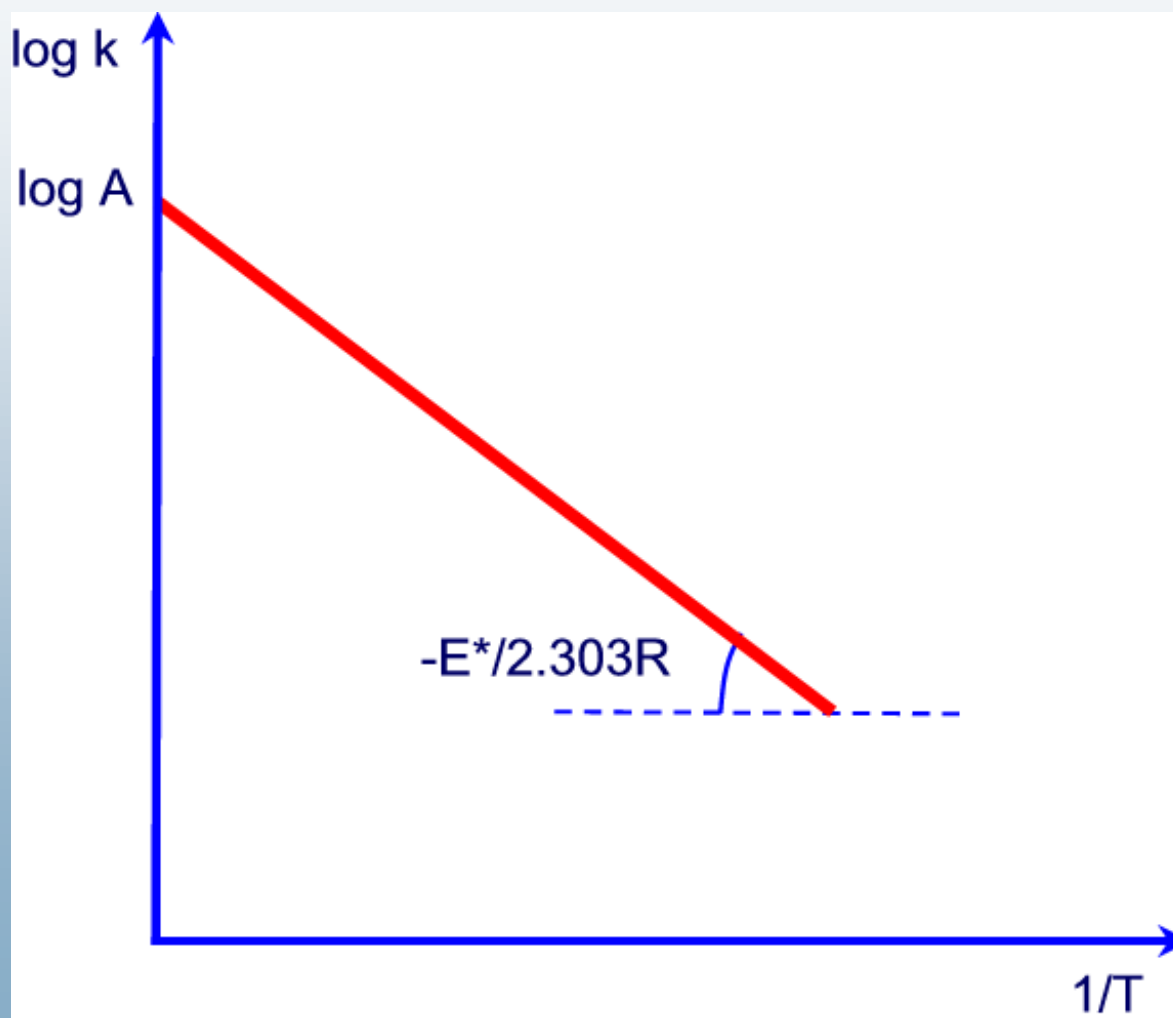
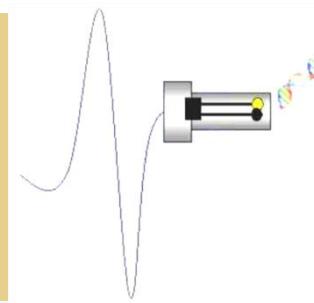
$$k = A' T^n e^{-\frac{E^*}{RT}}$$

per  $n=0$ ,  $A'=A$ ,  $E^*=E^*$

$$\log k = \log A - \frac{E^*}{2.30RT}$$

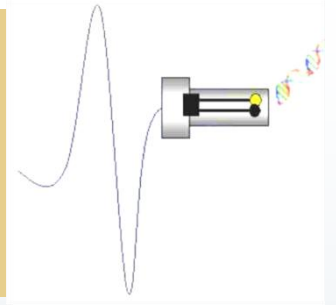


# Biosensors Laboratory





# Biosensors Laboratory



$$\Delta G^0 = -RT \ln K = \Delta H^0 - T\Delta S^0$$

$$\ln K = -\frac{\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R}$$

$\Delta H^0$  e  $\Delta S^0$  esprimono le variazioni rispettivamente di entalpia e di entropia che si verificano quando una mole di reagente è convertita in prodotto, assumendo sia i reagenti che i prodotti nei loro stati standard

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H^0}{RT^2}$$

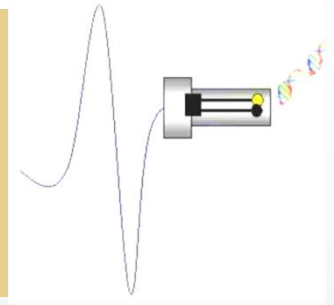
$$\ln K = -\frac{\Delta H^0}{RT} + \ln K_\infty$$

$K_\infty$  è la costante di integrazione

30

30

# Biosensors Laboratory



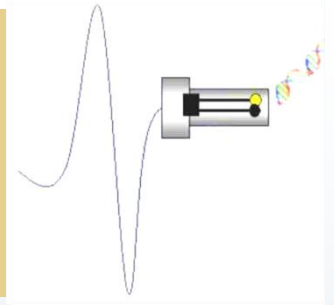
$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta H^0 (T_2 - T_1)}{RT_2 T_1}$$

La costante di equilibrio  $K$  di una reazione esprime il rapporto fra le costanti di velocità di reazione ( $k_r$ ) e di controreazione ( $k_c$ ):

$$K = \frac{k_r}{k_c}$$

$$K_\infty = \frac{(k_r)_\infty}{(k_c)_\infty}$$

# Biosensors Laboratory



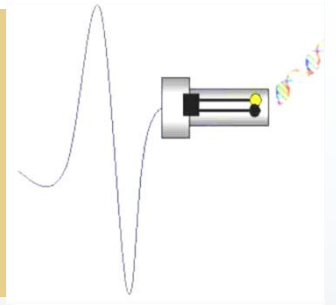
indicando con  $H_P^0$  e con  $H_R^0$  rispettivamente le entalpie totali dei prodotti e dei reagenti

$$\Delta H^0 = H_P^0 - H_R^0$$

$$\ln \frac{k_r}{k_c} = -\frac{(H_P^0 - H_R^0)}{RT} + \ln \frac{(k_r)_\infty}{(k_c)_\infty}$$

$$\ln \frac{k_r}{(k_r)_\infty} - \frac{H_R^0}{RT} = \ln \frac{k_c}{(k_c)_\infty} - \frac{H_P^0}{RT}$$

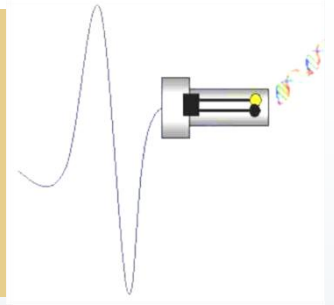
# Biosensors Laboratory



$$\ln \frac{k_r}{(k_r)_\infty} - \frac{H_R^0}{RT} = \ln \frac{k_c}{(k_c)_\infty} - \frac{H_P^0}{RT} = -\frac{H^*}{RT}$$

$$\ln \frac{k_r}{(k_r)_\infty} = -\frac{H^* - H_R^0}{RT} = -\frac{\Delta H_R^0}{RT}$$

# Biosensors Laboratory



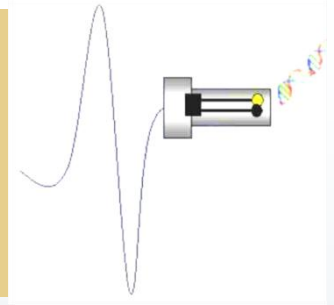
$$\ln \frac{k_c}{(k_c)_\infty} = -\frac{H^* - H_P^0}{RT} = -\frac{\Delta H_P^0}{RT}$$

I valori delle costanti di velocità di reazione e di controreazione sono dati rispettivamente dalle equazioni:

$$k_r = (k_r)_\infty e^{-\left[\frac{(H^* - H_R^0)}{RT}\right]} \quad k_c = (k_c)_\infty e^{-\left[\frac{(H^* - H_P^0)}{RT}\right]}$$



