

# CINETICA CHIMICA

Cinetica chimica : studio della velocità delle reazioni chimiche.

Considereremo la cinetica dal punto di vista fenomenologico e interpretativo



## CINETICA CHIMICA EMPIRICA



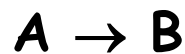
parte dall'analisi di **dati sperimentali**

Obiettivi della cinetica chimica empirica:

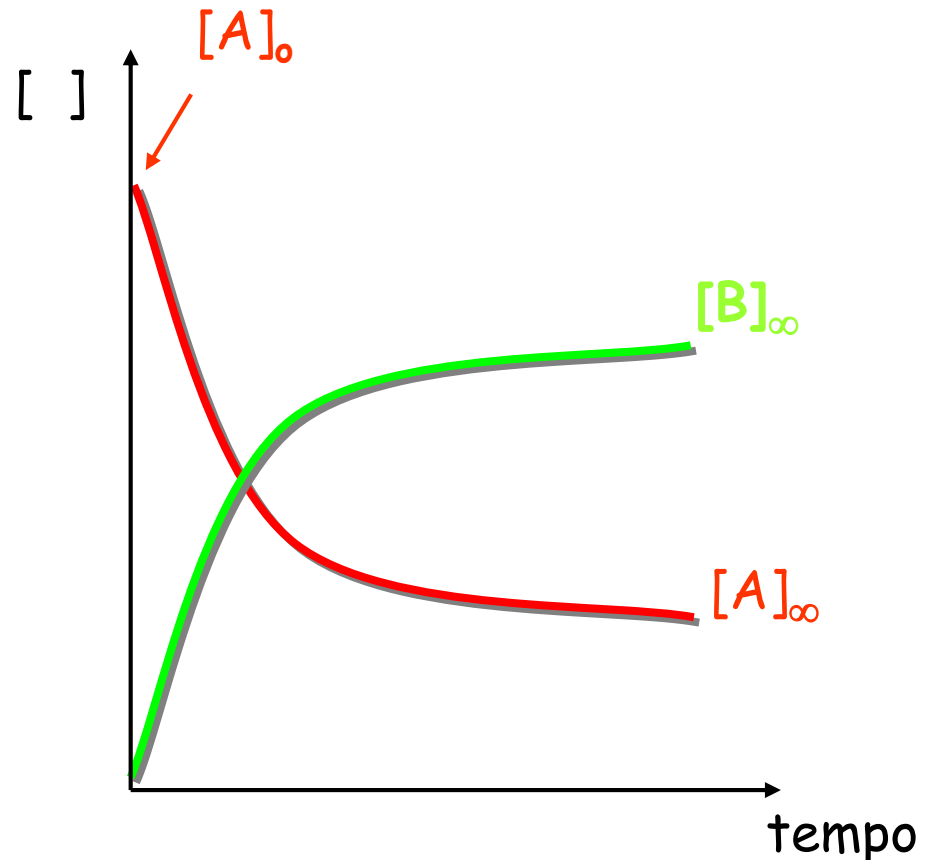
- stabilire la **velocità** di una reazione chimica
- analizzare i **fattori** che influenzano le velocità (temperatura, pressione, presenza di catalizzatore....)
- mettere a punto il **meccanismo** di reazione

# La velocità di reazione : definizione

- **Velocità di reazione** : per definirla dobbiamo **individuare una quantità che varia nel tempo** man mano che la reazione procede dai R verso i P
- Una scelta "ovvia" è la **variazione della concentrazione** di reagenti o prodotti **nel tempo**



- Il **Reagente A** si consuma e la sua concentrazione **diminuisce** nel tempo
- Il **Prodotto B** si forma e la sua concentrazione **aumenta** nel tempo



definiamo la velocità di reazione come la variazione della concentrazione nel tempo



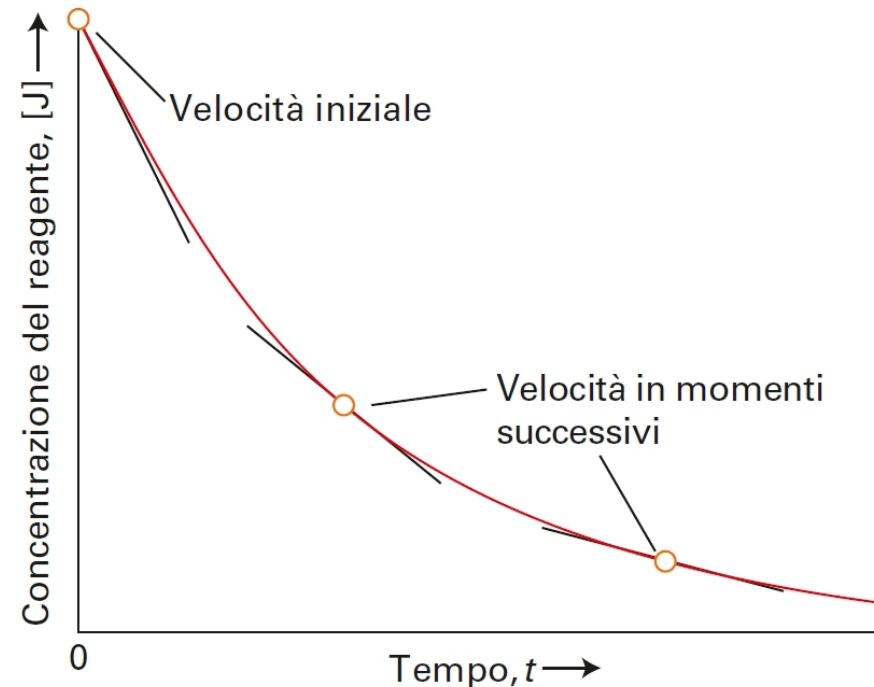
$$v = -\frac{d[A]}{dt} \quad \text{ma anche} \quad v = \frac{d[B]}{dt}$$

Sono misura della  $v$  di reazione sia la velocità di scomparsa del reagente A che la velocità di formazione del prodotto B

Dalla definizione, la  $v$  di reazione e' la pendenza della curva di [ ] vs tempo. Per un reagente J

La pendenza della curva varia  
cioè la  $v$  di una reazione *non e'*  
*costante nel tempo*

Dimensioni di  $v$  :  $\text{moli} \cdot \text{L}^{-1} \text{ sec}^{-1}$



La velocità di una reazione si determina sperimentalmente

Le variazioni di concentrazione di R e P sono collegate tra loro attraverso i coefficienti stechiometrici : **per definire v in modo generale** bisogna tenerne conto

Consideriamo allora la variabile  $\xi$  così definita:

$$d\xi = \frac{dn_i}{\pm v_i}$$

coefficiente stechiometrico del componente i :  $v_i$  **positivo per i prodotti e negativo per i reagenti**

e scriviamo una velocità come variazione di  $\xi$  nel tempo  $v' = \frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{\pm v_i} \frac{dn_i}{dt}$

Sia V, volume totale della miscela di reazione, costante durante la cinetica: si può allora scrivere (dividendo a sinistra e a destra per V):

$$\frac{v'}{V} = \frac{1}{\pm v_i} \frac{1}{V} \frac{dn_i}{dt} = v_r \longrightarrow v_r = \frac{1}{\pm v_i} \frac{d[i]}{dt}$$

**definizione generale della v di reazione**

Es. per la generica reazione :  $A + 2B \rightarrow 3P$

$$v_r = -\frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{2} \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{3} \frac{d[P]}{dt}$$

# Legge di velocità'

- Sperimentalmente si osserva che esiste una **relazione** tra la **velocità di reazione** e le **concentrazioni dei reagent** ( $R_1, R_2, \dots$ )
- In generale la **velocità di reazione** e' **proporzionale alla concentrazione di uno o più reagenti** elevata ad un certo esponente

per una generica reazione la **legge di velocità** (o **legge cinetica**) si può scrivere come

$$v = k [R_1]^m [R_2]^n \dots$$

costante di proporzionalità  
detta **costante di velocità**  
(o **costante cinetica**)

$m, n \dots$  : esponenti detti **ordini di reazione**  
rispetto ai reagenti  $R_1, R_2 \dots$  ,  
sono n. interi o frazionari non noti a priori e  
si **determinano sperimentalmente**

Per ogni reazione la **legge di velocità** si **determina sperimentalmente**  
facendo misure delle concentrazioni dei reagenti in funzione del tempo.

## Ordine di reazione

L'*esponente* al quale è elevata la concentrazione di ogni reagente che compare nella legge cinetica è detto **ordine di reazione** rispetto a quella specie

$$v = k [R_1]^m [R_2]^n$$

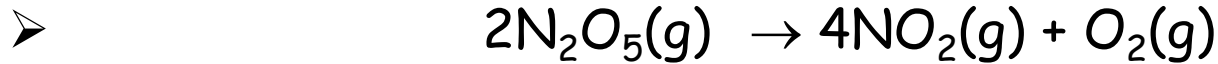
*m* ed *n* sono gli **ordini di reazione** rispetto ad  $R_1$  e a  $R_2$

L'**ordine totale** della reazione è uguale a  **$m + n$**

gli ordini di reazione possono essere numeri interi, frazionari o nulli

**Gli ordini di reazione si determinano sperimentalmente** (non sono noti a priori)

## Esempi



si trova sperimentalmente che

$$v = k [\text{N}_2\text{O}_5]$$



$$v = k [\text{NO}_2]^2$$



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

Alcune leggi di velocità hanno forma più complicata



$$v = k[\text{H}_2][\text{Br}_2]^{3/2}/([\text{Br}_2]+k'[\text{HBr}])$$

**La legge di velocità non dipende dalla stechiometria della reazione ma dai vari step elementari che costituiscono il meccanismo di reazione**

Sulla base dell'ordine di reazione si possono «classificare» le leggi cinetiche più semplici.

Per una generica reazione  $A+B \rightarrow P$  la legge cinetica può essere scritta in forma generale come :

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

con m,n ordini di reazione rispetto ai reagenti A,B e m+n ordine totale della reazione

A seconda dell'ordine totale di reazione le possibili leggi cinetiche sono:

se  $m=n=0 : m+n=0 \rightarrow v = k \rightarrow$  **cinetica di ordine zero**

se  $m=1$  e  $n=0 : m+n=1 \rightarrow v = k [A] \rightarrow$  **cinetica di primo ordine**

se  $m=1$  e  $n=1 : m+n=2 \rightarrow v = k [A] [B] \rightarrow$  **cinetica di secondo ordine**,  
primo ordine in A e primo ordine in B

se  $m=2$  e  $n=0 : m+n=2 \rightarrow v = k [A]^2 \rightarrow$  **cinetica di secondo ordine**,  
secondo ordine in A

ecc....

Esistono reazioni con leggi cinetiche senza un ordine complessivo (vedi per esempio  $H_2+Br_2 \rightarrow 2HBr$ )

**Dimensioni di k**  $\longrightarrow$   **$[k] = [\text{concentrazione}]^{1-N} / \text{sec}$**   
**con N ordine totale della reazione**

# Equazioni cinetiche differenziali

uguagliando la definizione di velocità di reazione con la legge di velocità si ottengono le **equazioni cinetiche in forma differenziale**, che nuovamente possiamo distinguere a seconda dell'ordine di reazione.

Per la generica reazione  $A+B \rightarrow P$  con  $v_r = -\frac{d[A]}{dt} = k[A]^m[B]^n$  possiamo avere:

Ordine zero  $v = -\frac{d[A]}{dt} = k$

1° Ordine  $v = -\frac{d[A]}{dt} = k[A]$

2° Ordine  $v = -\frac{d[A]}{dt} = k[A][B]$  oppure  $v = -\frac{d[A]}{dt} = k[A]^2$

3° Ordine  $v = -\frac{d[A]}{dt} = k[A]^3$  oppure.....

**Poiché l'obiettivo principale degli studi cinetici è determinare sperimentalmente la costante di velocità k è necessario considerare le corrispondenti leggi cinetiche integrate**

# Equazioni cinetiche integrate

Se si vuole ricavare una espressione analitica tra la concentrazione di un reagente  $[A]$  e il tempo bisogna integrare l'equazione cinetica differenziale.

Per le leggi cinetiche più semplici si ottengono soluzioni analitiche semplici, le equazioni cinetiche integrate.

Le equazioni cinetiche integrate sono relazioni analitiche semplici tra la concentrazione di un reagente e il tempo.

