

**ZANICHELLI**

Simonetta Klein

# Il racconto della chimica e della Terra

**ZANICHELLI**

Capitolo 23

# Energia e velocità delle reazioni chimiche

**ZANICHELLI**

# Sommario

1. Aspetti energetici delle reazioni chimiche
2. L'energia nei sistemi viventi
3. Il fenomeno della combustione
4. La cinetica chimica
5. I catalizzatori

# Aspetti energetici delle reazioni chimiche

In ogni reazione chimica c'è almeno un minimo scambio di **energia** con l'ambiente.

La **termodinamica** è il ramo della fisica che si occupa delle trasformazioni della materia associate agli scambi di energia nei sistemi.

La **termodinamica chimica** o **termochimica** descrive le reazioni chimiche da un punto di vista energetico e si occupa degli scambi di energia che si verificano nel corso dei processi chimici.

# Aspetti energetici delle reazioni chimiche

L'**energia** è una quantità di lavoro che un sistema ha la possibilità di compiere.

L'unità di misura nel Sistema Internazionale è il **joule**.

L'energia può trovarsi in varie forme:

- potenziale elettrica
  - cinetica
  - calore

# Aspetti energetici delle reazioni chimiche

L'**energia potenziale elettrica** è l'energia che una carica elettrica possiede quando si trova in prossimità di altre cariche.

**Energia cinetica**: i corpi in movimento possiedono una quantità di energia che corrisponde al lavoro necessario per portarli da fermi alla velocità del loro moto.

Il **calore** si può definire solo nel corso di una trasformazione nella quale un corpo innalza o diminuisce la propria temperatura (calore sensibile) o varia il proprio stato fisico (calore latente).

# Aspetti energetici delle reazioni chimiche

L'**energia chimica** è la somma dell'energia potenziale e dell'energia cinetica delle particelle che costituiscono un sistema chimico.

L'energia potenziale è dovuta al fatto che le cariche elettriche opposte si mantengono distanti tra loro, mentre l'energia cinetica è dovuta ai movimenti delle particelle e dipende essenzialmente dalla temperatura.

Ogni sostanza ha un contenuto energetico diverso a parità di temperatura e pressione.

# Aspetti energetici delle reazioni chimiche

Lo stato energetico dei prodotti di una reazione è diverso da quello dei reagenti: è minore quando l'energia in eccesso è rilasciata nell'ambiente, è maggiore quando l'ambiente dona energia.

Durante una reazione si verifica perciò uno scambio di energia tra il sistema e l'ambiente.

Si chiama **calore di reazione** la quantità di energia che un sistema può scambiare con l'ambiente nel corso di una trasformazione chimica.

# Aspetti energetici delle reazioni chimiche

Si introduce una nuova grandezza: l'entalpia,  $H$ .

Il calore di reazione a pressione costante è la variazione di entalpia fra prodotti e reagenti.

Una reazione è:

- **esoergonica** se si cede energia all'ambiente, in particolare è **esotermica** se l'energia è emessa sotto forma di calore
- **endoergonica** quando richiede energia dall'esterno, in particolare è **endotermica** quando il sistema assorbe calore.

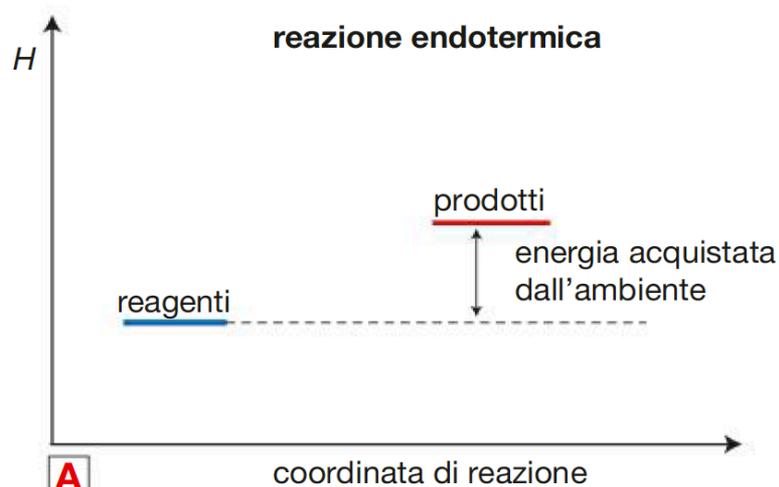
# Aspetti energetici delle reazioni chimiche

Gli scambi energetici si rappresentano su grafici in cui:

- sull'asse orizzontale, detto coordinata di reazione, sono riportati i reagenti e i prodotti
- sull'asse verticale sono rappresentati i rispettivi valori di entalpia.