# Biosensors Laboratory



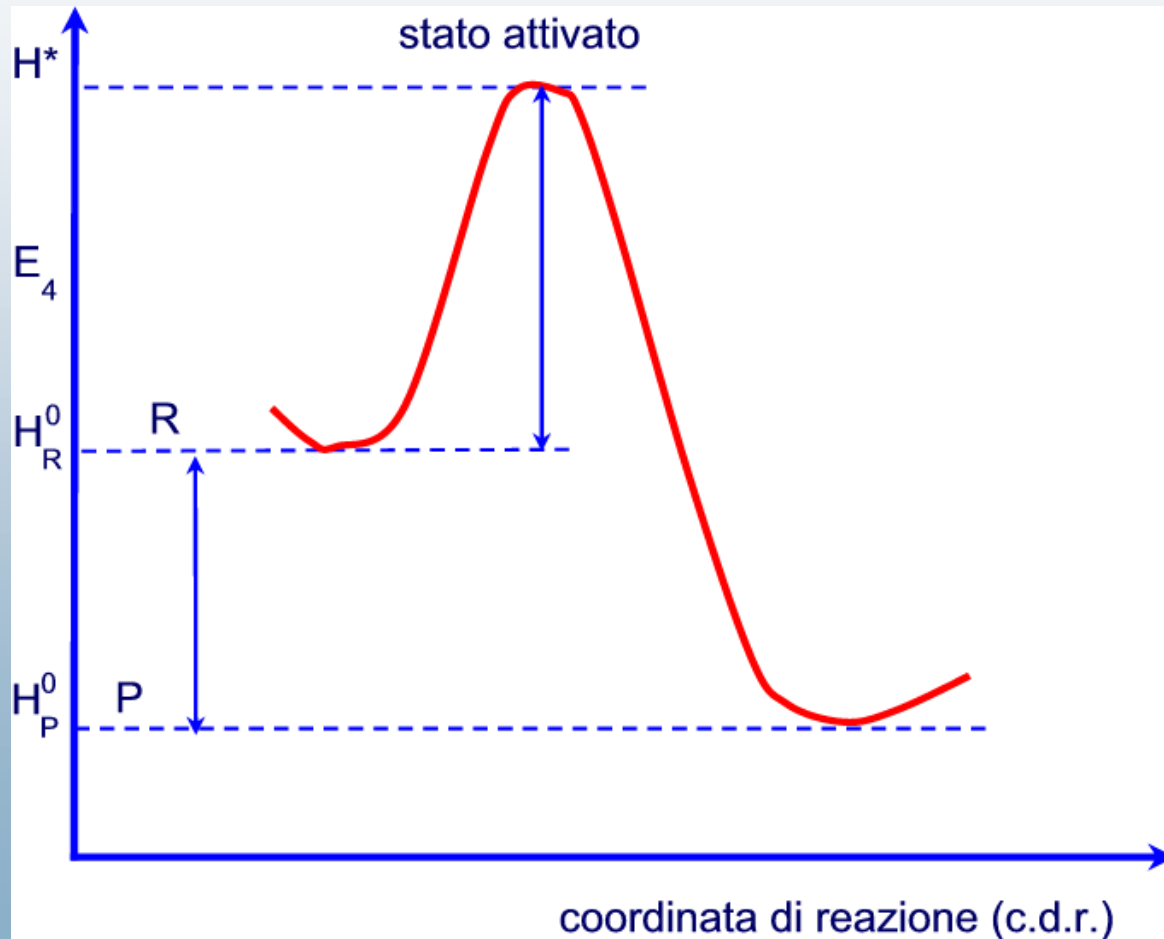
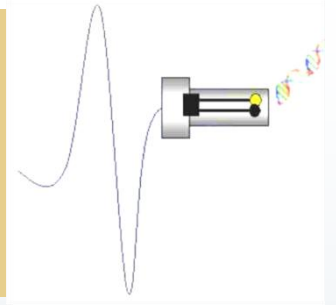
Le grandezze  $H^* - H_R^0$  e  $H^* - H_P^0$  sono dunque le quantità energetiche definite genericamente da Arrhenius come  $E_r^*$  ed  $E_c^*$  rispettivamente.

La relazione che lega le energie di attivazione della reazione diretta ed inversa alla variazione di energia associata alla reazione chimica può essere ricavata come segue:

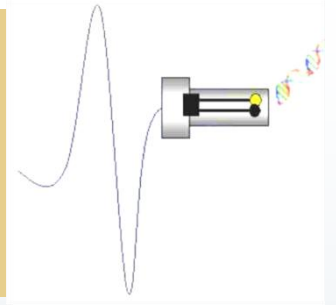
$$H^* - H_P^0 = H^* + (-H_R^0 + H_R^0) - H_P^0 = H^* - H_R^0 - \Delta H^0$$

$$E_c^* = E_r^* - \Delta H^0$$

# Biosensors Laboratory

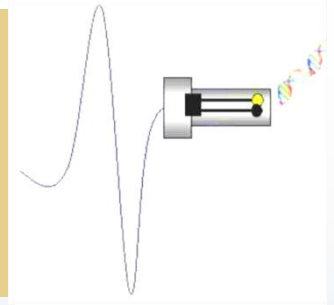


# Biosensors Laboratory



**Reazioni di ordine zero, del primo, del secondo e del terzo ordine**

# Biosensors Laboratory



## Reazioni di ordine zero



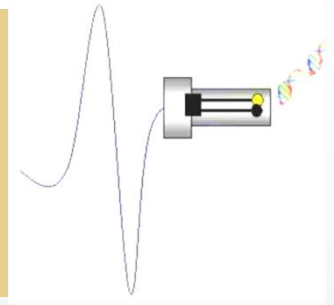
$$v_r = -(dc_A/dt) = k$$

$c_A^0$  : concentrazione iniziale di A

$c_A$  : concentrazione di A al tempo  $t$

$$c_A = c_A^0 - kt$$

# Biosensors Laboratory



## Reazioni del primo ordine



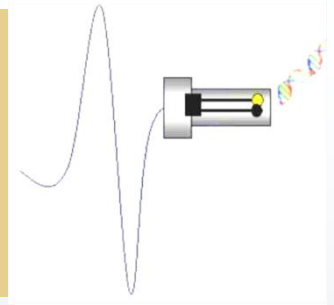
$$v_r = -\frac{dc_A}{dt} = kc_A$$

$$\int \frac{dc_A}{c_A} = -k \int dt$$

$$\ln c_A = -kt + C$$

C è una costante di integrazione

# Biosensors Laboratory

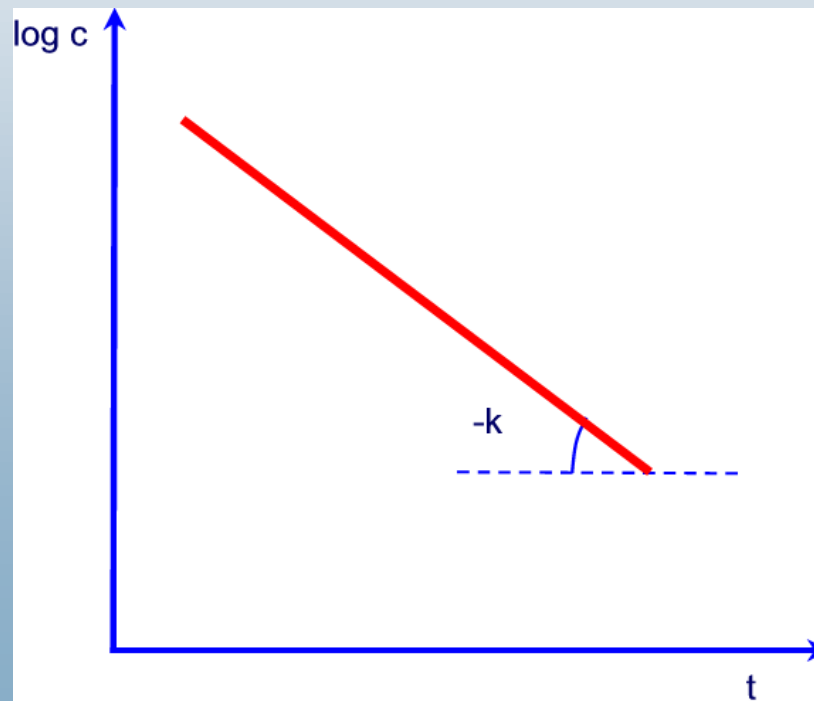


Se inizialmente, al tempo  $t^0 = 0$ , la concentrazione di A è  $c_A^0$

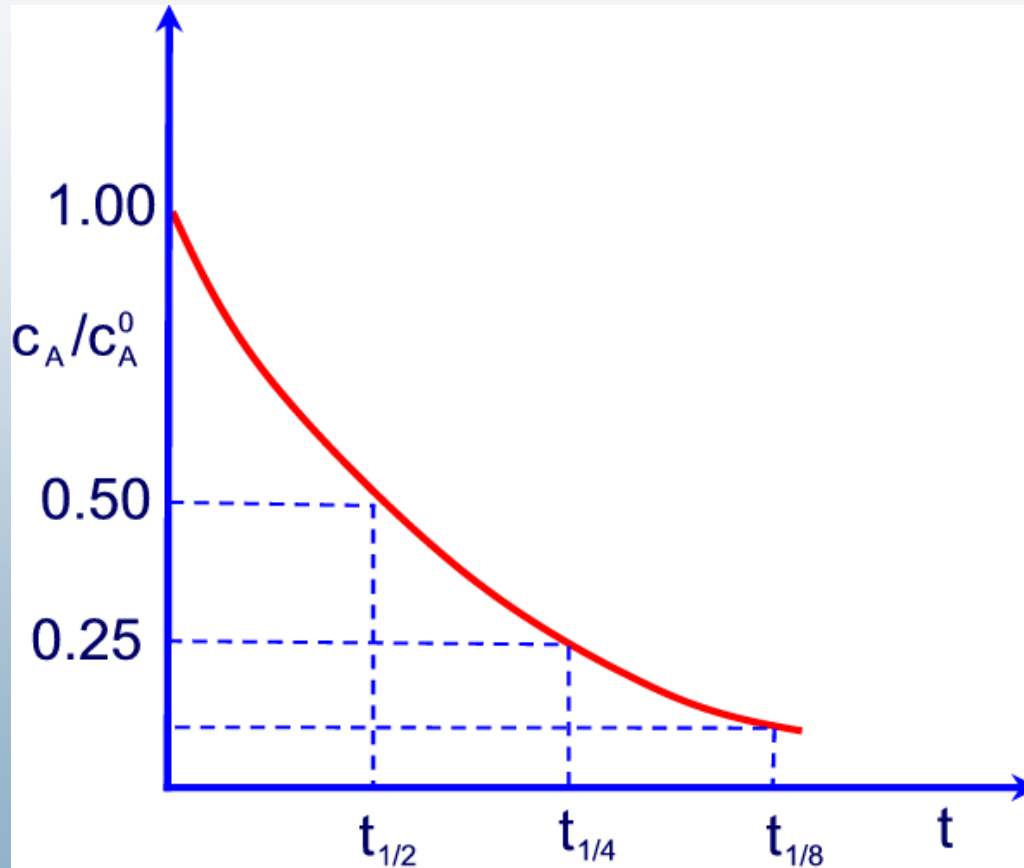
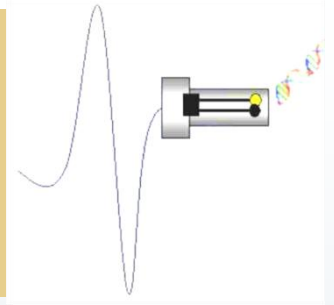
$$\ln c_A^0 = C$$