Molte reazioni chimiche seguono una legge cinetica integrata

Le equazioni cinetiche integrate sono utili per ottenere sperimentalmente informazioni su :

- costante di velocità
- ordine di reazione

## Legge cinetica del Primo Ordine

Se una generica reazione  $A+B \rightarrow P$  segue una legge cinetica del primo ordine nel reagente A

$$v = k[A]$$

la corrispondente equazione cinetica differenziale è:

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

Per integrare l'equazione:

- separiamo le variabili

$$-\frac{d[A]}{[A]} = kdt$$

- integriamo tra il tempo  $t=0$  cui corrisponde  $[A]=[A]_0$   
e il tempo  $t$  cui corrisponde la concentrazione  $[A]$

$$\int_{[A]_0}^{[A]} -\frac{d[A]}{[A]} = \int_0^t kdt$$

L'equazione cinetica integrata è pertanto

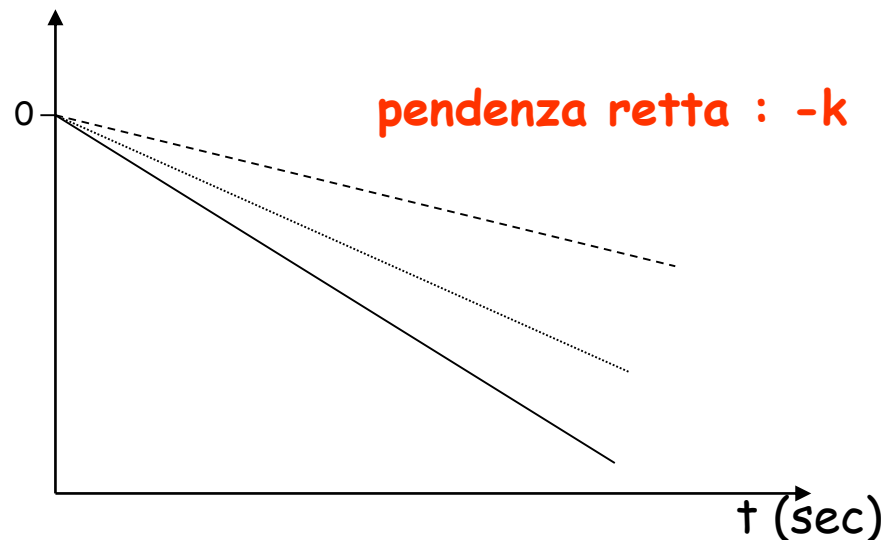
$$\ln \frac{[A]}{[A]_0} = -kt$$

che si può scrivere in forma esponenziale come  $[A] = [A]_0 e^{-kt}$

## Graficamente per una cinetica del I ordine

$$\ln \frac{[A]}{[A]_0} = -kt \longrightarrow$$

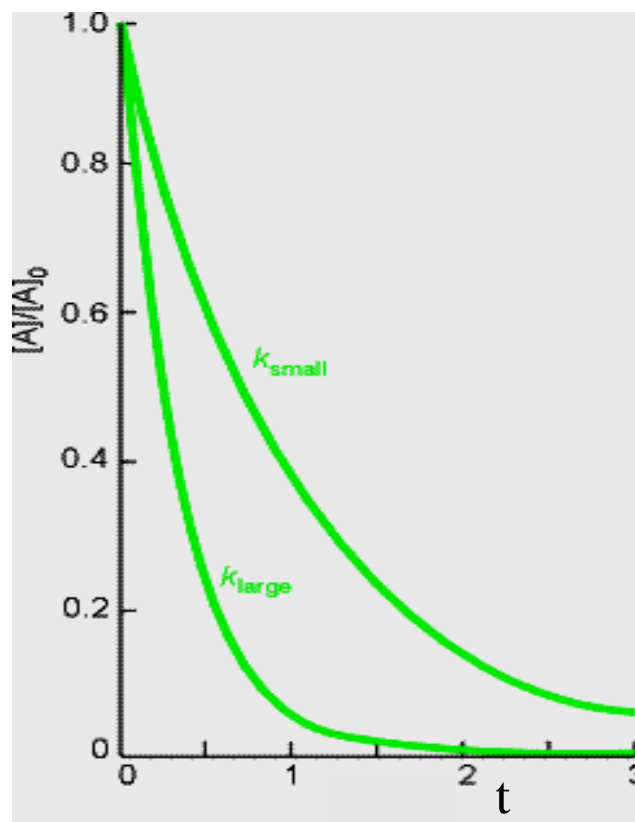
diagrammando  $\ln [A]/[A]_0$  vs  $t$  si ottiene una retta di pendenza  $-k$   
Più  $k$  della reazione è grande più la retta è pendente



Considerando l'espressione nella forma esponenziale

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

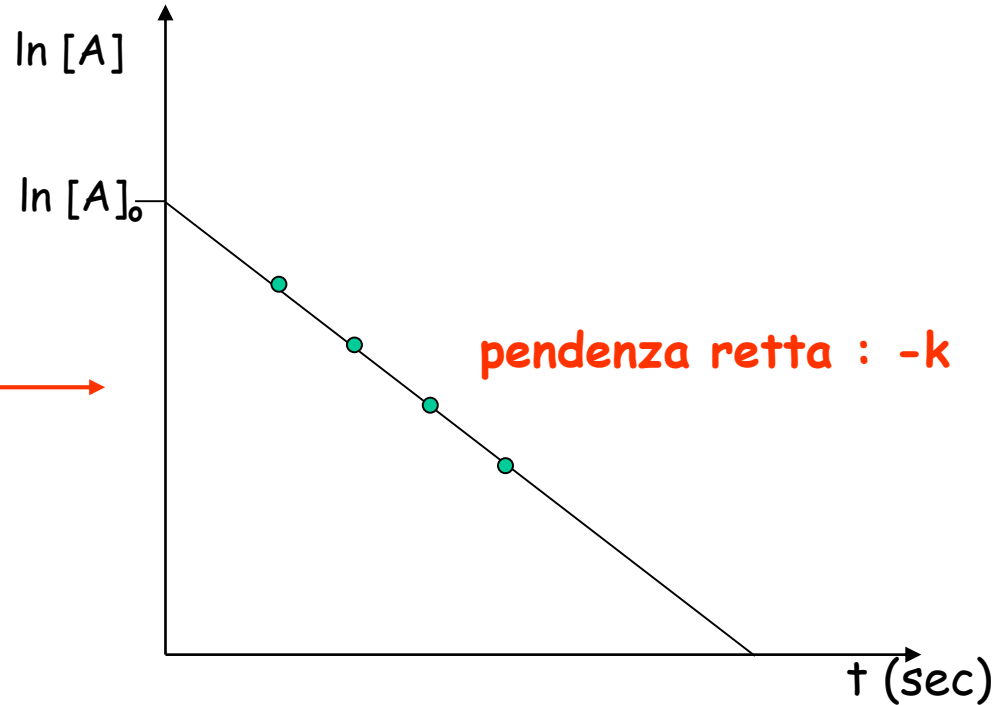
diagrammando  $[A]/[A]_0$  vs  $t$  si ottiene un decadimento esponenziale del reagente A



Per ricavare dai dati sperimentali il valore della costante di velocità è comodo utilizzare la seguente forma integrata della legge cinetica di I ordine:

$$\ln[A] - \ln[A]_0 = -kt$$

Misurando a vari intervalli di tempo la concentrazione di A e riportando  $\ln[A]$  vs  $t$ , se la cinetica è del primo ordine si deve ottenere una retta



Per cinetiche di I ordine  
 $[k] = \text{sec}^{-1}$

Es. : decomposizione dell'azometano ( $T=600 \text{ K}$ )



$$v = k[\text{CH}_3\text{N}_2\text{CH}_3]$$

Da misure sperimentali si verifica che è una reazione del I ordine e si ricava che  $k=3.6 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$

# Tempo di Dimezzamento

Un'indicazione utile sulla v di una reazione è il **tempo di dimezzamento** di un reagente.

Il Tempo di Dimezzamento  $t_{1/2}$  di un reagente è definito come il **tempo necessario per dimezzare la sua concentrazione iniziale**  
 $[A]_0 \rightarrow [A]_0/2$

## Tempo di dimezzamento per reazioni del I ordine

$$\ln \frac{[A]}{[A]_0} = -kt \quad \longrightarrow \quad \ln \frac{[A]_0/2}{[A]_0} = -kt_{1/2}$$

$$\downarrow$$
$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0.693}{k}$$

**Per una reazione del I ordine  $t_{1/2}$  è indipendente dalla concentrazione iniziale**

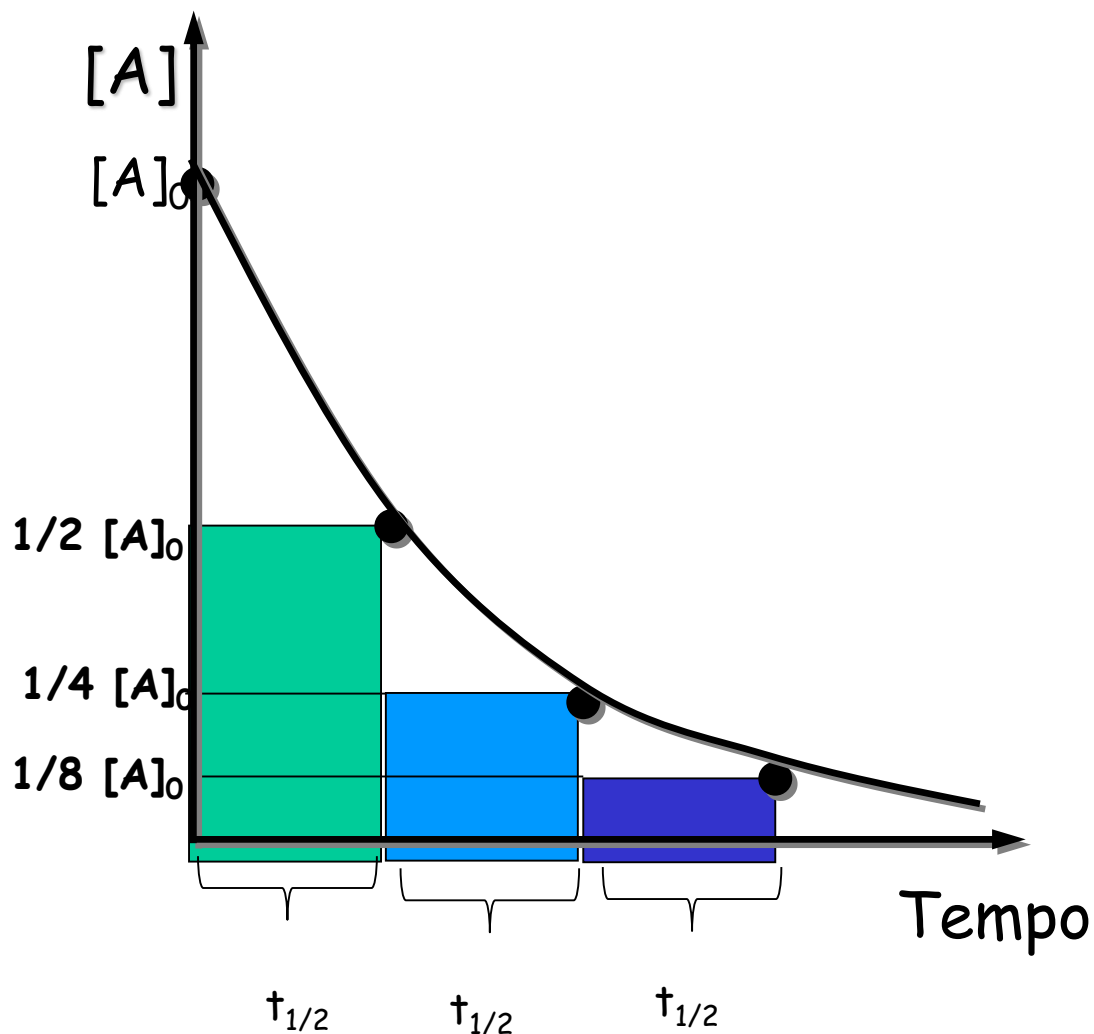
## Tempo di dimezzamento per reazioni del I ordine

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0.693}{k}$$

Per una reazione del I ordine

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

la concentrazione del reagente decade a metà del suo valore dopo ogni periodo di durata  $t_{1/2}$



# Legge cinetica del Secondo Ordine

Distinguiamo due casi : legge cinetica del II ordine a un componente e legge cinetica del II ordine a due componenti

- a un componente (2° ordine totale, 2° ordine in A)

Se una generica reazione  $A+B \rightarrow P$  segue una legge cinetica del secondo ordine nel reagente A

$$v = k[A]^2$$

La corrispondente equazione cinetica differenziale è :

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

Per integrare l'equazione:

- separiamo le variabili

$$-\frac{d[A]}{[A]^2} = kdt$$

- integriamo tra il tempo  $t=0$  cui corrisponde  $[A]=[A]_0$  e il tempo  $t$  cui corrisponde la concentrazione  $[A]$

$$\int_{[A]_0}^{[A]} -\frac{d[A]}{[A]^2} = \int_0^t kdt$$

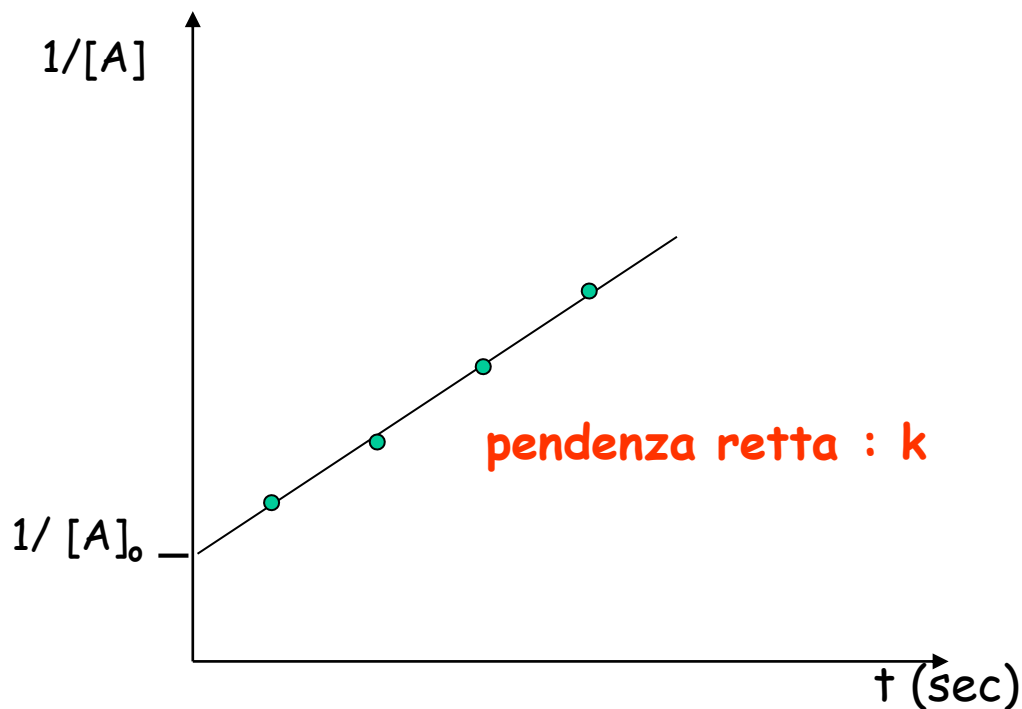
L'equazione cinetica integrata è pertanto

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

Graficamente per una cinetica del II ordine in un reagente A con equazione cinetica integrata

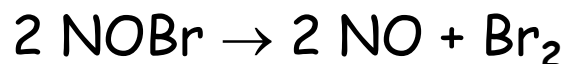
$$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + kt$$

diagrammando  $1/[A]$  vs  $t$  si ottiene una retta di pendenza  $k$



Per cinetiche di II ordine  
 $[k] = \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$


Es. :



$$k = 0.80 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$$

## Tempo di dimezzamento per una cinetica del II ordine a un componente

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

$t_{1/2}$  si trova ponendo  $[A] = 1/2 [A]_0$    $t_{1/2} = \frac{1}{[A]_0 k}$

Per reazioni di secondo ordine  $t_{1/2}$  dipende da  $[A]_0$ .