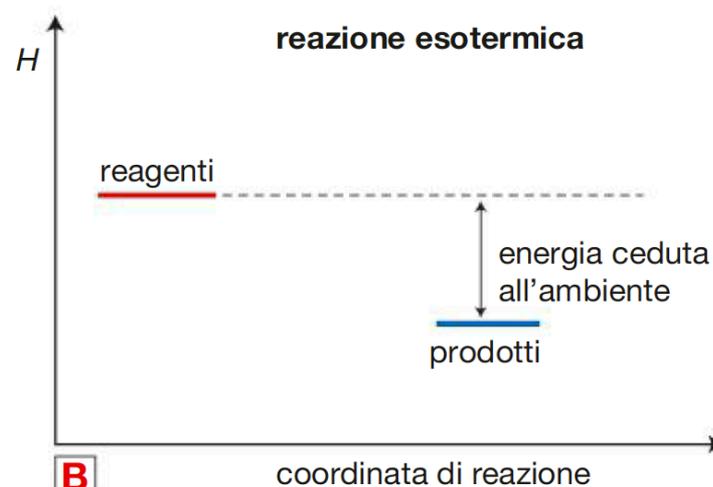
Se i reagenti possiedono maggiore energia dei prodotti la reazione è esoergonica, mentre se accade il contrario il processo è endoergonico.

# Aspetti energetici delle reazioni chimiche



$$\Delta H > 0$$

La variazione di entalpia è positiva.



$$\Delta H < 0$$

La variazione di entalpia è negativa.

In termodinamica l'energia acquistata o ceduta nel corso di una reazione si esprime come differenza di entalpia  $\Delta H$  fra prodotti e reagenti.

# Aspetti energetici delle reazioni chimiche

$$\Delta H = H_{\text{prodotti}} - H_{\text{reagenti}}$$

Il segno di  $\Delta H$  è:

- positivo quando il sistema acquista energia dall'ambiente (reazione endoergonica)
- negativo quando il sistema cede energia all'ambiente (reazione esoergonica).

# Aspetti energetici delle reazioni chimiche

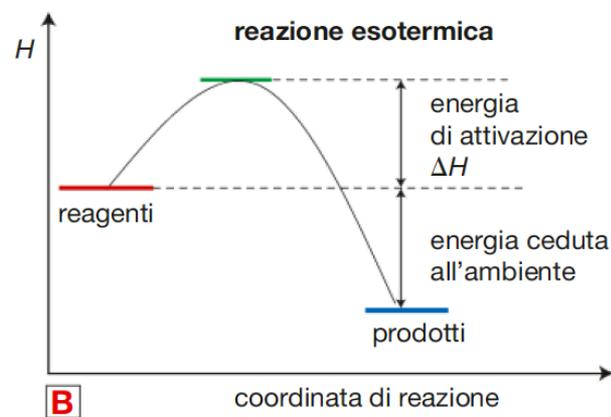
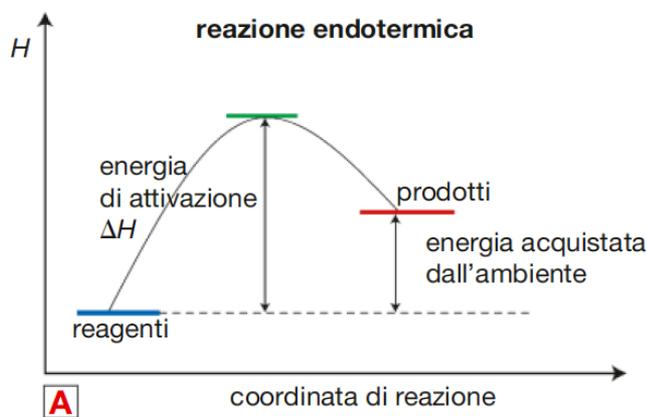
Secondo la **legge di Hess** in una reazione chimica il calore scambiato complessivamente con l'ambiente ( $\Delta H$ ) non dipende dal modo in cui sono stati ottenuti i prodotti, ma solo dagli stati iniziale e finale (reagenti e prodotti).