$$\ln \frac{c_A}{c_A^0} = -kt$$

$$c_A = c_A^0 e^{-kt}$$

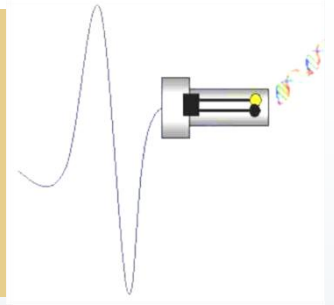


# Biosensors Laboratory



$$t = t_{1/2} ; (c_A / c_A^0) = 0.5$$

# Biosensors Laboratory



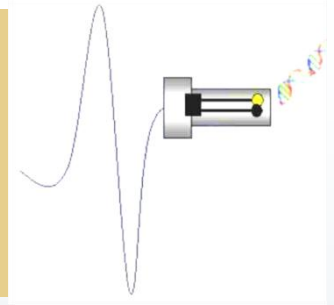
La relazione che lega il tempo di dimezzamento di una reazione del primo ordine a  $k$  è:

$$-kt_{1/2} = \ln\left(\frac{c_A}{c_A^0}\right) = \ln\frac{1}{2}$$

$$t_{1/2} = -\left(\ln\frac{c_A^0}{c_A^0 - \frac{c_A^0}{2}}\right)\frac{1}{k} =$$
$$= (\ln 2)\frac{1}{k} = (2.303 \log 2)\frac{1}{k} = \frac{0.69}{k}$$



# Biosensors Laboratory



## Reazioni del secondo ordine



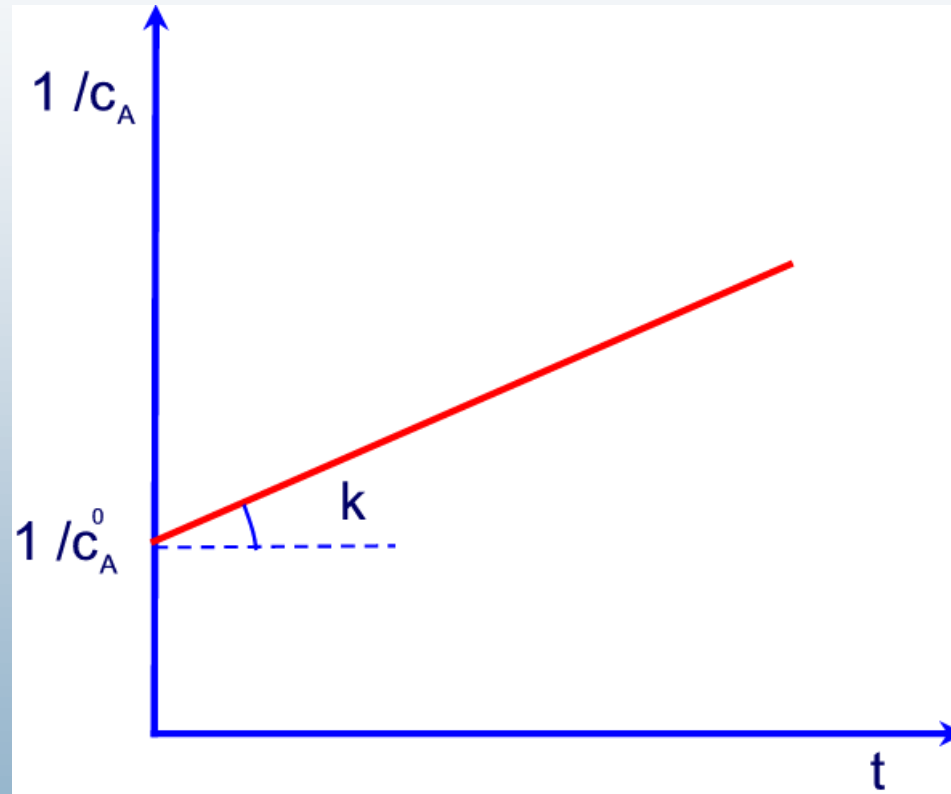
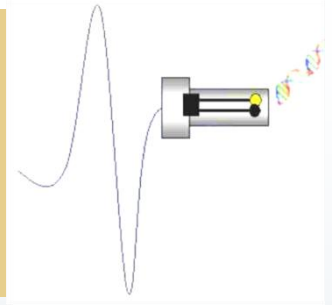
$$v_r = -\frac{dc_A}{dt} = kc_A^2$$

$$-\frac{dc_A}{c_A^2} = kdt$$

$$\int \frac{dc_A}{c_A^2} = -\int kdt$$

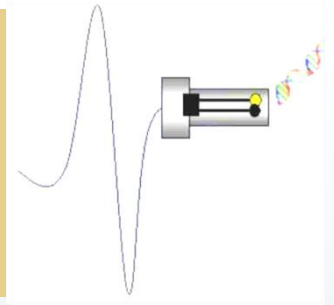
$$-\frac{1}{c_A} = -kt + C$$

# Biosensors Laboratory



$$\frac{1}{c_A} = \frac{1}{c_A^0} + kt$$

# Biosensors Laboratory



tempo di dimezzamento,  $t_{1/2}$ , tempo necessario per cui:  $c_A = c_A^0 / 2$

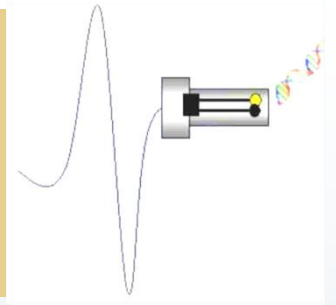
$$\frac{1}{c_A} = \frac{1}{c_A^0} + kt$$

moltiplicando per  $c_A^0$

$$\frac{c_A^0}{c_A} = \frac{c_A^0}{c_A^0} + c_A^0 kt_{1/2}$$

$$2 - 1 = c_A^0 kt_{1/2}$$

# Biosensors Laboratory

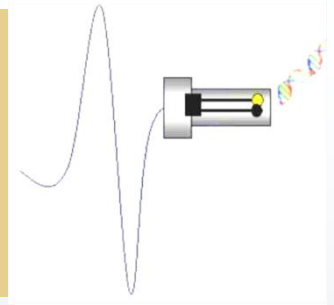


$$t_{1/2} = \frac{1}{c_A^0 k}$$

$$t_{1/2} = \frac{1}{k} \left( \frac{1}{\frac{c_A^0}{2}} - \frac{1}{c_A^0} \right) = \frac{1}{k c_A^0}$$

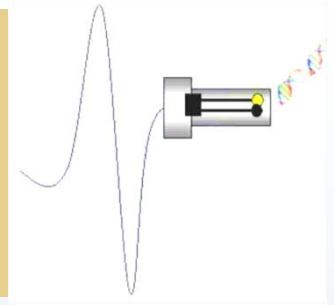


# Biosensors Laboratory



Il tempo di dimezzamento è un parametro altamente rappresentativo della cinetica della reazione in esame essendo il suo valore direttamente correlabile con l'ordine di reazione.

# Biosensors Laboratory



$b$  = numero di moli di  $B$  che reagisce con una mole di  $A$

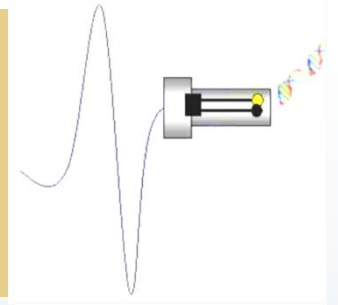
$c_A$  = concentrazione di  $A$ ,  $c_B$  = concentrazione di  $B$ ,

se la reazione è del primo ordine rispetto ad  $A$  e rispetto a  $B$

la reazione globalmente sarà del secondo ordine e la velocità della stessa sarà:

$$-\frac{dc_A}{dt} = kc_A c_B$$

# Biosensors Laboratory



$$-\frac{dc_B}{dt} = bkc_Ac_B$$

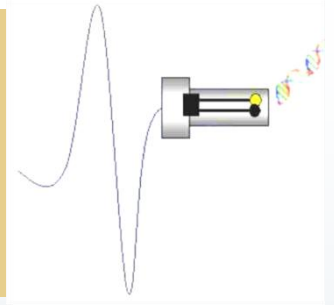
Siano  $c_A^0$  e  $c_B^0$  le concentrazioni iniziali di A e di B e sia  $c_A^x$  il numero di moli di A che ha reagito al tempo  $t$ .

$$c_A = c_A^0 - c_A^x$$

$$c_B = c_B^0 - bc_A^x$$



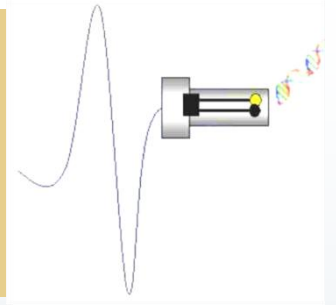
# Biosensors Laboratory



$$\left(\frac{dc_A^x}{dt}\right) = k(c_A^0 - c_A^x)(c_B^0 - bc_A^x) \qquad \frac{dc_A^x}{(c_A^0 - c_A^x)(c_B^0 - bc_A^x)} = kdt$$