### Ogni dimezzamento richiede tempi diversi

Più piccola è  $[A]_0$  più grande è  $t_{1/2}$  : specie che si consumano con questa cinetica possono perdurare a basse concentrazioni anche per periodi di tempo molto lunghi

## - legge cinetica di 2 ordine a due componenti

Se una generica reazione  $A+B \rightarrow P$  segue una legge cinetica del secondo ordine totale, 1° ordine in A e 1° ordine in B, la legge di velocità è

$$v = k[A][B]$$

La corrispondente equazione cinetica differenziale è :

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

Per poter integrare l'equazione è necessario conoscere come [B] è correlata a [A] e che dipende dalla stechiometria della reazione. Si ottengono equazioni integrate più complicate.



Nei casi più semplici di reazioni del tipo  $A+B \rightarrow P$  si può procedere sperimentalmente in modo da semplificare il problema

1. Per una reazione  $A+B \rightarrow P$   
si può operare ponendo

$$[A]_0 = [B]_0$$

allora  $[A]=[B]$  in ogni istante  $t$  e la legge di velocità è riconducibile a quella del II ordine ad un componente

$$v = k[A]^2$$

## 2. Tecnica dell'isolamento

Un altro modo per risolvere il caso di una cinetica di 2° ordine, 1° ordine in ciascuno dei reagenti, è quello di procedere sperimentalmente in modo da lavorare con un forte eccesso di uno dei due componenti.

La legge cinetica sia

$$v = k[A][B]$$

e si voglia determinare  $k$

$$v = k[A][B]$$

Se, ad esempio, si lavora in forte eccesso di reagente B  
 $[B] \gg [A]$

allora la conc. di B si può considerare **costante** nel tempo

$$\longrightarrow [B] \approx [B]_0$$

Allora

$$v = k[A][B] = k_{oss}[A]$$

con  $k_{oss} = k [B]_0$ , **cost. di velocità**  
**"apparente"**

**Legge di pseudo 1° ordine**

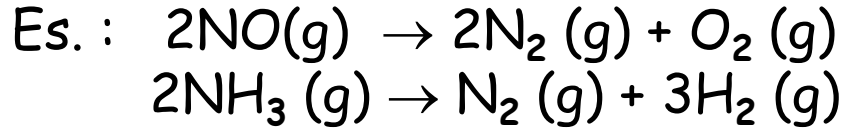
$$\ln \frac{[A]}{[A]_0} = -k_{oss}t$$

Si ricava  $k_{oss}$  come pendenza della retta della cinetica di pseudo primo ordine e da questa la  $k$  della reazione considerata :  $k = \frac{k_{oss}}{[B]_0}$

## Reazioni di ordine zero

Poco comuni.

Generalmente sono reazioni in fase gassosa (catalisi in fase eterogenea)



Per le reazioni di ordine zero la velocità è indipendente dalla conc. dei reagenti., cioè la legge di velocità è :  $v = k$

L'equazione cinetica differenziale è  $v = -\frac{d[A]}{dt} = k$

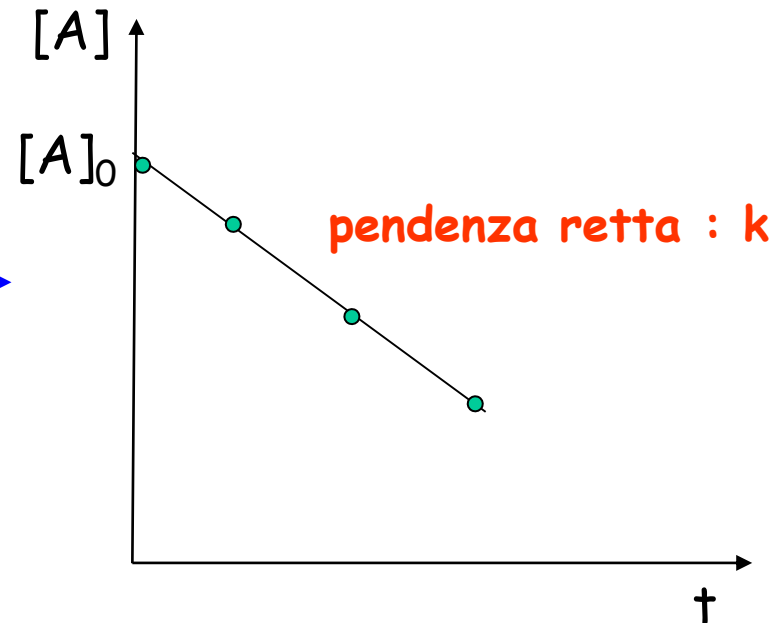
Integrando  $\int_{[A]_0}^{[A]} -d[A] = \int_0^t k dt$

si ottiene  $[A] - [A]_0 = -kt$

$$[A] = [A]_0 - kt \quad \longrightarrow$$

Tempo di dimezzamento

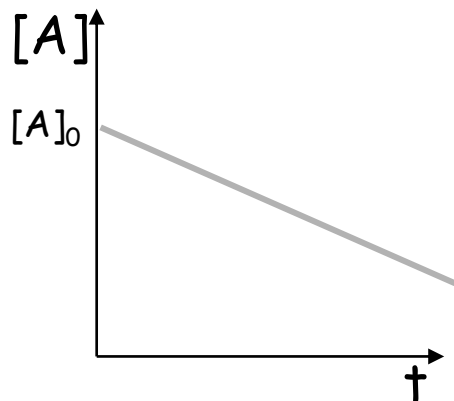
$$t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2k}$$



Ordine zero

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

$$[A] = [A]_0 - kt$$

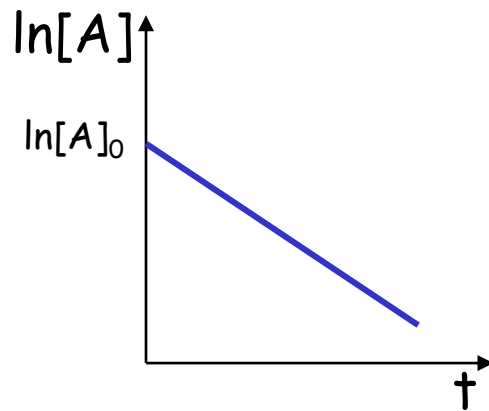


$$t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2k}$$

Primo ordine

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

$$\ln[A] = \ln[A]_0 - kt$$

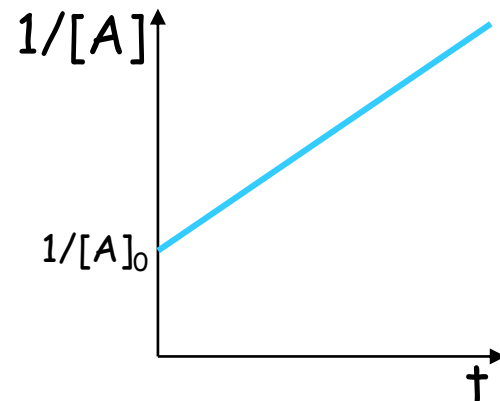


$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0.693}{k}$$

Secondo ordine a un componente

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

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



$$t_{1/2} = \frac{1}{[A]_0 k}$$

**N.B. un modo per dedurre l'espressione della legge di velocità dai dati sperimentali è riportarli in grafico secondo le espressioni delle leggi cinetiche integrate**

Le equazioni cinetiche integrate viste hanno 3 variabili:

$[A]_t$ ,  $t$  e  $k$ .  $[A]_0$  di solito è nota.

Se si conosce l'ordine della reazione, le relazioni possono essere sfruttate per :

- Nota  $k$ , calcolare la concentrazione di  $A$  al tempo  $t$ ,  $[A]_t$
- Nota  $k$ , calcolare  $t$  al quale la concentrazione di  $A$  è  $[A]_t$
- Nota  $[A]_t$  al tempo  $t$ , calcolare  $k$

Es.

La reazione di decomposizione  $N_2O_5 \rightarrow 2NO_2 + \frac{1}{2} O_2$  è una reazione di primo ordine con  $k = 4.8 \cdot 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$ . Se  $[N_2O_5]_0$  è  $1.65 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$ , qual è la concentrazione di  $N_2O_5$  dopo 825 sec?

Essendo  $\ln[A] = \ln[A]_0 - kt$  si trova  $[N_2O_5] = 0.0111 \text{ mol/L}$

Vedi altri esempi negli appunti presi a lezione....

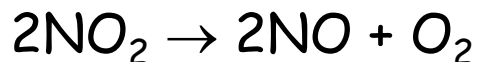
Testo di altri esercizi svolti in classe

1. La reazione di decomposizione di HI



è del II ordine in HI. Calcolare la costante di velocità sapendo che la concentrazione iniziale di HI è 0.50 M e che dopo 1h 30min la concentrazione di HI è 0.033 M. Calcolare il tempo di dimezzamento.

2. La costante cinetica per la reazione del II ordine ad un componente

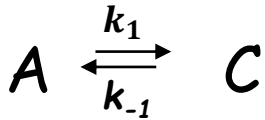


è  $0.54 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$  a  $T=300^\circ\text{C}$ . In quanti secondi la concentrazione di  $\text{NO}_2$  diminuisce da 0.62 mol/L a 0.28 mol/L?

# Equilibrio e velocità

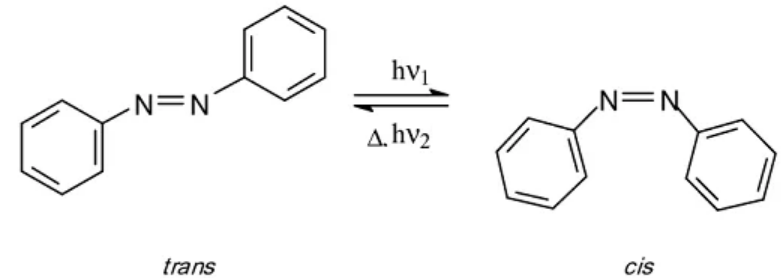
Molte reazioni sono reversibili (sino ad un certo grado) e per questo tipo di reazioni, **per valutare come variano le concentrazioni nel tempo**, bisogna considerare **sia la velocità della reazione diretta che quella della reazione inversa**.

Vediamo il caso di una reazione reversibile del I ordine di forma molto semplice:



$k_1$  : cost.di vel. della reazione diretta  
 $k_{-1}$  : cost.di vel. della reazione inversa

Esempio: reazione di isomerizzazione cis/trans di azobenzene



scriviamo la **variazione netta** della concentrazione di A nel tempo :

$$v_{\text{reaz.diretta}} = -\frac{d[A]}{dt} = k_1[A]$$

(Velocità di scomparsa di A)

$$v_{\text{reaz.inversa}} = \frac{d[A]}{dt} = k_{-1}[C]$$

(Velocità di formazione di A)

$$v_{\text{variaz.netta di A}} = \frac{d[A]}{dt} = -k_1[A] + k_{-1}[C]$$

$$v_{\text{variaz.netta di A}} = \frac{d[A]}{dt} = -k_1[A] + k_{-1}[C]$$

Quando la reazione raggiunge l'equilibrio, le conc. di A e C sono le conc. di equilibrio  $[A]_{eq}$  e  $[C]_{eq}$  e non esiste più una variazione netta della loro concentrazione nel tempo per cui  $\frac{d[A]_{eq}}{dt} = 0$

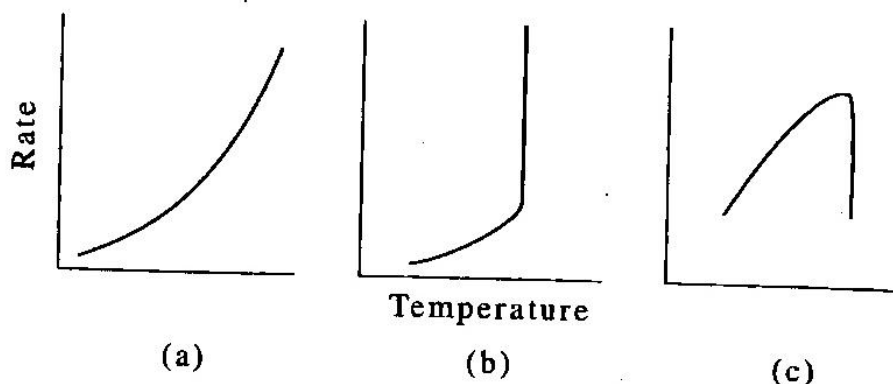
quindi  $k_1[A]_{eq} = k_{-1}[C]_{eq}$

$$\frac{[C]_{eq}}{[A]_{eq}} = K_{eq} = \frac{k_1}{k_{-1}} \quad \longrightarrow \quad K_{eq} = \frac{k_1}{k_{-1}}$$

**Importante relazione tra la  $K_{eq}$ , grandezza TD, e parametri di tipo cinetico (rapporto tra le cost. di velocità della reazione diretta e di quella inversa)**

Osserviamo che maggiore è la costante cinetica della reazione diretta rispetto a quella inversa, più l'equilibrio favorisce la formazione dei prodotti

# Dipendenza della velocità di reazione dalla Temperatura



**FIGURE 26.7**

Some examples of the temperature dependence of reaction rates. (a) The most commonly occurring type, where the rate increases essentially exponentially with the reciprocal of the temperature. (b) A reaction that becomes explosive at some threshold temperature. (c) An enzyme-controlled reaction, where the enzyme becomes deactivated at higher temperatures.

Per la maggior parte delle reazioni chimiche la velocità aumenta con T (pannello a).

Sperimentalmente si è osservato che per molte reazioni esiste una relazione tra la costante di velocità e la temperatura a cui essa avviene.

L'equazione empirica che lega la  $k$  di velocità alla Temperatura è nota come equazione di Arrhenius (dal nome del suo scopritore)

**L' Equazione di Arrhenius** (in forma esponenziale) viene espressa attraverso l'introduzione di due parametri (A ed  $E_a$ ) :

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}$$

$E_a$  e A sono detti anche **Parametri di Arrhenius**

\*  **$E_a$  , energia di attivazione** , rappresenta la quantità minima di energia che i reagenti devono possedere per dare origine ai prodotti (quindi l'energia necessaria perché la reazione avvenga)

\* **A , fattore di frequenza** , rappresenta la frequenza degli urti molecolari a prescindere dalla loro energia; ha le stesse unità di misura di k; non dipende da T

L'equazione di Arrhenius poggia su un modello secondo il quale per dare origine ad una reazione chimica le molecole dei reagenti **devono urtarsi (1)** lungo una direzione opportuna e **con sufficiente energia (2)**

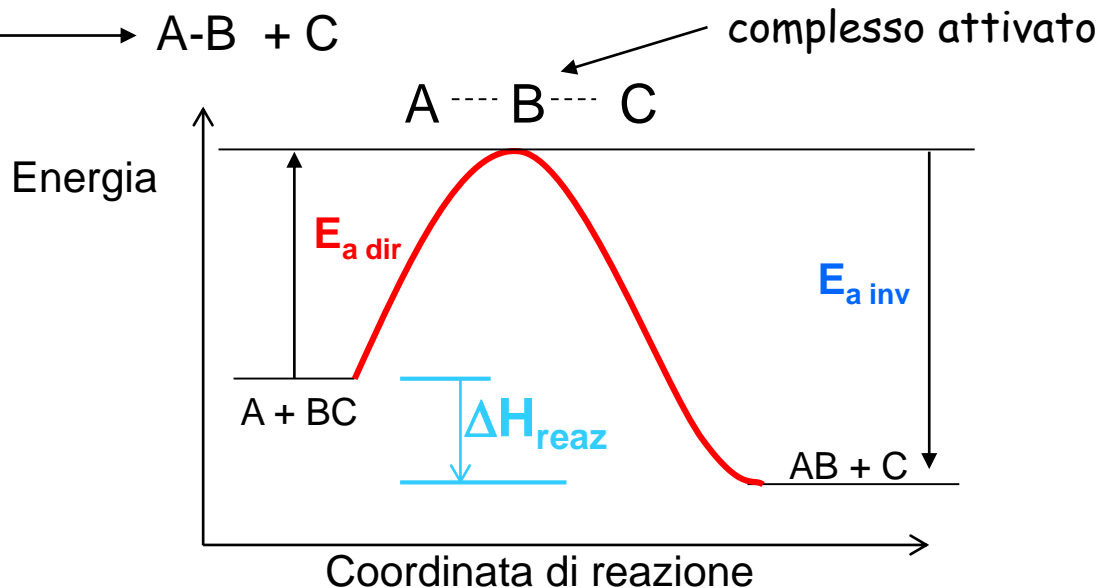
**1)** In seguito all'urto tra due molecole di reagente si verificano grossi cambiamenti strutturali (legami si rompono e altri si formano: variazioni di distanze interatomiche, deformazioni degli angoli di legame ) con riordino degli atomi dei R che condurrà ai P.

2) Queste variazioni strutturali comportano **variazioni di energia** (energia potenziale del sistema).

L'energia molecolare varia nel corso di una reazione chimica secondo un **profilo energetico** (profilo di reazione) del tipo illustrato nella figura ;

il **profilo di reazione** descrive come varia l'energia del sistema che si «muove» da reagenti a prodotti secondo la cosiddetta **coordinata di reazione**

(**coordinata di reazione** : concetto di tipo geometrico che esprime i cambiamenti delle distanze interatomiche e angoli di legame che portano dai R ai P)



I reagenti , in seguito agli urti efficaci, acquistano un'energia sufficiente a **superare la barriera di energia ( $E_a$ )** : la reazione può procedere per dare i prodotti

Consideriamo di nuovo l'equazione di Arrhenius  $k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}$

**A**, **fattore di frequenza**, rappresenta la frequenza degli urti tra i reagenti a prescindere dalla loro energia; **E<sub>a</sub>** è la **quantità minima di energia** che i reagenti devono possedere per dare origine ai prodotti;

$e^{-\frac{E_a}{RT}}$  è la frazione di molecole con energia almeno pari a E<sub>a</sub>

quindi  $Ae^{-\frac{E_a}{RT}}$  rappresenta la **frazione di urti efficaci** (urti che hanno energia sufficiente per dare corso alla reazione)

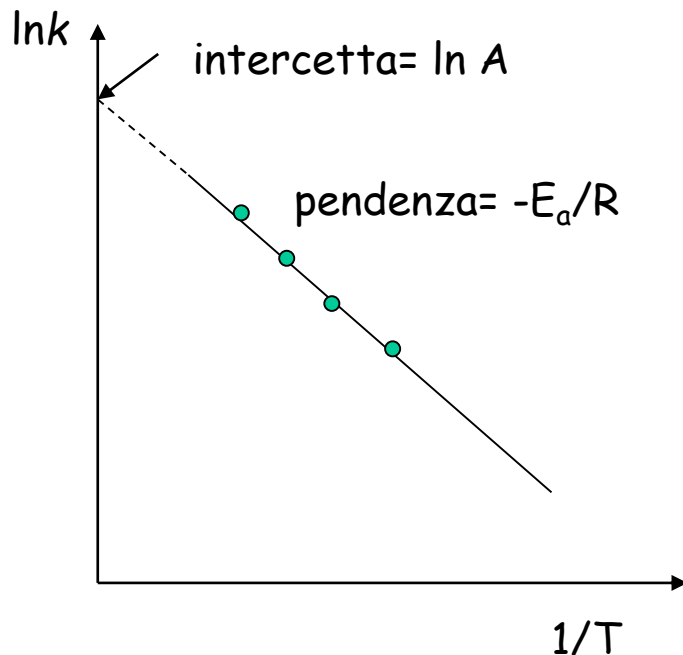
I parametri di Arrhenius si possono ricavare sperimentalmente.

Conviene scrivere l'equazione **di Arrhenius** in forma lineare come:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

riportando in un diagramma il  $\ln k$  (avendo determinato sperimentalmente la  $k$  di velocità di una reazione a varie  $T$ ) in funzione di  $1/T$  si ottiene una retta con pendenza (negativa) caratteristica della reazione considerata che fornisce i parametri di Arrhenius



$\ln A$  corrisponde all'intercetta a  $1/T=0$ .  
Le dimensioni di  $A$  sono quelle della  $k$

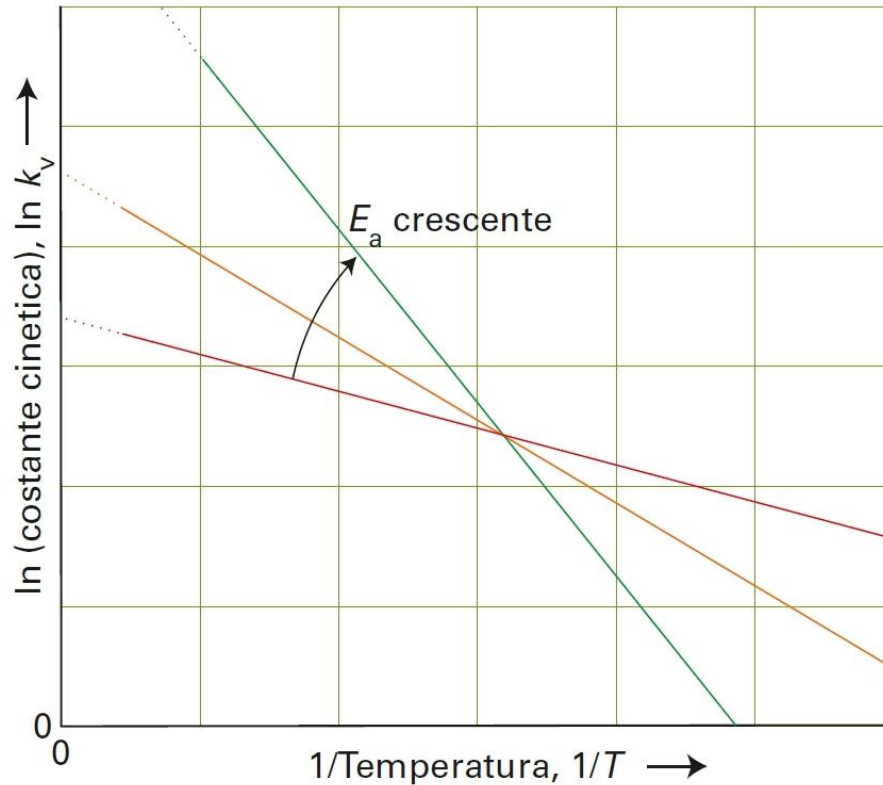
$E_a$  si ottiene dal **coefficiente angolare** della retta sperimentale

$E_a$  è espressa in unità di energia (kJ/mol)

I parametri di Arrhenius sono caratteristici della reazione considerata

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

Più  $E_a$  è grande più marcata è la dipendenza di  $k$  da  $T$ : **un valore alto di  $E_a$  (grande pendenza della retta) significa che  $k$  è fortemente influenzata da  $T$**



# valori dei parametri di Arrhenius per alcune reazioni

**Tabella 6D.1**  
Parametri di Arrhenius

Reazioni del primo ordine	$A/s^{-1}$	$E_a/kJ\ mol^{-1}$
Ciclopropene $\rightarrow$ propano	$1,58 \times 10^5$	272
$CH_3NC \rightarrow CH_3CN$	$3,98 \times 10^2$	160
<i>cis</i> -CHD=CHD $\rightarrow$ <i>trans</i> -CHD=CHD	$3,16 \times 10^2$	256
Ciclobutano $\rightarrow$ 2 $C_2H_4$	$3,98 \times 10^5$	261
$2\ N_2O_5 \rightarrow 4\ NO_2 + O_2$	$4,94 \times 10^3$	103
$N_2O \rightarrow N_2 + O$	$7,94 \times 10^{11}$	250
Reazioni del secondo ordine, fase gassosa	$A/(dm^3\ mol^{-1}\ s^{-1})$	$E_a/(kJ\ mol^{-1})$
$O + N_2 \rightarrow NO + N$	$1 \times 10^{13}$	315
$OH + H_2 \rightarrow H_2O + H$	$8 \times 10^{10}$	42
$Cl + H_2 \rightarrow HCl + H$	$8 \times 10^{10}$	23
$CH_3 + CH_3 \rightarrow C_2H_6$	$2 \times 10^{10}$	0
$NO + Cl_2 \rightarrow NOCl + Cl$	$4 \times 10^9$	85
Reazioni del secondo ordine, soluzione	$A/(dm^3\ mol^{-1}\ s^{-1})$	$E_a/(kJ\ mol^{-1})$
$NaC_2H_5O + CH_3I$ in etanolo	$2,42 \times 10^{11}$	81,6
$C_2H_5Br + OH^-$ in acqua	$4,30 \times 10^{11}$	89,5
$CH_3I + S_2O_3^{2-}$ in acqua	$2,19 \times 10^{12}$	78,7
Saccarosio + $H_2O$ in acqua acidificata	$1,50 \times 10^5$	1079

# Analisi dei dati cinetici e meccanismi di reazione

Il meccanismo di una reazione è rappresentato da una successione di stadi detti **step (reazioni) elementari**, ciascuno delle quali vede la partecipazione di un numero piccolo di molecole/ioni

Ad es la reazione  $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{HCl}$

avviene attraverso 4 step elementari:

- $\text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{Cl}$
- $\text{Cl} + \text{H}_2 \rightarrow \text{HCl} + \text{H}$
- $\text{H} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{HCl} + \text{Cl}$
- $2\text{Cl} \rightarrow \text{Cl}_2$

La sequenza di questi step elementari rappresenta il meccanismo della reazione

Quando si parla di meccanismo di reazione si fa riferimento alla **molecolarità degli step elementari**.

La molecolarità è il numero di molecole coinvolte (che entrano in collisione) in uno step elementare.

Le principali caratteristiche degli **step elementari** delle reazioni chimiche sono:

1. Gli step elementari di reazione possono coinvolgere una singola molecola oppure collisioni reattive tra due (al massimo, tre) molecole.



una sola molecola si frammenta o i suoi atomi si riordinano



due molecole (o atomi) si urtano e reagiscono

2. La legge di velocità di uno step elementare può essere scritta sulla base della sua equazione chimica



$$v = k[\text{A}]$$



$$v = k[\text{A}][\text{B}]$$

3. La somma di tutti gli step elementari rappresenta la reazione globale

La cinetica osservabile macroscopicamente (dipendenza delle concentrazioni dal tempo) è **l'esito di un insieme di processi elementari** descritti dal meccanismo di reazione

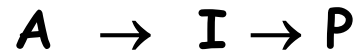
Il meccanismo di reazione è dedotto da un insieme di osservazioni sperimentali sia di tipo cinetico che di tipo termodinamico.

Consideriamo ora un esempio di reazione «complessa» e come si può trattare dal punto di vista cinetico (ricorrendo anche a delle approssimazioni): **reazioni elementari consecutive che procedono attraverso la formazione di un intermedio**

## Reazioni elementari consecutive

Reazioni che avvengono in più stadi e procedono con la formazione di un **intermedio (I)**.