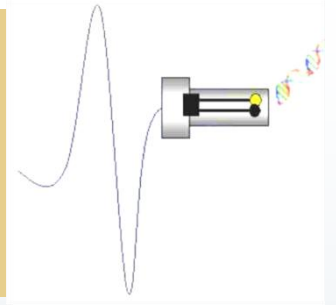
$$\left[\frac{1}{(c_A^0 - c_A^x)(c_B^0 - bc_A^x)}\right] dc_A^x = kdt$$

# Biosensors Laboratory



$$\frac{1}{(c_B^0 - bc_A^0)} \left\{ \ln \frac{c_A^0}{c_A^0 - c_A^x} - b \ln \left[ \frac{\left( \frac{c_B^0}{b} \right)}{\left( \frac{c_B^0}{b} - c_A^x \right)} \right] \right\} = kt$$

# Biosensors Laboratory

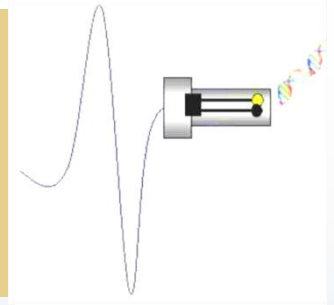


## Reazioni del terzo ordine



$$\left( \frac{dc_D}{dt} \right) = k(c_A^0 - c_D)(c_B^0 - c_D)(c_C^0 - c_D)$$

# Biosensors Laboratory

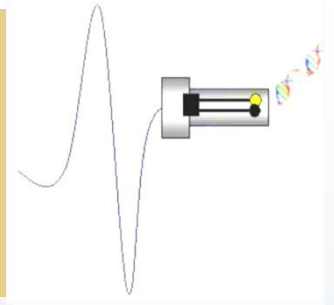


Nel caso in cui:  $c_A^0 = c_B^0 = c_C^0$

$$\left( \frac{dc_D}{dt} \right) = k(c_A^0 - c_D)^3$$

$$\left( \frac{1}{2} \right) \left[ \frac{1}{(c_A^0 - c_D)^2} \right] = kt + C$$

# Biosensors Laboratory

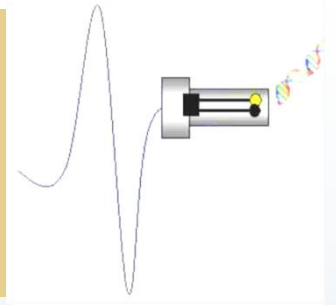


Ponendo, per le condizioni iniziali a  $t = 0$  e  $c_D = 0$

si ricava il valore della costante di integrazione  $C$ , che risulta pari a  $\frac{1}{2(c_A^0)^2}$

$$kt = \frac{(2c_A^0 c_D - c_D^2)}{2(c_A^0)^2 (c_A^0 - c_D)^2}$$

# Biosensors Laboratory



$$t_{1/2} = \left[ \frac{1}{\left(\frac{c_A^0}{2}\right)^2} - \frac{1}{(c_A^0)^2} \right] \frac{1}{2k} = \frac{3}{2kc_A^{0^2}}$$


$$t_{1/2} = \frac{3}{2k(c_A^0)^2}$$

Consideriamo la reazione tra ossido d'azoto ed idrogeno con formazione di azoto ed acqua a 700°C

---

Pressione iniziale (in atmosfere)		Velocità iniziale $v_i$ di diminuzione pressoria
Ossido d'azoto	Idrogeno	(in atmosfere/minuto)
0.50	0.20	0.0048 ( $v_1$ )
0.50	0.10	0.0024 ( $v_2$ )
0.25	0.20	0.0012 ( $v_3$ )

---


$$-\left(\frac{dP}{dt}\right) = kP_{NO}^x P_{H_2}^y$$

Indicando con  $v_i$  la diminuzione iniziale di pressione, l'equazione cinetica in forma logaritmica puo essere scritta nella forma:

$$\log v_i = Costante + x \log P_{NO} + y \log P_{H_2}$$



Pressione iniziale (in atmosfere)	Velocità iniziale $v_i$ di diminuzione pressoria (in atmosfere/minuto)	
Ossido d'azoto	Idrogeno	
0.50	0.20	0.0048 ( $v_1$ )
0.50	0.10	0.0024 ( $v_2$ )
0.25	0.20	0.0012 ( $v_3$ )

$$\log v_i = \text{Costante} + y \log P_{H_2}$$

$$\log \frac{n_1}{n_2} = \log \left( \frac{0.0048}{0.0024} \right) = y \log \left( \frac{0.2}{0.1} \right)$$

$$y=1$$

Pressione iniziale (in atmosfere)		Velocità iniziale $v_i$ di diminuzione pressoria
Ossido d'azoto	Idrogeno	(in atmosfere/minuto)
0.50	0.20	0.0048 ( $v_1$ )
0.50	0.10	0.0024 ( $v_2$ )
0.25	0.20	0.0012 ( $v_3$ )

$$\log \frac{v_1}{v_3} = \log \left( \frac{0.0048}{0.0012} \right) = x \log \left( \frac{0.50}{0.25} \right)$$

$$x=2$$

reazione del terzo ordine:  
 $(x+y) = 3$

$$-\left(\frac{dP}{dt}\right) = kP_{\text{NO}}^2 P_{\text{H}_2}$$

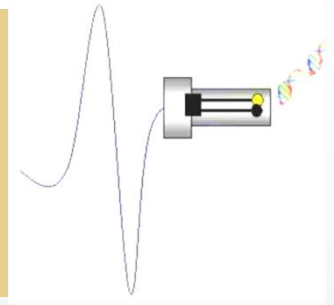
Da cui è possibile ricavare il valore della costante di velocità  $k$  della reazione:

$$k = -\frac{\left(\frac{dP}{dt}\right)}{P_{\text{NO}}^2 P_{\text{H}_2}} = \frac{0.0048}{(0.5)^2 (0.2)} = 0.096 \text{ atm}^{-2} \text{ min}^{-1}$$

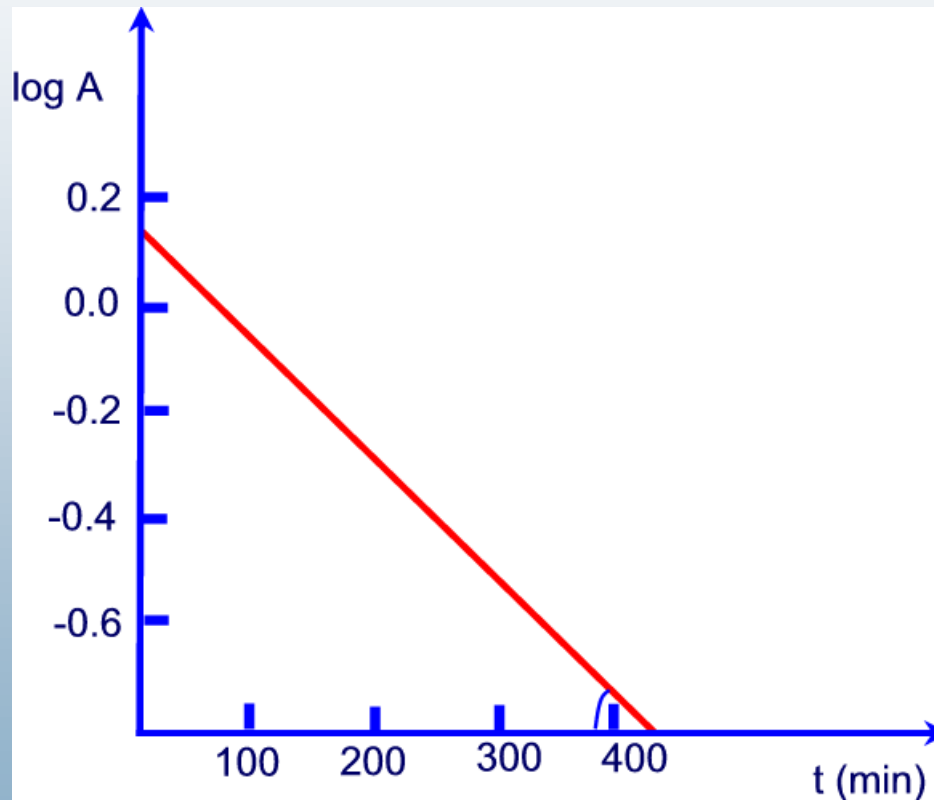


## **Determinazione dell'ordine di reazione**

# Biosensors Laboratory

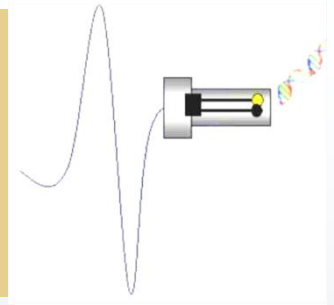


## Determinazione dell'ordine di reazione



*Logaritmo dell'assorbanza di una certa specie chimica che partecipa ad una reazione del primo ordine, in funzione del tempo.*

# Biosensors Laboratory



$$kt = \ln \frac{c^0}{c^0 - c^x} = 2.303 \log \frac{c^0}{c} = 2.303 \log \frac{A^0}{A}$$

$c^0$  = concentrazione iniziale;

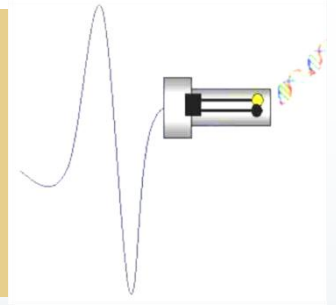
$c^x$  = concentrazione che ha reagito al tempo  $t$ ;

$C$  = concentrazione residua al tempo  $t$ ;

$A^0$  = assorbanza fornita dalla soluzione a concentrazione  $c^0$

$A$  = assorbanza fornita dalla soluzione a concentrazione  $c$

# Biosensors Laboratory

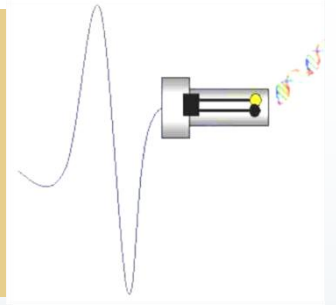


Il tempo di dimezzamento dipende da fattori diversi a seconda dell'ordine di reazione.