Consideriamo il caso più semplice (reazioni unimolecolari consecutive):



Equazioni cinetiche per questo tipo di reazione:

$$v_{\text{reazione}} = \frac{d[P]}{dt} = k_2[I] \quad \leftarrow \text{equazione da risolvere, espressa come velocità di formazione del prodotto}$$

$$v_{\text{variaz.di.I}} \frac{d[I]}{dt} = k_1[A] - k_2[I]$$

$$v_{\text{scomp.A}} \frac{d[A]}{dt} = -k_1[A]$$

la soluzione di queste equazioni porta ad espressioni molto complicate : è opportuno semplificare

Soluzione della equazione per la scomparsa di A :  $[A] = [A]_0 e^{-k_1 t}$

Introduciamo nella seconda equazione e otteniamo:

$$\frac{d[I]}{dt} = k_1 [A]_0 e^{-k_1 t} - k_2 [I]$$

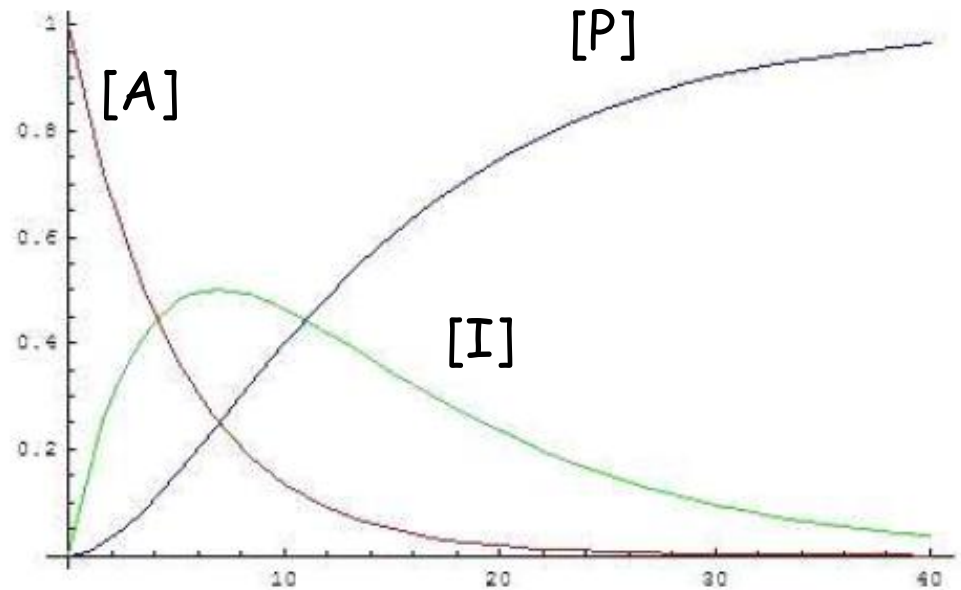
L'equazione si può integrare e si ottiene

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

L'espressione per [P] si ricava considerando che in ogni momento

$$[P] = [A]_0 - [A] - [I]$$

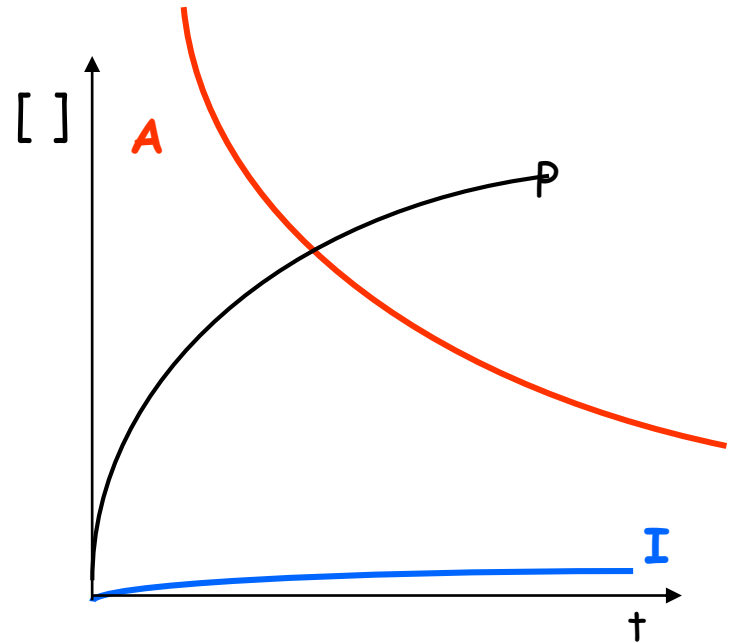
$$[P] = \left\{ 1 + \frac{k_1 e^{-k_2 t} - k_2 e^{-k_1 t}}{k_2 - k_1} \right\} [A]_0$$



Un'approssimazione utile per risolvere il problema cinetico di reazioni con presenza di un intermedio è **l'Approssimazione della Stato Stazionario (ASS)**

ASS assume che, dopo un breve tempo di «induzione» durante il quale la concentrazione dell'intermedio cresce ( $> 0$ ), la velocità con cui cambia la concentrazione di I sia trascurabile

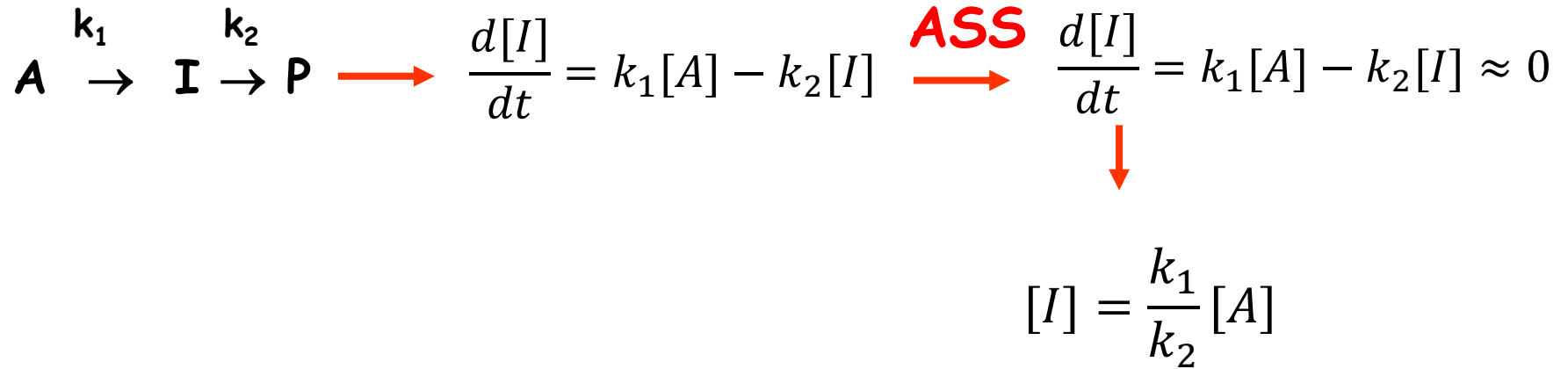
$$\frac{d[I]}{dt} \cong 0$$



la concentrazione dell'intermedio si può considerare piccola e sostanzialmente costante nel tempo durante tutta la reazione

## Approssimazione dello Stato Stazionario (ASS)

Questa approssimazione semplifica la discussione degli schemi cinetici.  
Nel caso della reazione



La ASS è applicabile se la concentrazione dell'intermedio è piccola e praticamente costante nel tempo

Per questo schema di reazione deve quindi essere che:  $k_2 \gg k_1$  cioè la specie I (intermedio) si forma lentamente e reagisce velocemente

Quindi la velocità della reazione consecutiva



diventa

$$v_{\text{reazione}} = \frac{d[P]}{dt} = k_2[I] = k_2 \frac{k_1}{k_2} [A] = k_1[A]$$

↑  
ASS

Quindi il prodotto si forma con una cinetica del I ordine nel reagente A e costante cinetica  $k_1$ , cioè la più piccola delle costanti cinetiche

Lo stadio  $A \rightarrow I$  (stadio lento) è detto **stadio cineticamente determinante della reazione**

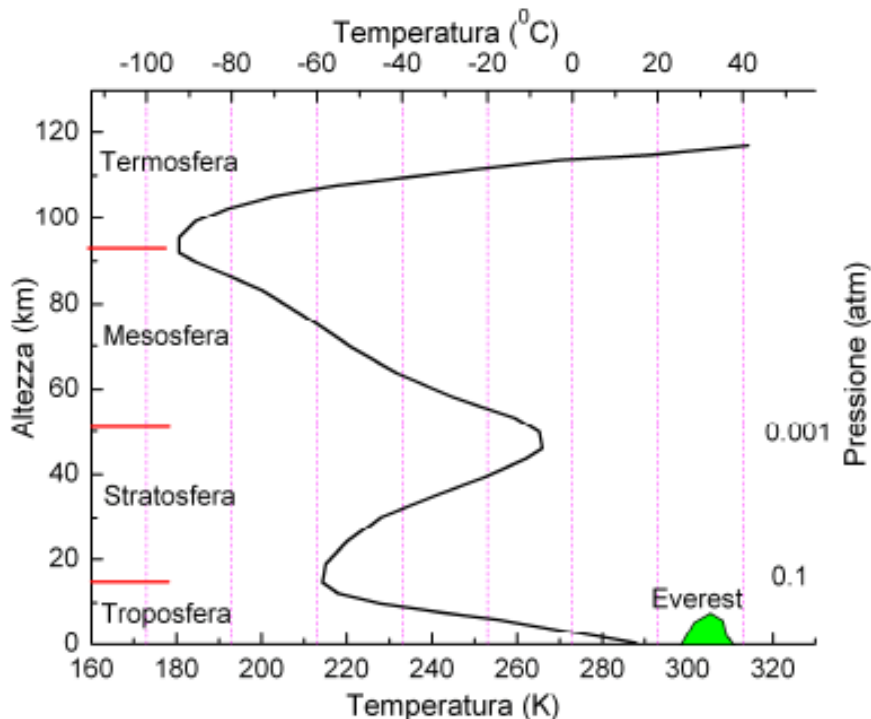
In generale : lo stadio cineticamente determinante è quello più lento del meccanismo e controlla la velocità complessiva della reazione

l'ASS si può applicare tutte le volte che in reazioni consecutive sono presenti **intermedi a scarsa stabilità**

# Applicazione della ASS alla cinetica di creazione/distruzione dell'ozono

Il grafico riporta le regioni in cui è convenzionalmente suddivisa l'atmosfera a seconda dell'altezza dalla superficie terrestre.

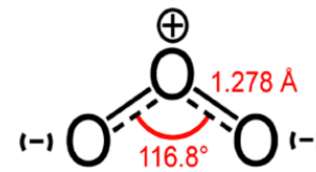
La Temperatura cambia drasticamente con la distanza dalla superficie terrestre. La variazione di T con l'altezza porta alla suddivisione dell'atmosfera in layers cui corrispondono processi chimici e cinetici diversi



- il layer più basso (fino a circa 15 km) è detto TROPOSFERA. La T della troposfera dipende essenzialmente dal calore che viene trasferito dalla superficie terrestre e quindi diminuisce significativamente all'aumentare dell'altezza (fino a circa  $-60^{\circ}\text{C}$  a circa 15 km)
- il layer tra 15 e 50 km è chiamato **STROTASFERA**: la temperatura comincia a risalire per effetto dell'assorbimento di radiazione e T aumenta con l'altitudine (si raggiungono i 271 K ( $-2^{\circ}\text{C}$ ) a circa 50 km).
- ad altezze più elevate, nel layer chiamato MESOSFERA, si ha ancora una diminuzione di T fino a un minimo intorno ai 90 km; successivamente T aumenta nella termosfera.

**Il processo naturale di creazione/distruzione di  $\text{O}_3$  avviene nella stratosfera**

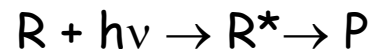
L'ozono è una forma allotropica dell'ossigeno avente formula molecolare  $O_3$ . L'ozono è un gas tossico quindi se presente in troposfera in concentrazione troppo elevata ha effetti negativi sulla salute



La distribuzione di  $O_3$  nell'atmosfera non è omogenea con l'altezza, esso si trova più fortemente concentrato nella **stratosfera**, con **un massimo attorno ai 20 km**. La chimica della stratosfera è governata da reazioni chimiche che coinvolgono  $O_3$  e sono alla base del processo naturale di creazione /distruzione di  $O_3$ .

**Sono reazioni di tipo fotochimico**, cioè basate sull'assorbimento di radiazione UV (in particolare UV-B).

In una reazione fotochimica la radiazione agisce come un «reagente»: essa viene assorbita da una specie molecolare (R) che acquista così energia (molecola eccitata  $R^*$ ) e può quindi dare origine ad una reazione chimica

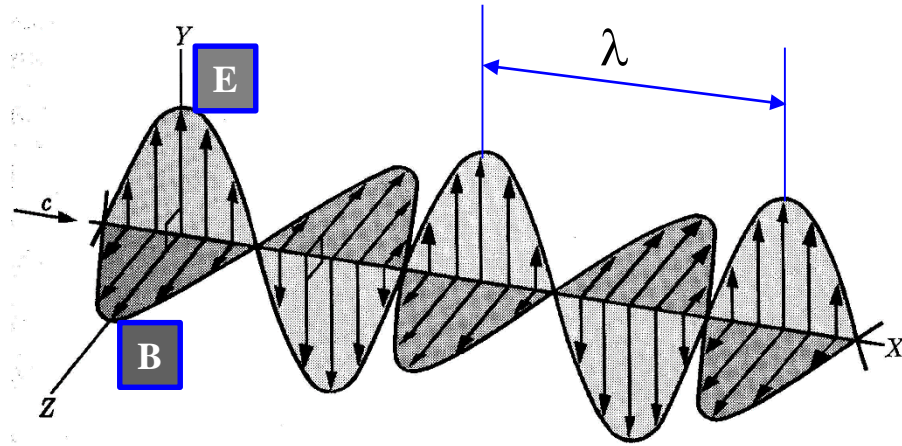


$h\nu$  = en. del fotone : deve essere quella necessaria perché  $R^*$  raggiunga uno stato eccitato dissociativo (ad alta energia) da cui avviene la reazione di (foto)dissociazione

P ha un'alta energia ed è in genere molto reattivo (radicale...)