Più precisamente, è stato visto che il tempo di dimezzamento:

- è sempre inversamente proporzionale alla costante cinetica  $k$  della reazione considerata, indipendentemente dall'ordine della reazione stessa;
- è indipendente dalla concentrazione di reagente in reazioni del primo ordine;
- è inversamente proporzionale alla concentrazione di reagente in reazioni del secondo ordine;
- è inversamente proporzionale al quadrato della concentrazione di reagente in reazioni del terzo ordine.

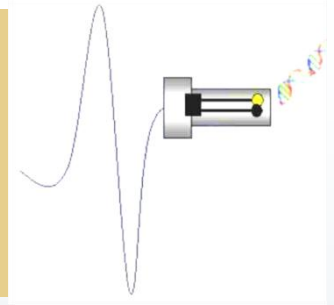
# Biosensors Laboratory



$$t_{1/2} \propto \frac{l}{k \left[ (c^0)^{(n-1)} \right]}$$

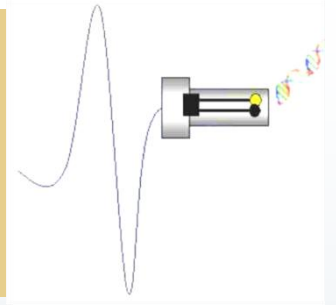


# Biosensors Laboratory



- ✓ quando la concentrazione iniziale di  $A$  raddoppia e quella di  $B$  resta costante, la velocità iniziale di reazione raddoppia;
- ✓ quando la concentrazione iniziale di  $B$  raddoppia e quella di  $A$  resta costante, la velocità iniziale di reazione quadruplica.

# Biosensors Laboratory



$$v_r = kc_A^x c_B^y$$

$$2v_r = 2^x kc_A^x c_B^y$$

$$v_r = kc_A^x c_B^y$$

$$2 = 2^x$$

$$x=1$$

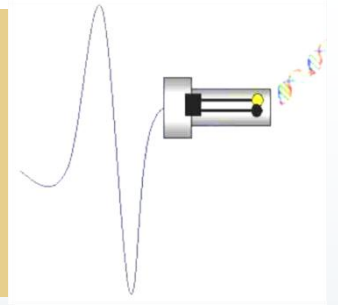
$$4v_r = kc_A^x 2^y c_B^y$$

$$v_r = kc_A^x c_B^y$$

$$4 = 2^y$$

$$y=2$$

# Biosensors Laboratory



$$v_r = kc_Ac_B^2$$


per cui l'ordine globale di reazione é  $2 + 1 = 3$ .



Consideriamo una reazione del primo ordine:

tempo di dimezzamento di 5000 secondi a 27°C e di 1000 secondi a 37°C


$$kt = 2.30 \log 2 = 0.693$$



a 27°C  $k_1 = \frac{0.693}{5000} = 1.39 \times 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$

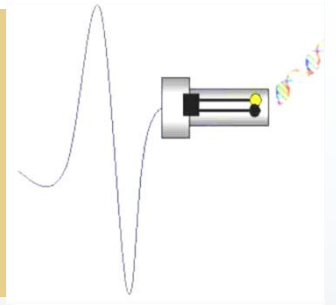
a 37°C  $k_2 = \frac{0.693}{1000} = 6.93 \times 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$

$$k = Ae^{-\frac{E^*}{RT}}$$


$$\log \frac{6.93 \times 10^{-4}}{1.39 \times 10^{-4}} = \frac{\Delta E^*}{2.30 \times 8.31} \times \frac{310 - 300}{300 \times 310}$$

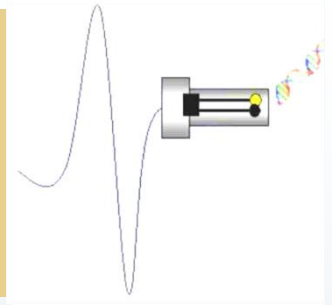
$$\Delta E^* = 124 \text{ KJ} \times \text{M}^{-1}$$

# Biosensors Laboratory

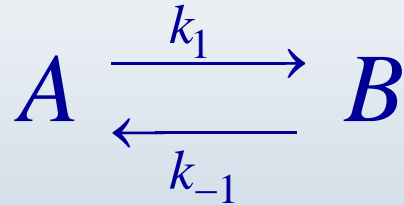


**Reazioni complesse**

# Biosensors Laboratory



## Reazioni reversibili del primo ordine

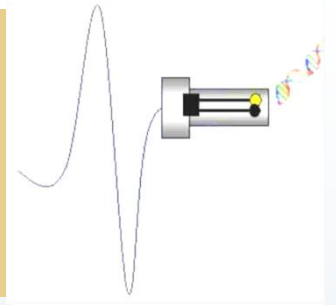


$$K = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{C_B^{eq}}{C_A^{eq}}$$

$$\frac{dc_B}{dt} = -\frac{dc_A}{dt} = k_1 c_A - k_{-1} c_B$$



# Biosensors Laboratory

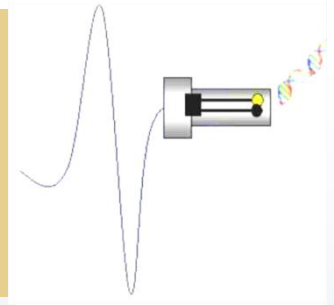


$$\frac{dc_x}{dt} = k_1(c_A^0 - c_x) - k_{-1}(c_B^0 + c_x)$$

$$c_A = (c_A^0 - c_x)$$

$$c_B = (c_B^0 + c_x)$$

# Biosensors Laboratory



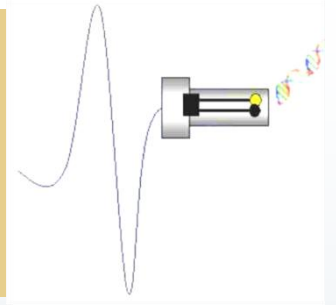
Assumiamo che per  $t=0$   $c_x=0$ , integrando tra 0 e  $t$ , ovvero tra 0 e  $c_x$ :

$$\ln \frac{k_1 c_A^0 - k_{-1} c_B^0}{k_1 c_A^0 - k_{-1} c_B^0 - c_x (k_1 + k_{-1})} = (k_1 + k_{-1}) t$$

Assumendo che:  $c_B^0 = 0$  per  $t=0$

$$\ln \frac{c_A^0 - c_A^{eq}}{c_A - c_A^{eq}} = (k_1 + k_{-1}) t$$

# Biosensors Laboratory



$$c_A = (c_A^{\text{eq}} + c_y)$$

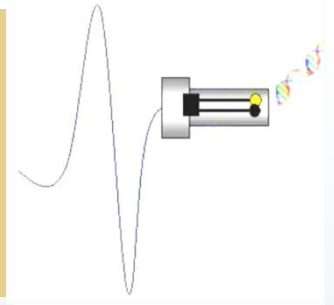
$$c_B = (c_B^{\text{eq}} - c_y)$$

$$\frac{dc_y}{dt} = k_1 (c_A^{\text{eq}} + c_y) - k_{-1} (c_B^{\text{eq}} - c_y)$$

$$-\frac{dc_y}{dt} = k_1 c_A^{\text{eq}} + k_1 c_y - k_{-1} c_B^{\text{eq}} + k_{-1} c_y =$$

$$k_1 c_A^{\text{eq}} - k_{-1} c_B^{\text{eq}} + c_y (k_1 + k_{-1})$$

# Biosensors Laboratory



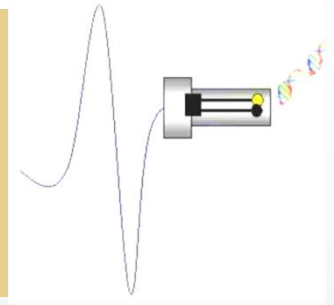
all'equilibrio:

$$k_1 c_A^{eq} = -k_{-1} c_B^{eq}$$

$$-\frac{dc_y}{dt} = c_y (k_1 + k_{-1})$$

$$-\frac{dc_y}{c_y} = (k_1 + k_{-1}) dt$$

# Biosensors Laboratory

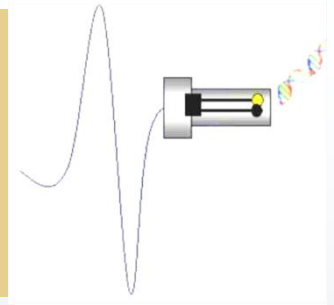


integrando fra 0 e  $c_B$  e fra 0 e  $t$  si ha:

$$-\int_0^{c_B} \frac{dc_B}{c_B - c_B^{eq}} = (k_1 + k_{-1}) \int_0^t dt$$

$$\ln \frac{c_B}{c_B - c_B^{eq}} = (k_1 + k_{-1})t$$

# Biosensors Laboratory



## Reazioni consecutive del primo ordine

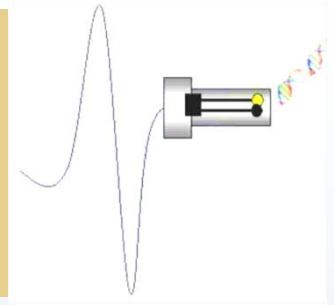
Consideriamo una generica sequenza di due reazioni consecutive, entrambe del primo ordine ed entrambe irreversibili:



E' di fondamentale importanza definire:

- il valore massimo,  $c_{Bmax}$ , della concentrazione dell'intermedio  $B$ ;
- il tempo  $t_{max}$  cui si raggiunge tale valore massimo nella concentrazione di  $B$ .

# Biosensors Laboratory



Per la specie chimica A:

$$\frac{dc_A}{dt} = -k_1 c_A$$

$$c_A = c_A^0 e^{-k_1 t}$$

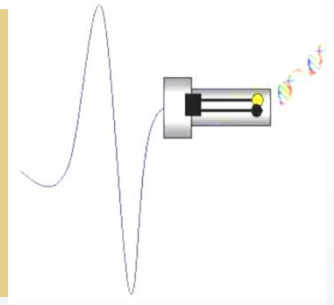
per la specie B si ha:

$$\frac{dc_B}{dt} = k_1 c_A - k_2 c_B = k_1 c_A^0 e^{-k_1 t} - k_2 c_B$$

e per la C:

$$\frac{dc_C}{dt} = k_2 c_B$$

# Biosensors Laboratory



Nel caso in cui la produzione di  $B$  e di  $C$  ha luogo esclusivamente da  $A$ , in base alla legge della conservazione delle masse si potrà scrivere, per ogni istante  $t$ :

$$c_A^0 = c_A + c_B + c_C \quad ; \quad c_A = c_A^0 - c_B - c_C$$

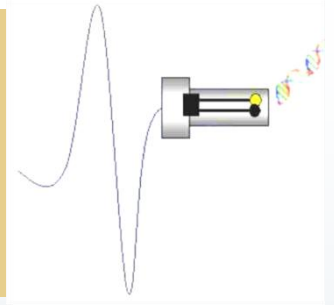
In corrispondenza del valore  $c_B = c_{Bmax}$ :

$$\frac{dc_B}{dt} = 0$$

$$\frac{d^2c_B}{dt^2} < 0$$



# Biosensors Laboratory



calcolando la derivata prima e seconda di  $c_B$  in funzione del tempo:

$$\frac{dc_B}{dt} = k_1(c_A^0 - c_B - c_C) - k_2c_B$$

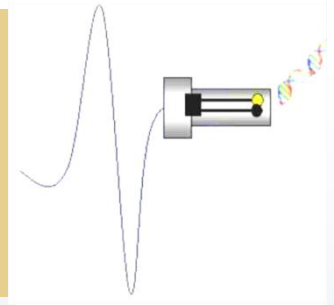
$$\frac{d^2c_B}{dt^2} = k_1\left(-\frac{dc_B}{dt} - \frac{dc_C}{dt}\right) - k_2\frac{dc_B}{dt}$$

$$\frac{d^2c_B}{dt^2} = k_1\left(-\frac{dc_B}{dt} - k_2c_B\right) - k_2\frac{dc_B}{dt}$$

$$\frac{d^2c_B}{dt^2} + (k_1 + k_2)\frac{dc_B}{dt} + k_1k_2c_B = 0$$

$$c_B = \alpha e^{m_1 t} + \beta e^{m_2 t}$$

# Biosensors Laboratory



dove  $\alpha$  e  $\beta$  sono costanti di integrazione e  $m_1$  e  $m_2$  le due distinte radici dell'equazione:

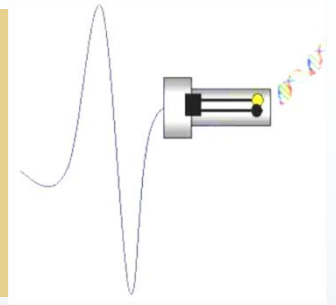
$$m^2 + (k_1 + k_2)m + k_1k_2 = 0$$

$$m_1 = -k_1$$

$$m_2 = -k_2$$

$$c_B = \alpha e^{-k_1 t} + \beta e^{-k_2 t}$$

# Biosensors Laboratory



**Primo caso:**  $k_1 \neq k_2$

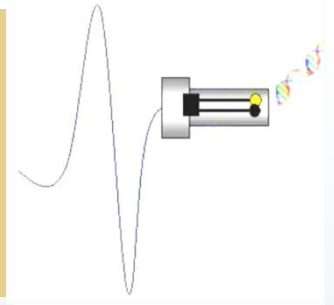
$$c_B = \alpha e^{-k_1 t} + \beta e^{-k_2 t}$$

Al tempo  $t=0$ ,  $c_B=c_C=0$

$\alpha + \beta = 0$ , cioè  $\alpha = -\beta$  e  $\beta = -\alpha$ .

$$c_B = \alpha \left( e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t} \right)$$

# Biosensors Laboratory



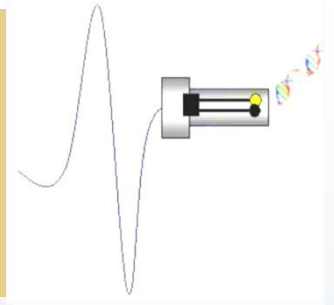
$$\frac{dc_B}{dt} = \alpha \left( -k_1 e^{-k_1 t} + k_2 e^{-k_2 t} \right)$$

che, a  $t=0$  diventa:

$$\frac{dc_B}{dt} = \alpha (k_2 - k_1)$$

$$\frac{dc_B}{dt} = k_1 \left( c_A^0 - c_B - c_C \right) - k_2 c_B$$

# Biosensors Laboratory



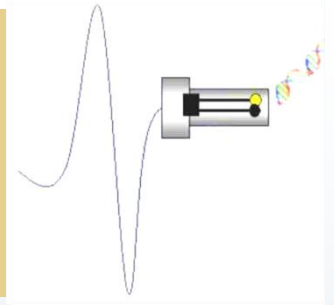
Al tempo  $t=0$ ,  $c_B=c_C=0$

$$\frac{dc_B}{dt} = k_1 c_A^0$$

$$\alpha(k_2 - k_1) = k_1 c_A^0$$

$$\alpha = \frac{k_1 c_A^0}{k_2 - k_1}$$

# Biosensors Laboratory




$$c_B = \frac{k_1 c_A^0}{k_2 - k_1} \left( e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t} \right)$$

quando  $c_B$  raggiunge il suo valore massimo ( $t=t_{\max}$ ):

$$\frac{dc_B}{dt} = 0$$

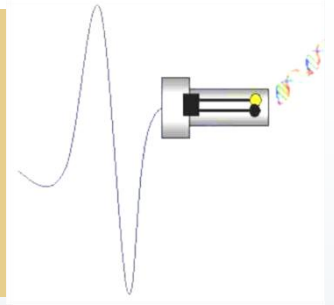
$$\frac{d^2 c_B}{dt^2} < 0$$

$$\frac{dc_B}{dt} = \alpha \left( -k_1 e^{-k_1 t_{\max}} + k_2 e^{-k_2 t_{\max}} \right) = 0$$


$$k_1 e^{-k_1 t_{\max}} = k_2 e^{-k_2 t_{\max}}$$

$$\ln k_1 - k_1 t_{\max} = \ln k_2 - k_2 t_{\max}$$

# Biosensors Laboratory



$$t_{\max} = \frac{\ln\left(\frac{k_1}{k_2}\right)}{k_1 - k_2}$$

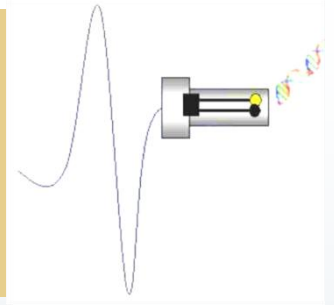
$$\frac{d^2c_B}{dt^2} = -(k_1 + k_2)\frac{dc_B}{dt} - k_1k_2c_B$$

$$\frac{dc_B}{dt} = 0$$

$$\frac{d^2c_B}{dt^2} = -k_1k_2c_B < 0$$



# Biosensors Laboratory



$$C_{B \max} = C_A^0 \left( \frac{k_1}{k_2} \right)^{-\frac{k_2}{k_1 - k_2}}$$

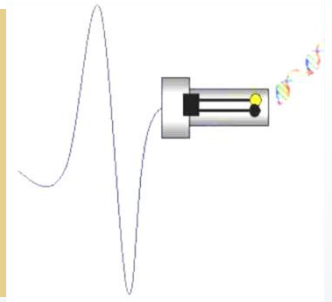
$$k_1 \neq k_2$$

$C_{B \max}$  è direttamente proporzionale a:

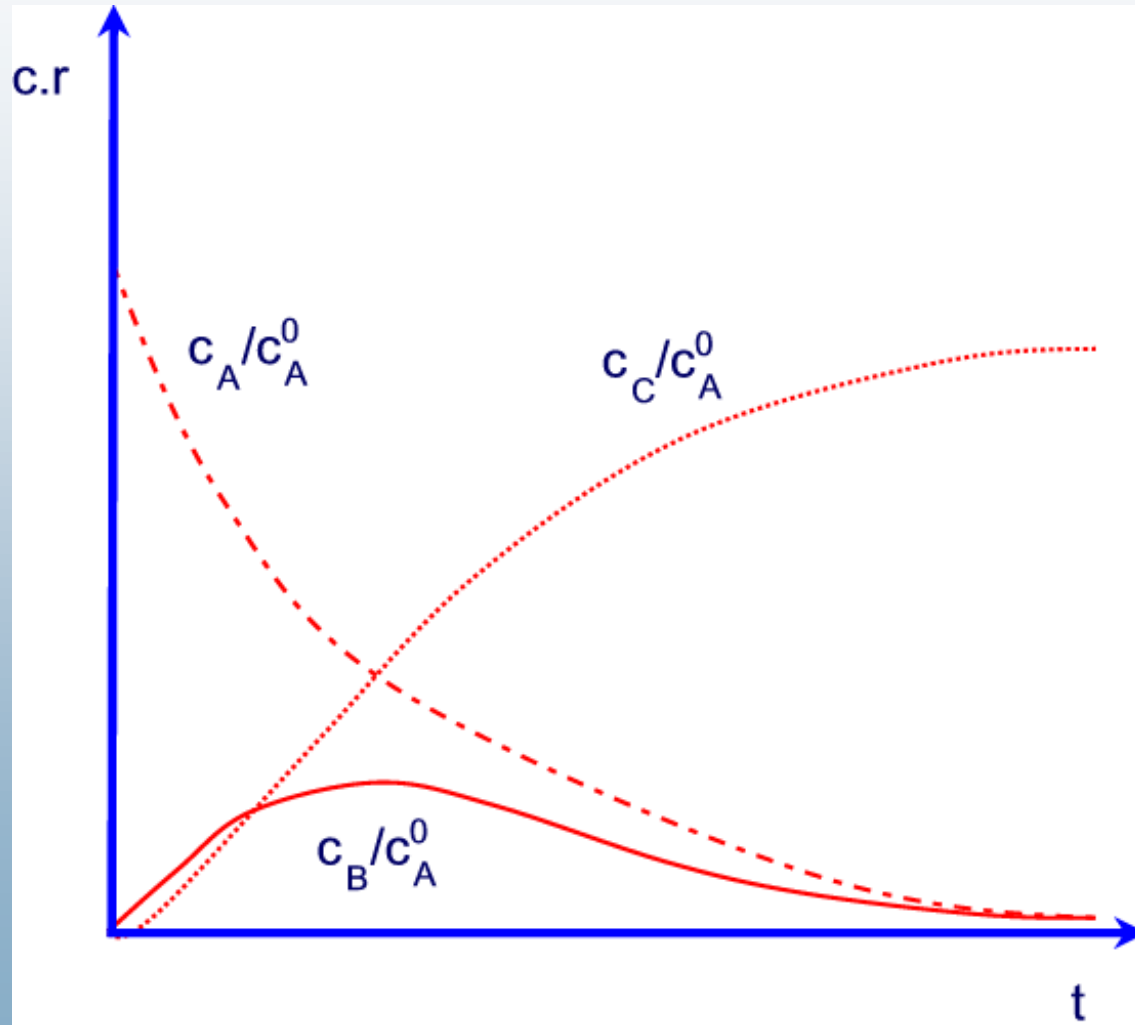
- alla concentrazione iniziale della specie chimica  $A$ ;

- al termine  $\left( \frac{k_1}{k_2} \right)^{-\frac{k_2}{k_1 - k_2}}$

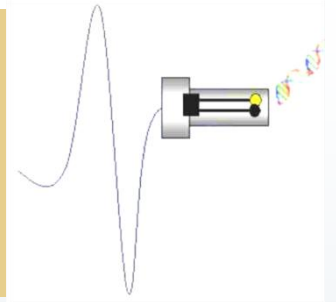
# Biosensors Laboratory



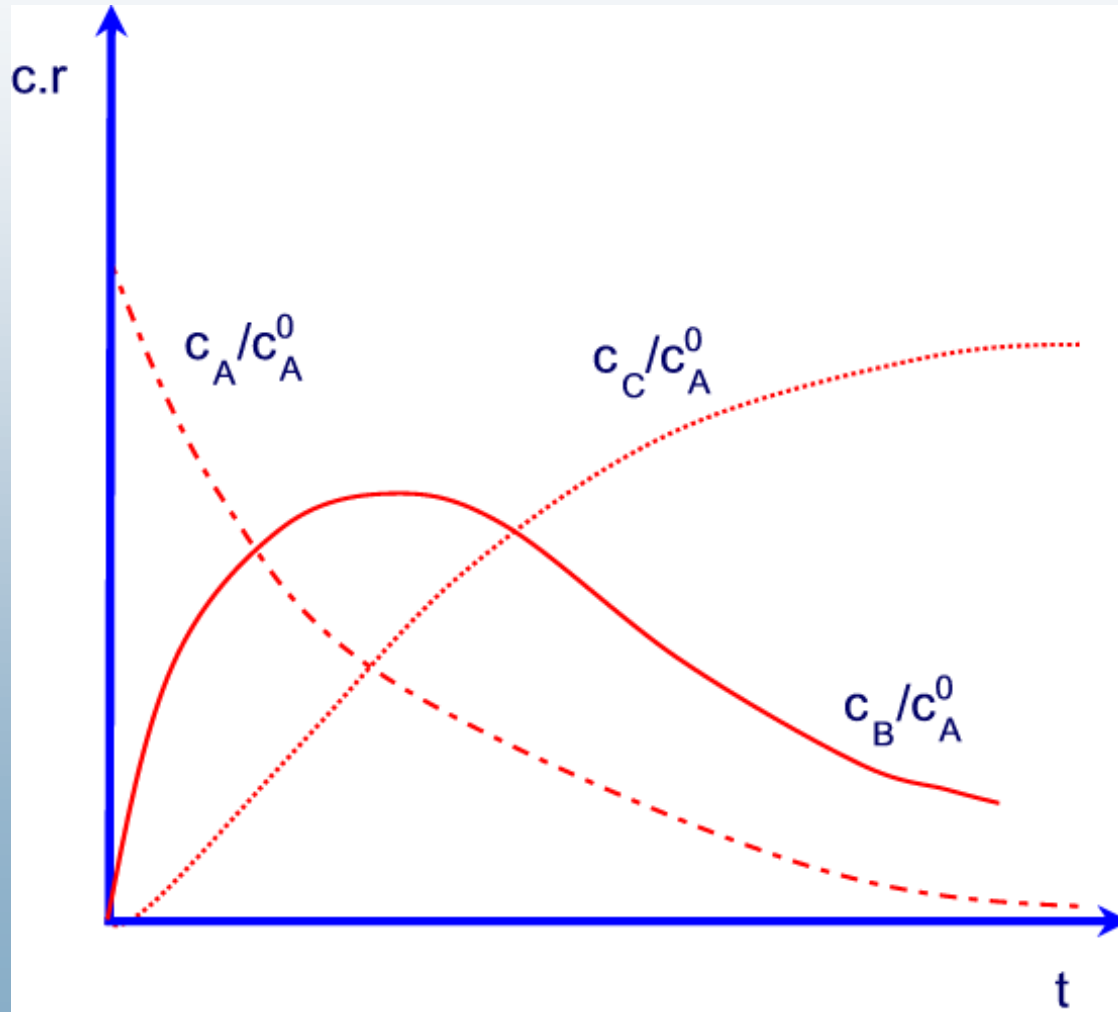
Se  $k_2 > k_1$ :



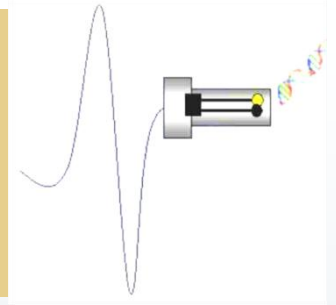
# Biosensors Laboratory



Se  $k_2 < k_1$ :



# Biosensors Laboratory



$$k_1 = k_2 = k$$

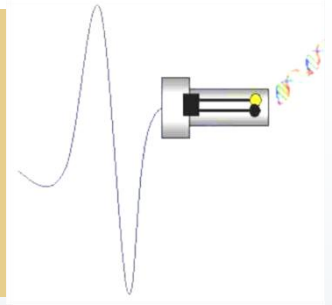
$$c_B = \alpha e^{-kt} + \beta t e^{-kt}$$

Quando  $t=0$ ,  $c_B=0$ ; per cui:  $0 = \alpha + (\beta \cdot 0)$  quindi:  $\alpha = 0$

$$c_B = \beta t e^{-kt}$$

$$\frac{dc_B}{dt} = \beta(1 - kt)e^{-kt}$$

# Biosensors Laboratory



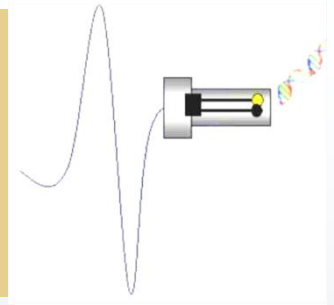
$$\frac{dc_A}{dt} = -kc_A \quad -\frac{dc_B}{dt} - \frac{dc_C}{dt} = -k(c_A^0 - c_B - c_C)$$

$$-\frac{dc_B}{dt} - kc_B = -k(c_A^0 - c_B - c_C)$$

Quando:  $t = 0, c_B = c_C = 0; \frac{dc_B}{dt} = \beta = kc_A^0$

Quando invece :  $\frac{dc_B}{dt} = 0; 1-kt=0; e \quad t_{\max} = 1/k$

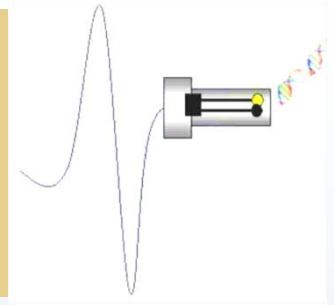
# Biosensors Laboratory



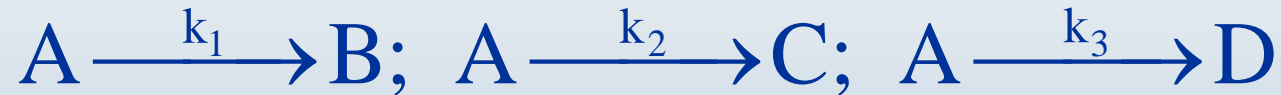
$$\frac{d^2c_B}{dt^2} = -k_1k_2c_B = -k^2c_B < 0$$

$$c_{B_{\max}} = \beta t_{\max} e^{-kt_{\max}} = kc_A^0 \frac{1}{k} e^{-1} = \frac{c_A^0}{e}$$