## Radiazione elettromagnetica (breve richiamo):

♦ è un' onda che si muove alla velocità della luce  $c$  ( $c$  nel vuoto =  $2.998 \times 10^8$  m/s)



$\lambda$  lunghezza d'onda

$$\lambda = Tc$$

$T$  periodo

Tempo tra due max (min)

$\nu$  frequenza

$$\nu = \frac{1}{T}$$

♦ la radiazione elettromagnetica viene anche intesa come costituita da particelle discrete chiamate *fotoni*; ogni fotone trasporta un' energia pari a

$$E = h\nu$$

$h$  costante di Planck ( $h = 6.626 \times 10^{-34}$  Js)  
e  $\nu$  frequenza del campo elettrico associato alla radiazione.

Poiché  $\lambda = \frac{c}{\nu}$ , l'energia di un fotone rispetto alla lunghezza d'onda è:

$$E = \frac{hc}{\lambda}$$

Le relazioni mostrano come energie elevate dei fotoni siano associate a alte frequenze e a basse lunghezze d'onda.

## Intervalli di lunghezza d'onda usati per classificare la radiazione elettromagnetica.

		Lunghezza d'onda (nm)
raggi X		< 50
Ultra Violetto (UV)		50 - 200
	UV - C	200 - 280
	UV - B	280 - 320
	UV - A	320 - 400
Visibile		400 - 750
Infrarosso (IR)		750 - 4000
	termico	4000 - 100'000

Le radiazioni pericolose per gli organismi viventi sono quelle con  $\lambda < 400$  nm, cioè radiazioni **UV-B** ( $320 < \lambda < 280$  nm), **UV-C** ( $280 < \lambda < 200$  nm) ed i raggi X.

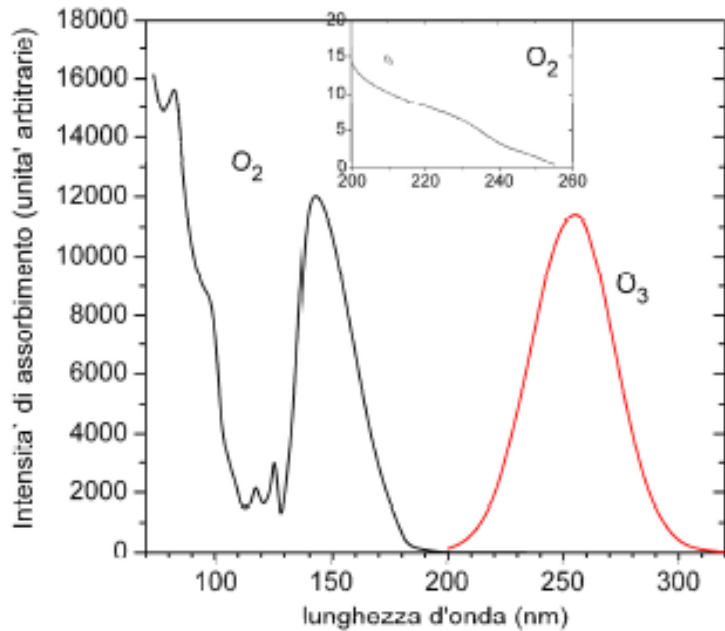
Le **radiazioni con  $\lambda < 300$  nm** vengono totalmente assorbite dai gas atmosferici (in particolare  $O_2$  e  $N_2$ ) negli strati alti dell'atmosfera.

Le radiazioni **UV-B** vengono assorbite principalmente da  $O_3$  nella stratosfera

La maggior parte dei raggi UV che raggiungono la superficie terrestre sono **UV-A** ( $\lambda > 320$  nm).

## Spettro di assorbimento di $O_2$ e $O_3$

(intensità di assorbimento in funzione della  $\lambda$  della radiazione incidente)



◆ Si vede che l'ossigeno molecolare  $O_2$  assorbe principalmente **attorno a 150 nm (UV-C)** e fino circa 180 nm, poi l'assorbimento si riduce tra i 200 e i 250 nm.

**Le radiazioni UV-C sono in grado di scindere i legami di  $O_2$**

Poichè la concentrazione di  $O_2$  è molto alta, il numero di fotoni assorbiti è alto anche a  $\lambda$  più alte (fino 250nm)

◆  $O_3$  assorbe la radiazione **da 220 a 290 nm (UV-C e UV-B)** con un **max di assorbimento a circa 250 nm**. Sopra i 290 nm l'assorbimento di  $O_3$  è molto basso.

**La radiazione UV-B è in grado di scindere i legami di  $O_3$ .**

Nella regione 320-400 nm  $O_3$  non assorbe per cui la componente UV-A arriva pressoché inalterata alla superficie.

**Quindi l'assorbimento di radiazione da parte di  $O_3$  e  $O_2$  fa sì che le radiazioni nocive non arrivino alla superficie terrestre.**

O<sub>3</sub> assorbe in una regione spettrale( UV-B) non coperta né da O<sub>2</sub> né da N<sub>2</sub>

➡ O<sub>3</sub> ha un ruolo fondamentale come filtro della radiazione UV-B

La riduzione della concentrazione di O<sub>3</sub> stratosferico provoca un innalzamento della quantità di raggi UV-B che giungono alla Terra.

## Cinetica delle reazioni di O<sub>3</sub> nella stratosfera: meccanismo di Chapman

La sequenza delle reazioni chimiche che coinvolgono la formazione e distruzione di O<sub>3</sub> nella stratosfera fu proposta da Chapman secondo un meccanismo a più step. Questo meccanismo è basato sul fatto che O<sub>2</sub> e O<sub>3</sub> assorbono radiazione a  $\lambda$  diverse generando radicali O· (ossigeno atomico) molto reattivi che danno origine a una sequenza di reazioni di creazione/distruzione di O<sub>3</sub>.

**Sequenza di reazioni del meccanismo di Chapman :**

**a. Reazione d'inizio :**

**fotodissociazione di O<sub>2</sub> :** O<sub>2</sub> assorbe la radiazione UV-C ( $\lambda < 240$  nm ) dissociandosi per dare atomi di O· (rottura del legame)



il simbolo · indica che l'ossigeno atomico è un radicale molto reattivo.

Nella stratosfera  $[O_2] \gg [O\cdot]$  quindi gli atomi O· entrano frequentemente in collisione con O<sub>2</sub> dando origine a O<sub>3</sub>

## b. Reazione di propagazione-1 :



**reazione fortemente esotermica** ; non procede velocemente perché  $O_3$  che si forma ha un eccesso di energia e non è quindi stabile. Riscaldamento dell'atmosfera  
La reazione procede invece in modo efficace se partecipa anche una terza molecola,  $M$ , che serve per dissipare l'eccesso di energia stabilizzando  $O_3$ .

**Quindi la reazione di propagazione-1 è:**



$M = N_2, O_2$

$M'$  è la stessa molecola  $M$  ma con maggiore energia cinetica (cioè più calda).  $M'$  trasmette parte della sua energia cinetica alle altre molecole attraverso gli urti. **Si sviluppa calore che riscalda l'atmosfera**

**c. Reazione di propagazione-2 :**  $O_3$  assorbe fotoni con  $\lambda$  tra 200-300 nm per fotodissociarsi (reazione fotochimica)



**Questa è la reazione importante per lo schermo dai raggi UV-B da parte di  $O_3$**

Questa reazione distrugge  $O_3$  e rigenera i reagenti della PROPAGAZIONE -1 che possono riformare  $O_3$ .

**Le due reazioni di propagazione formano un ciclo chiuso** : a ogni ciclo il sistema assorbe energia radiativa dai raggi solari e la trasforma in calore ceduto all'ambiente stratosferico.

**Il risultato è un riscaldamento dei gas stratosferici e un filtro dei raggi UV-B.** Finché l'ozono continua a dissociarsi fotochimicamente, il ciclo continua e  $O_3$  si riforma dalla reazione di propagazione-1.

**d. Reazione di arresto:** può accadere che una molecola di  $O_3$  reagisca con un atomo di ossigeno, secondo la reazione di arresto



Questa reazione sottrae  $O_3$  e chiude il ciclo, che per continuare ad avvenire deve essere nuovamente innescato dalla reazione d'inizio.

**La reazione di arresto ha una  $E_a$  piuttosto alta** e quindi gli urti tra  $O \cdot$  e  $O_3$  sono poco efficaci (solo una piccola frazione di essi conduce ai prodotti). Considerando anche che le concentrazioni delle due specie chimiche sono abbastanza basse, **questa reazione è molto lenta.**

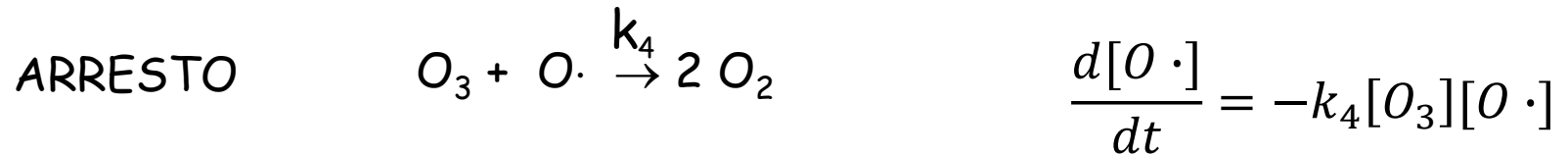
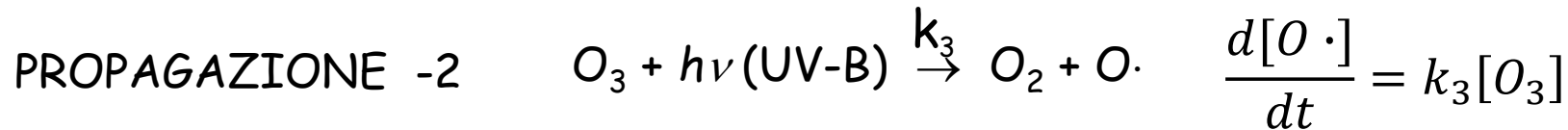
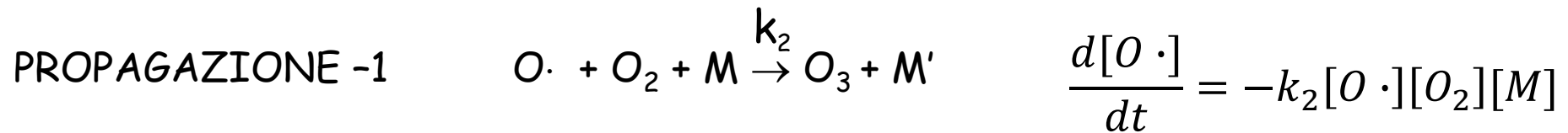
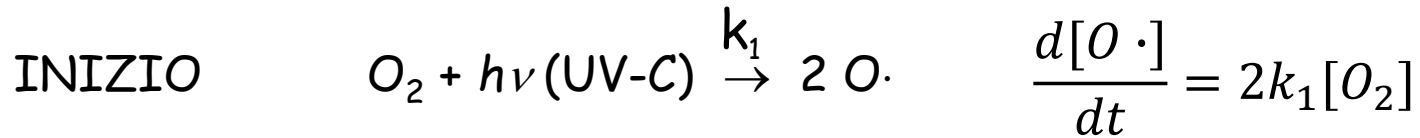
**Quindi il ciclo di Chapman può continuare mantenendo una «concentrazione naturale» di  $O_3$  nell'atmosfera, con effetti benefici sulla vita degli esseri viventi.**

## Cinetica delle reazioni del ciclo di Chapman

Il meccanismo di Chapman è stato studiato approfonditamente e sono state misurate in laboratorio tutte le costanti cinetiche delle reazioni coinvolte.

**Le 4 reazioni del ciclo vengono trattate come reazioni elementari**

Si può scrivere per ognuna la **legge cinetica in termini della variazione della concentrazione di  $O\cdot$**  (presente in tutte le reazioni),  $d[O\cdot]/dt$  :



Da notare che  $k_1$  e  $k_3$  sono proporzionali all'intensità della radiazione alla lunghezza d'onda efficace per la rispettiva reazione. L'intensità della radiazione implicata è considerata inglobata nelle 2 costanti

**E' stato dimostrato che le reazioni di propagazione sono molto più veloci di quelle di inizio e di arresto.**

Nel ciclo entrano in gioco tre forme di ossigeno  $O_n$  ( $n=1,2,3$ ) ed un terzo corpo  $M$ . L'ossigeno pari  $O_2$  e  $M$  sono in largo eccesso rispetto alle forme di ossigeno dispari  $O\cdot$  e  $O_3$ .

La concentrazione di  $O\cdot$  e  $O_3$  non cambia molto nel tempo, poiché nel ciclo non ci sono flussi netti che apportano o eliminano  $O\cdot$  e  $O_3$ .