# Biosensors Laboratory



## Reazioni parallele del primo ordine



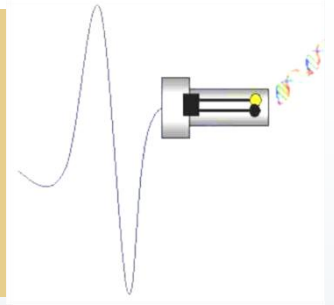
$$\frac{dc_A}{dt} = -(k_1 + k_2 + k_3)c_A$$

$$(k_1 + k_2 + k_3) = k_{app}$$

$$c_A = c_A^0 e^{-k_{app}t}$$

$$\ln c_A = \ln c_A^0 - k_{app}t$$

# Biosensors Laboratory



$$\frac{dc_B}{dt} = k_1 c_A$$

$$\frac{dc_B}{dt} = k_1 c_A = k_1 c_A^0 e^{-k_{app} t}$$

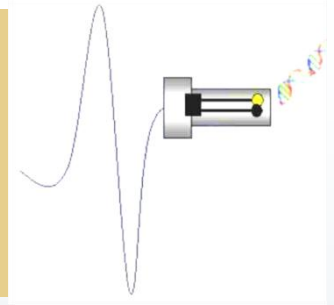
$$c_B = c_B^0 + \left( \frac{k_1 c_A^0}{k_{app}} \right) \left( 1 - e^{-k_{app} t} \right)$$

$$c_C = c_C^0 + \left( \frac{k_2 c_A^0}{k_{app}} \right) \left( 1 - e^{-k_{app} t} \right)$$

$$c_D = c_D^0 + \left( \frac{k_3 c_A^0}{k_{app}} \right) \left( 1 - e^{-k_{app} t} \right)$$



# Biosensors Laboratory



$$c_B^0 = c_C^0 = c_D^0 = 0$$

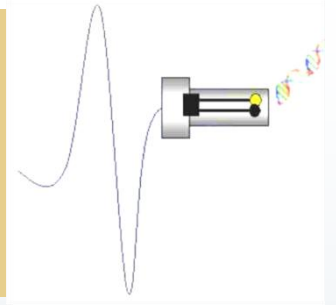
➤ i rapporti fra le concentrazioni dei prodotti di reazione devono essere uguali ai rapporti fra le rispettive costanti di velocità, per cui il valore di tali rapporti è costante e indipendente sia dal tempo che dalla concentrazione iniziale della specie A:

$$c_B/c_C/c_D = k_1/k_2/k_3$$

➤ la somma delle concentrazioni dei prodotti di reazione al tempo  $t$  deve sempre essere uguale alla concentrazione residua del reagente A al tempo  $t$ , ovvero alla differenza fra la concentrazione del reagente A al tempo zero e al tempo  $t$ :

$$(c_B + c_C + c_D) = (c_A^0 - c_A)$$

# Biosensors Laboratory



$$\frac{dc_A}{dt} = -k_1 c_A$$

$$\frac{dc_B}{dt} = -k_2 c_B$$

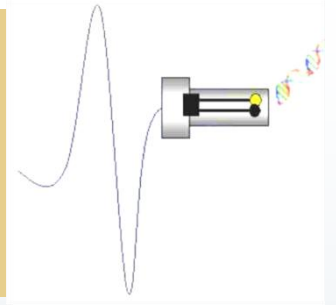
$$c_A = c_A^0 e^{-k_1 t}$$

$$c_B = c_B^0 e^{-k_2 t}$$

$$c_{C_\infty} = c_A^0 + c_B^0$$

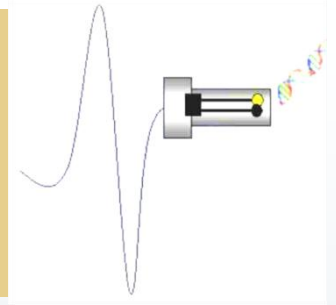
$$c_C = (c_A^0 - c_A) + (c_B^0 - c_B) = c_{C_\infty} - c_A^0 e^{-k_1 t} - c_B^0 e^{-k_2 t}$$

# Biosensors Laboratory



$$\log(c_{C_{\infty}} - c_C) = \log(c_A^0 e^{-k_1 t} + c_B^0 e^{-k_2 t})$$

# Biosensors Laboratory



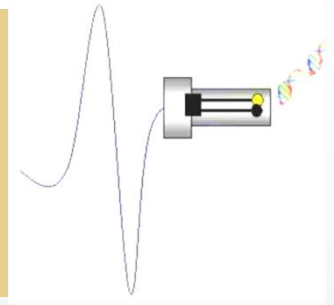
## Reazioni di ordine superiore al terzo, frazionario e a catena

Una generica reazione di ordine  $n$ , avrà la forma

$$-\frac{dc}{dt} = kc^n \quad \text{dove } n > 3$$

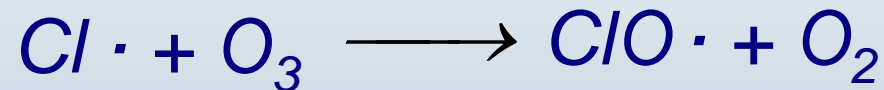
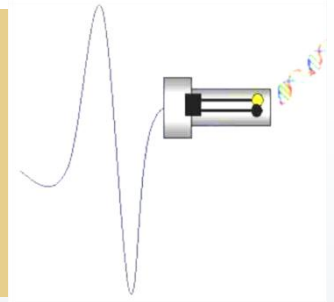
$$\log\left(-\frac{dc}{dt}\right) = n \log c + \log k$$

# Biosensors Laboratory



I principali CFC sono legati al nome commerciale usato dalla Du Pont il Freon:  $CFCl_3$  (Freon-11),  $CF_2Cl_2$  (Freon-12),  $C_2F_3Cl_3$  (Freon-113),  $C_2F_4Cl_2$  (Freon-114)

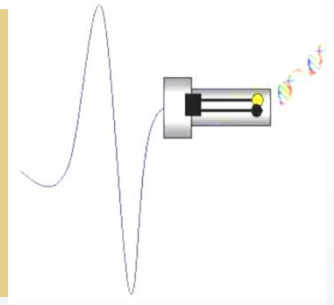
# Biosensors Laboratory



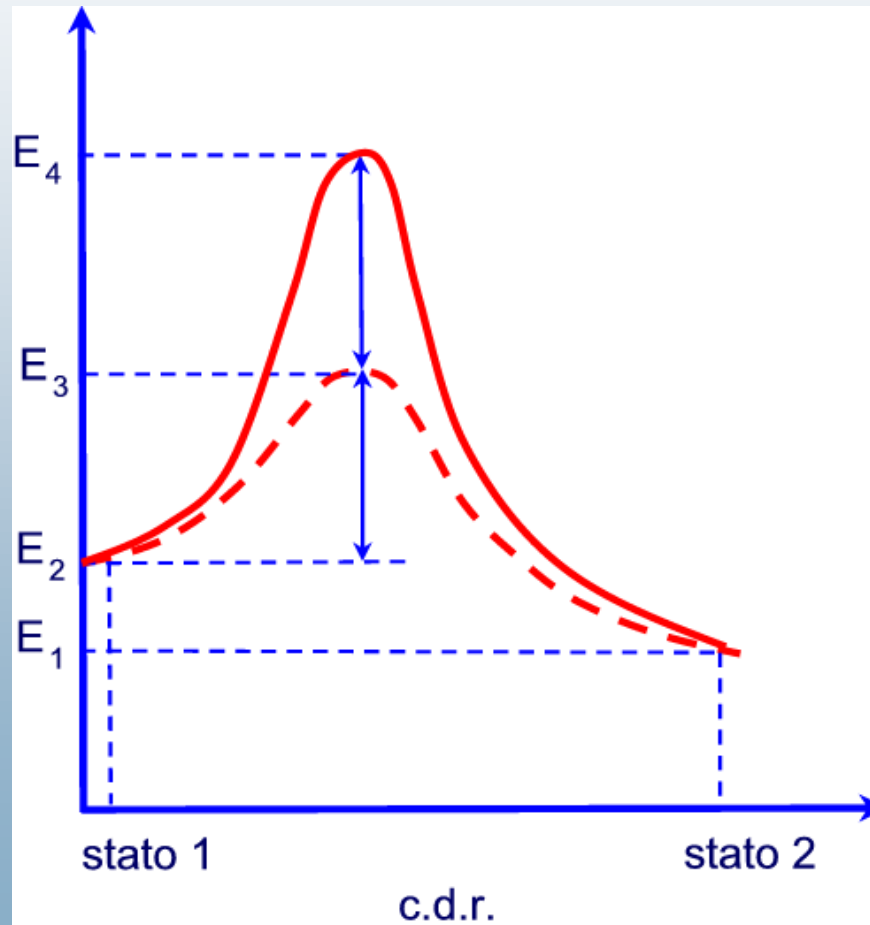
La lunghezza d'onda delle radiazioni luminose coinvolte in queste reazioni è compresa tra 175 e 220 nm.



# Catalisi

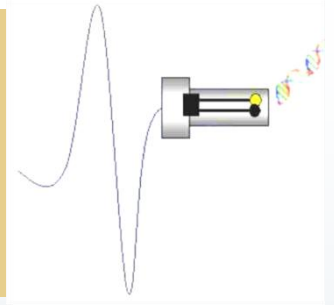


## Catalisi





# Biosensors Laboratory



A seconda della natura del catalizzatore rispetto alla natura del sistema chimico in cui ha sede la reazione, la catalisi si dice omogenea o eterogenea.

Catalisi omogenea: il catalizzatore forma con il sistema catalizzato, un'unica fase,

Catalisi eterogenea: il catalizzatore forma con il sistema catalizzato più fasi.

# Biosensors Laboratory