È quindi ragionevole supporre che durante il ciclo,  $[O\cdot]$  e  $[O_3]$  siano circa costanti nel tempo: si usa **ASS**, che semplifica notevolmente la trattazione cinetica delle reazioni del ciclo

Consideriamo la variazione globale della concentrazione di  $[O\cdot]$  e anche quella di  $[O_3]$  e applichiamo la **ASS**, cioè poniamo =0 la variazione della loro concentrazione nel tempo:

$$1. \quad \frac{d[O\cdot]}{dt} = 2k_1[O_2] - k_2 [O\cdot][O_2][M] + k_3[O_3] - k_4 [O_3][O\cdot] = 0$$

$$2. \quad \frac{d[O_3]}{dt} = k_2 [O\cdot][O_2][M] - k_3[O_3] - k_4 [O_3][O\cdot] = 0$$

Sommiamo le due equazioni 1. e 2. a sinistra e a destra dell'uguale per **ottenere il prodotto delle concentrazioni tra le due specie di ossigeno dispari**:

$$\begin{aligned}
 + \quad & 2k_1[O_2] - k_2 [O \cdot][O_2][M] + k_3[O_3] - k_4 [O_3][O \cdot] = 0 \\
 & k_2 [O \cdot][O_2][M] - k_3[O_3] - k_4 [O_3][O \cdot] = 0 \\
 \rightarrow & 2k_1[O_2] - 2k_4 [O_3][O \cdot] = 0
 \end{aligned}$$

$$\downarrow$$

$$[O_3][O \cdot] = \frac{2k_1[O_2]}{2k_4} = \frac{k_1}{k_4} [O_2]$$

Quindi il **prodotto delle concentrazioni di ossigeno dispari** è **proporzionale** alla  $k_1$  della reazione di inizio (che crea  $O \cdot$ ) ed **inversamente proporzionale** alla  $k_4$ , della reazione di arresto, che distrugge l'ossigeno dispari  $O \cdot$  e  $O_3$

**Il rapporto delle concentrazioni tra le due specie di ossigeno dispari** si può trovare sottraendo tra loro le due equazioni cinetiche 1.  $(\frac{d[O \cdot]}{dt})$  e 2.  $(\frac{d[O_3]}{dt})$  :

$$\begin{aligned}
 - \quad & 2k_1[O_2] - k_2 [O \cdot][O_2][M] + k_3[O_3] - k_4 [O_3][O \cdot] = 0 \\
 & k_2 [O \cdot][O_2][M] - k_3[O_3] - k_4 [O_3][O \cdot] = 0 \\
 \rightarrow & 2k_1[O_2] - 2k_2 [O_2][O \cdot][M] + 2k_3[O_3] = 0
 \end{aligned}$$

essendo  $k_1 \ll k_2$  e  $k_3$  si può trascurare il primo termine:  $- 2k_2[O_2][O \cdot][M] + 2k_3[O_3] = 0$

$$\downarrow$$

$$\frac{[O_3]}{[O \cdot]} = \frac{k_2[O_2][M]}{k_3}$$

$$\frac{[O_3]}{[O \cdot]} = \frac{k_2 [O_2] [M]}{k_3}$$

Il **rapporto tra le concentrazioni di ossigeno dispari** dipende dalle costanti delle reazioni di propagazione, **veloci**, in cui si ha la formazione/eliminazione delle due specie di Ossigeno dispari ( $O_3$  si forma con  $k_2$  e si distrugge con  $k_3$ ,  $O \cdot$  si distrugge con  $k_2$  e si forma con  $k_3$ )

**Quindi i risultati che abbiamo ottenuto con ASS sono espressi dalle due equazioni:**

$$[O_3][O \cdot] = \frac{2k_1 [O_2]}{2k_4} = \frac{k_1}{k_4} [O_2] \qquad \frac{[O_3]}{[O \cdot]} = \frac{k_2 [O_2] [M]}{k_3}$$

Se moltiplichiamo membro a membro le due equazioni otteniamo la seguente espressione per la concentrazione di ozono:

$$[O_3][O \cdot] \frac{[O_3]}{[O \cdot]} = \frac{k_1}{k_4} [O_2] \frac{k_2 [O_2] [M]}{k_3}$$



$$[O_3]^2 = \frac{k_1 k_2}{k_4 k_3} [O_2]^2 [M]$$

che lega la **concentrazione di  $O_3$**  alle costanti cinetiche e alle concentrazioni di  $O_2$  e di  $M$ .

## Risultati dell'ASS al ciclo di Chapman

Consideriamo quanto espresso dall'equazione derivata applicando l'ASS al ciclo di Chapman:

$$[O_3]^2 = \frac{k_1 k_2}{k_4 k_3} [O_2]^2 [M]$$

La relazione trovata indica principalmente che :

1. la concentrazione (al quadrato) di  $O_3$  è proporzionale al prodotto  $k_1 k_2$  delle reazioni che portano alla sua formazione ed inversamente proporzionale a quelle in cui si distrugge;

2. la distribuzione in altezza di  $[O_3]$  è determinata essenzialmente da due fattori:

- la concentrazione del terzo corpo **M** che **diminuisce al crescere dell'altezza** (l'aria diventa sempre più rarefatta);

- l'intensità della **luce UV-C** è incorporata in  $k_1$ , **che aumenta con l'altezza** dato che la quantità di molecole sovrastanti, che schermano le radiazioni, diminuisce con l'altezza. Quindi  $k_1$  aumenta con l'altezza.

**La concentrazione di  $O_3$  è perciò legata a questi due fattori ( $[M]$  e  $k_1$ ) e dovrebbe perciò essere massima quando il prodotto  $k_1[M]$  è massimo (a circa 25 km di altezza)**

Confrontando i risultati teorici del modello di Chapman con i dati sperimentali si nota che :

- l'andamento di  $[O_3]$  con l'altezza coincide abbastanza bene
- $[O_3]$  osservata è circa la metà di quella calcolata (a tutte le altezze).



Infatti la reazione di distruzione di  $O_3$  può essere accelerata da diversi catalizzatori, che non sono contemplati nel modello di Chapman (ad esempio radicali che sono stati immessi nell'atmosfera dall'uomo, come composti contenenti cloro)

Riassumendo:

- La creazione/distruzione di  $O_3$  è naturale e parte di un ciclo dinamico e in condizioni normali

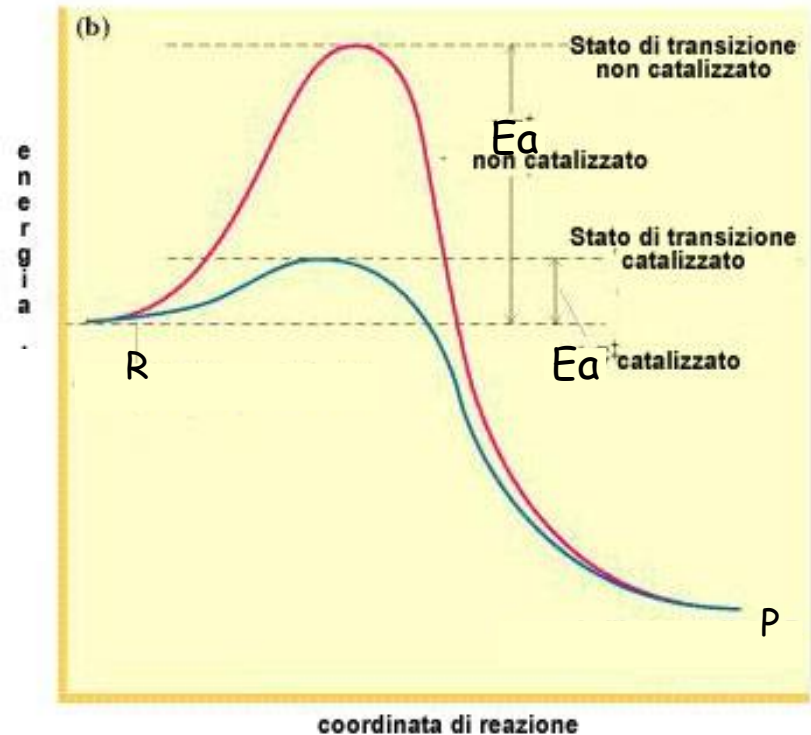
creazione / distruzione sono in equilibrio

- In presenza di catalizzatori la distruzione di  $O_3$  accelera (stadio di arresto) e si ha una riduzione della  $[O_3]$

## Catalizzatori

Il catalizzatore è una sostanza che è in grado di aumentare la  $v$  di una reazione senza subire un cambiamento chimico netto. Il suo contributo è quello di far abbassare l'energia di attivazione della reazione.

**Azione del catalizzatore:**  
è in grado di **abbassare**  $E_a$  attraverso un «percorso alternativo» per la reazione (con una minore  $E_a$ )



Una reazione chimica che coinvolge un catalizzatore è detta reazione catalizzata e il processo prende il nome di CATALISI

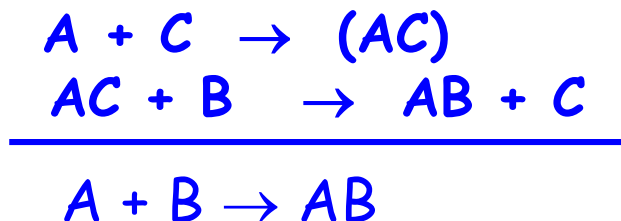
## Caratteristiche del catalizzatore:

- agisce anche in concentrazioni minime relativamente alle concentrazioni delle sostanze reagenti.
- non si consuma nella reazione stechiometrica globale, e quindi la sua concentrazione resta inalterata alla fine del processo
- è in genere specifico per un determinato tipo di reazione (altissima efficienza).
- può operare nella **stessa fase** della miscela di reazione, oppure in una **fase distinta**

**catalisi eterogenea**

**catalisi omogenea**

Lo schema più semplice di intervento del catalizzatore  $C$  è del tipo (per la reazione  $A + B \rightarrow AB$ ):



## Catalisi enzimatica

È un tipo di catalisi (omogenea) in cui il catalizzatore è un enzima ed è alla base di praticamente tutte le reazioni biochimiche.

Gli enzimi sono in genere macromolecole proteiche di massa molecolare variabile da  $10^4$  a  $10^6$  g mol<sup>-1</sup>.

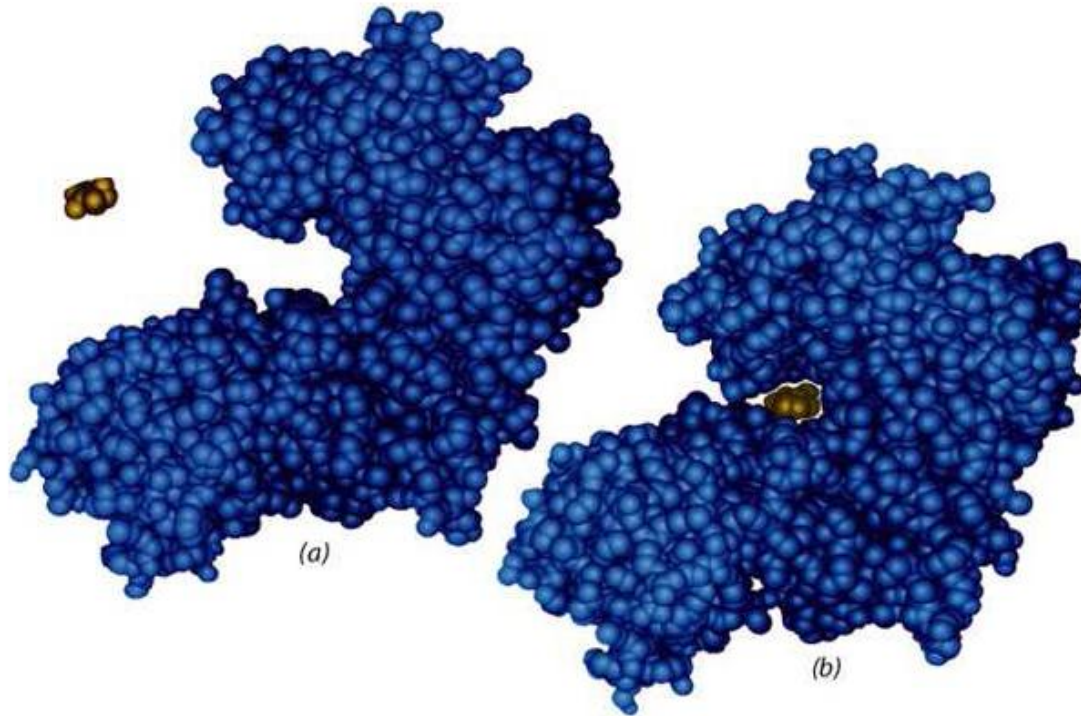
La loro attività catalitica dipende dalla sequenza di amminoacidi nella catena e dai loro gruppi funzionali: la complessità della struttura 3D è responsabile della loro elevata specificità.

**L'attività catalitica degli enzimi è altamente specifica**

In una reazione catalizzata da enzimi il reagente è chiamato **SUBSTRATO**.

Le porzioni di enzima che vengono a contatto diretto con il substrato (e hanno un ruolo nel processo catalitico) costituiscono il **"sito attivo"** dell'enzima

Solo substrati con una forma e una grandezza precisa possono legarsi ai gruppi funzionali presenti nel cosiddetto **sito attivo dell'enzima**



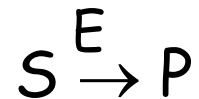
Il sito attivo dell'enzima riacquista il proprio stato originale non appena i P vengono rilasciati.

La struttura del sito attivo è specifica per la reazione considerata e presenta dei gruppi funzionali che possono interagire con quelli del substrato (mediante interazioni elettrostatiche a legame H o di tipo van der Waals, cioè interazioni non covalenti)

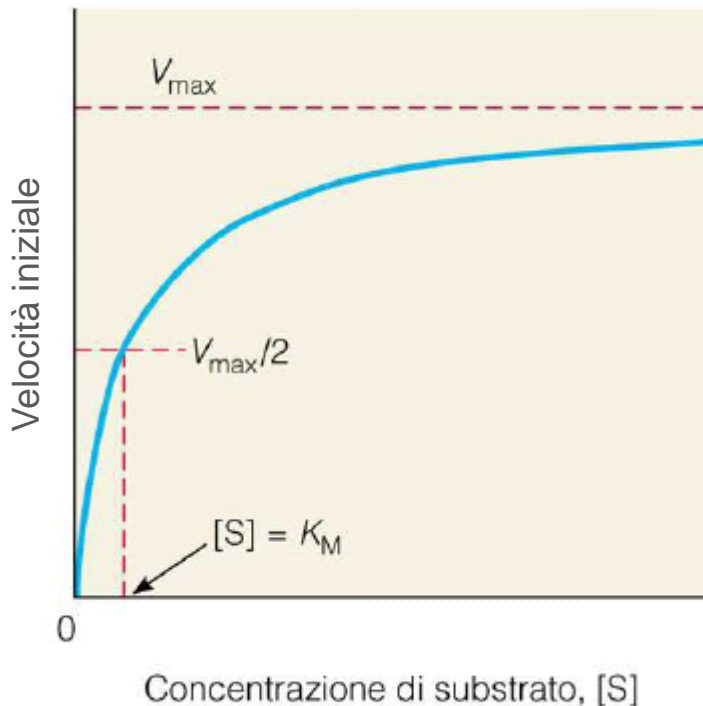
# Meccanismo di Michaelis-Menten per la catalisi enzimatica

## Esempio di reazione con formazione di un intermedio

Consideriamo una reazione in cui un enzima E catalizza la conversione di un substrato S in un prodotto P



Se si riporta la **velocità iniziale** di reazione in funzione della [S] si osserva l'andamento riportato in figura

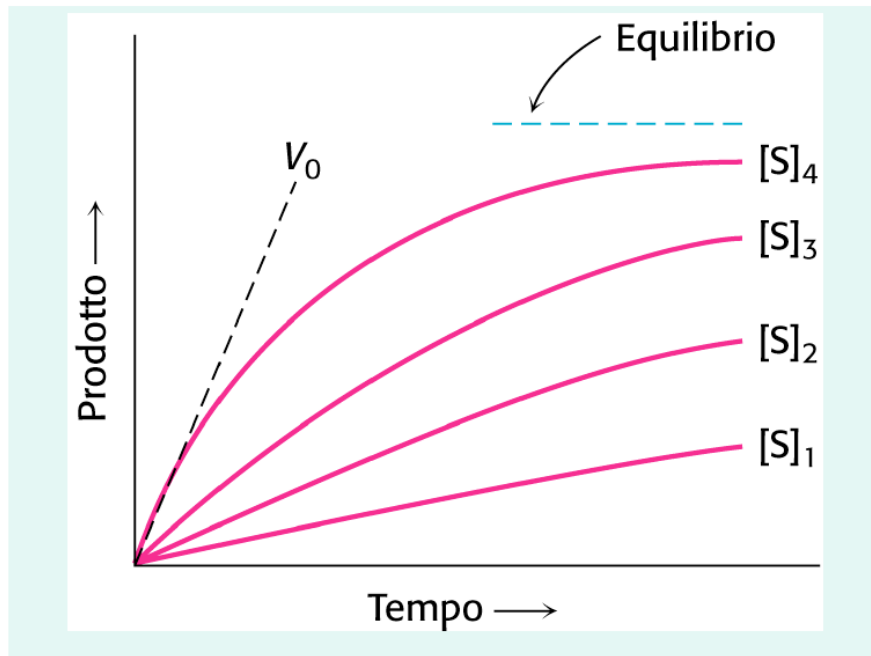


- a basse [S]  $v$  è del 1° ordine in [S]
- ad alte [S],  $v$  è indipendente da [S] (ordine zero)
- la  $v$  aumenta con la conc. di S fino a raggiungere una velocità limite ( $V_{max}$ )

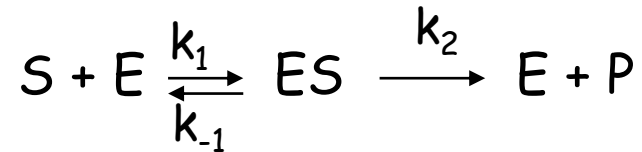
↓  
Questo andamento è consistente con la **saturazione dei siti catalitici** da parte del substrato

Nelle misure sperimentali di  $v$  in funzione della  $[S]$ , un problema è la variazione di  $[S]$  nel tempo: per questo motivo si considerano le velocità iniziali di varie soluzioni con la stessa quantità di enzima e quantità variabili ( $[S]_1, [S]_2, \dots$ ) di substrato.

Se si considera la velocità iniziale ( $v_0$ ) di ciascuna soluzione, la variazione della concentrazione di  $S$  è trascurabile ( $[S] \gg [E]$ ) e si può costruire il grafico sperimentale della velocità iniziale in funzione della concentrazione di  $S$



Per spiegare l'andamento osservato sperimentalmente di  $v$  in funzione di  $[S]$ , Michaelis e Menten proposero il seguente schema di reazione:



il **I step** prevede una formazione **rapida e reversibile** del complesso ES (intermedio);

il **II step** del meccanismo è **lento** e determina la velocità globale di reazione e porta alla formazione del prodotto

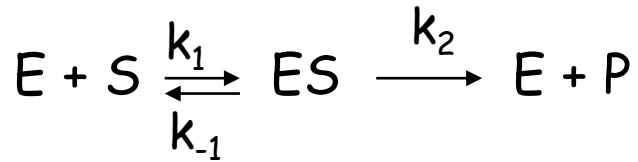
**Secondo questo schema la velocità di catalisi è proporzionale alla  $[ES]$  e a  $k_2$**

$$v_{catalisi} = \frac{d[P]}{dt} = k_2[ES] \quad \text{con: } k_2 = k_{cat}$$

Secondo questo meccanismo  $[ES]$  rimane circa costante (pre-equilibrio molto veloce e secondo stadio lento)

L'assunzione fondamentale del modello di M-M è quindi **che si raggiunga velocemente lo STATO STAZIONARIO** in cui **[ES] rimane costante nel tempo** : si applica quindi **ASS**


$$\frac{d[ES]}{dt} = 0$$



$$\frac{d[ES]}{dt} = k_1[E][S] - k_{-1}[ES] - k_2[ES] = 0$$

↑  
applicando ASS

$$k_1[E][S] = k_{-1}[ES] + k_2[ES]$$

da cui si vede che la velocità di formazione di ES è uguale alla velocità della sua demolizione

Si ricava [ES] :

$$[ES] = \frac{k_1[E][S]}{k_{-1} + k_2}$$


La concentrazione di enzima libero [E] non è misurabile ma si può scrivere che

$$[E_T] = [E] + [ES] \longrightarrow [E] = [E_T] - [ES]$$

Introducendo l'espressione per [E] nell'equazione per [ES] e rimaneggiando si ottiene

$$[ES] = \frac{k_1[E_T][S]}{k_{-1} + k_2 + k_1[S]}$$

A questo punto [ES] è espressa in termini di concentrazione di S misurabile e dell'enzima totale, di conseguenza  $v_{catalisi}$

$$v_{catalisi} = \frac{d[P]}{dt} = k_2[ES] = k_2 \frac{k_1[E_T][S]}{k_{-1} + k_2 + k_1[S]}$$


Dividendo sopra e sotto per  $k_1$  l'espressione ottenuta si ottiene:

$$\Rightarrow v_{catalisi} = \frac{d[P]}{dt} = \frac{k_2[E_T][S]}{K_M + [S]} \quad \text{con} \quad K_M = \frac{k_{-1} + k_2}{k_1}$$

↑  
costante di Michaelis

Quindi secondo il meccanismo la velocità di reazione dipende:

- linearmente dalla conc. di enzima
- in modo più complesso dalla conc. di substrato

Osserviamo che quando tutte le molecole di enzima sono saturate dal substrato, cioè quando  $[E_T] = [ES]$ , allora  $v_{catalisi} = k_2[ES]$  deve avere il valore massimo; possiamo quindi porre:

$$k_2[E_T] = v_{max} \quad \longrightarrow \quad v_{catalisi} = \frac{v_{max}[S]}{K_M + [S]} \quad \longrightarrow \quad \text{equazione di Michaelis-Menten}$$

In questa forma la velocità dipende solo dalla concentrazione di substrato

Verifichiamo che la legge cinetica del meccanismo proposto si accorda con i dati sperimentali

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

- a basse [S] , quando [S]  $\ll$   $K_M$  :

$$v_{catalisi} = \frac{v_{max}[S]}{K_M} = k'[S]$$

cinetica del 1° ordine in [S]

quindi il modello cinetico di M-M spiega come, per una data concentrazione di enzima ( $E_T$ ) , all'aumentare di [S] la velocità aumenta linearmente finche [S] è piccola rispetto  $K_M$

-  $K_M$  è uguale alla concentrazione di substrato alla quale l'attività catalitica dell'enzima è la metà di quella massima

$$v_{cat} = \frac{1}{2} v_{max} \text{ quando } K_M = [S]$$

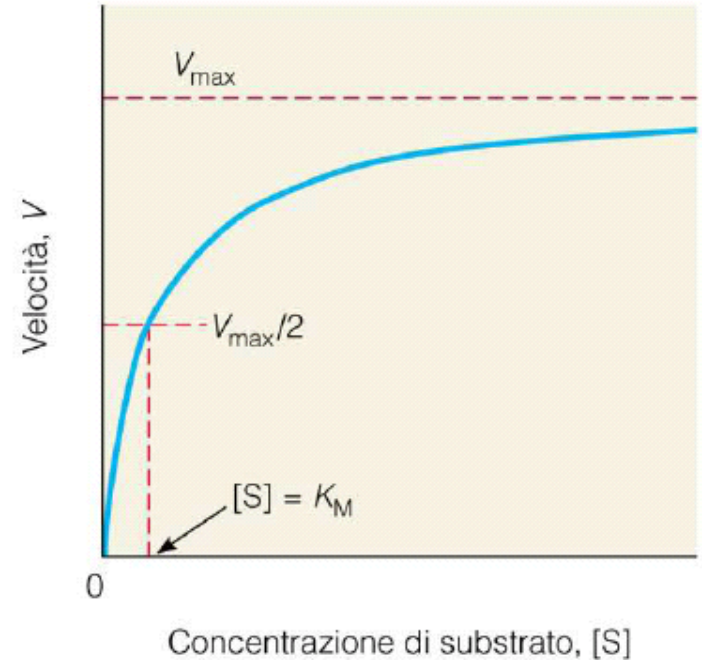
Per [S] più grandi di  $K_M$ ,  $v_{cat}$  aumenta in modo non lineare fino a raggiungere un valore asintotico e:

- ad alte [S] , quando [S]  $\gg$   $K_M$  :

$$v_{catalisi} = v_{max} = \text{cost}$$

cinetica di ordine zero in [S]

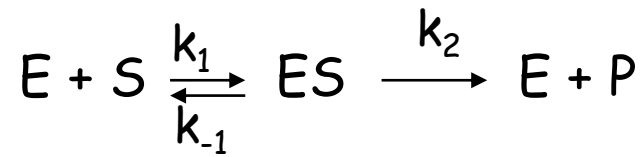
quando [S] è alta tutto il substrato è legato all'enzima  $\Rightarrow$  la velocità è la vel. massima



Il limite max alla  $v$  di catalisi è legato alla formazione del **complesso enzima-substrato,  $ES$** .

Essendo  $v_{\text{cat}}$  proporzionale alla concentrazione di  $ES$ , quando tutto l'enzima presente in soluzione è complessato con il substrato, la velocità raggiunge il suo valore massimo.

A questo punto, anche se si aumenta la concentrazione del substrato, la concentrazione di  $ES$  resterà costante, e con essa anche la  $v$  di catalisi (che è proporzionale alla conc. di  $ES$ ).



Significato di  $K_M$

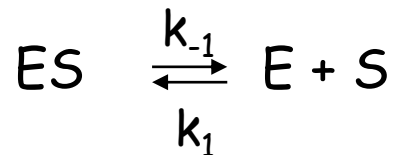
$$K_M = \frac{k_{-1} + k_2}{k_1}$$

$K_M$  è una costante riproducibile ed indipendente dalla conc. di enzima

- Abbiamo visto che è uguale alla concentrazione di substrato alla quale l'attività catalitica dell'enzima è la metà di quella massima
- Inoltre poiché  $k_2 \ll k_{-1}$  allora

$$K_M = \frac{k_{-1} + k_2}{k_1} \approx \frac{k_{-1}}{k_1}$$

Ricordiamo che la  $K_{eq}$  di una reazione è data dal rapporto tra le costanti di velocità della reazione diretta e di quella inversa : quindi  $K_M$  corrisponde alla costante di dissociazione  $K_D$  del complesso ES



quindi  $K_M$  è correlata alla costante di dissociazione  $K_D$  del complesso ES;



ed è perciò una misura dell'affinità enzima-substrato ( $K_M \approx K_D$ ).  
Quindi :

- $K_M$  piccola : alta affinità E-S
- $K_M$  grande : bassa affinità E-S
  
- per enzimi molto efficienti  $K_M \sim 10^{-8}$
- per enzimi poco efficienti (che formano complessi deboli con S)  $K_M \sim 1$

Enzima	Substrato	$K_M$ ( $\mu\text{M}$ )
Chimotripsina	Acetil-L-triptofanamide	5000
Liozima	Esa- <i>N</i> -acetilglucosamide	6
$\beta$ -Galattosidasi	Lattosio	4000
Treonina deaminasi	Treonina	5000
Anidrasi carbonica	$\text{CO}_2$	8000
Piruvato carbossilasi	Piruvato	400
	$\text{HCO}_3^-$	1000
	ATP	60

Tabella 1: Valori di  $K_M$  per alcuni enzimi

Enzima	Numero di turnover (al secondo)
Anidrasi carbonica	600000
3-Chetosteroidi isomerasi	280000
Acetilcolinesterasi	25000
Lattato deidrogenasi	1000
Chimotripsina	100
DNA polimerasi I	15
Triptofano sintetasi	2
Liozima	0,5

Tabella 2: Numero massimo di turnover per alcuni enzimi

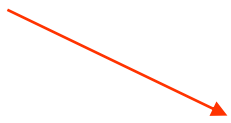
## Determinazione di $K_M$ e $v_{max}$

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

$$\frac{1}{v_{cat}} = \frac{1}{v_{max}} + \frac{K_M}{v_{max}[S]}$$

Noto  $v_{max}$  si può ricavare  $k_2$

$$k_2[E_T] = v_{max}$$


$$k_2 = \frac{v_{max}}{[E_T]}$$