$\Delta H$  quindi non dipende dagli stati intermedi della reazione.

# Aspetti energetici delle reazioni chimiche

Sia nelle reazioni endoergoniche che in quelle esoergoniche il sistema deve ricevere una certa quantità di energia dall'esterno, detta **energia di attivazione**, per avviare il processo.

Nella formazione dei prodotti l'energia di attivazione viene poi restituita del tutto o in parte all'ambiente.



# Aspetti energetici delle reazioni chimiche

L'**entropia S** è una grandezza che esprime il grado di disordine di un sistema e la sua unità di misura è il J/K.

Informa se nel passare dai reagenti ai prodotti si è creato ordine o disordine.

$$\Delta S = S_{\text{prodotti}} - S_{\text{reagenti}}$$

# Aspetti energetici delle reazioni chimiche

- $\Delta S > 0$  la reazione avviene con aumento di disordine
- $\Delta S < 0$  la reazione causa un aumento dell'ordine.

A parità di temperatura e pressione i sistemi hanno una naturale tendenza al disordine. Per riportare l'ordine occorre fornire energia.

# Aspetti energetici delle reazioni chimiche

Le variazioni di entropia seguono alcune regole:

- una sostanza ha maggiore entropia allo stato aeriforme rispetto a quello liquido, che a sua volta ha maggiore entropia dello stato solido
- una reazione che genera prodotti gassosi da solidi o liquidi è accompagnata da un aumento di entropia
- la dissoluzione di un soluto in un solvente è accompagnata da un aumento di entropia
- un insieme di piccole molecole ha maggiore entropia di un'unica macromolecola costituita dagli stessi atomi.

# Aspetti energetici delle reazioni chimiche

I processi che avvengono senza apporto di energia dall'esterno o che avvengono con un aumento di disordine sono più probabili.

L'**energia libera**,  $G$ , è una proprietà che esprime la quantità di energia che può essere convertita in altre forme di energia.

$$\Delta G = G_{\text{prodotti}} - G_{\text{reagenti}}$$

Il valore di  $\Delta G$  esprime quanta energia riutilizzabile viene liberata.

# Aspetti energetici delle reazioni chimiche

L'energia libera non corrisponde interamente al calore  $\Delta H$  che si libera in una reazione, ma a esso deve essere sottratta una frazione che viene dissipata per conservare l'agitazione termica delle particelle.



# Aspetti energetici delle reazioni chimiche

In un processo spontaneo l'energia libera dei prodotti è sempre minore dell'energia libera dei reagenti.

Pertanto  $\Delta G < 0$ .

I processi chimici avvengono spontaneamente nella direzione che conduce verso prodotti con minore energia libera dei reagenti.

Si può prevedere se un processo chimico può avvenire o meno. Un processo è **spontaneo** se la variazione di energia libera  $\Delta G$  è negativa.

# L'energia nei sistemi viventi

Gli **organismi** sono caratterizzati da aspetti energetici:

- sono sistemi aperti, poiché scambiano energia e materia con l'ambiente
- hanno elevato ordine strutturale e molecolare, anche a costo di un alto dispendio energetico ( $\Delta S$  negativo)
- i processi impiegati per la sintesi dei componenti molecolari e il mantenimento delle condizioni interne porta a stati con alta energia libera.

# L'energia nei sistemi viventi

Ogni organismo è un sistema altamente ordinato nel quale i processi vitali sono resi possibili da una continua interazione con l'ambiente esterno.

L'incremento positivo di energia libera dell'organismo avviene a spese dell'energia libera dell'ambiente.

Il mantenimento delle condizioni fisiche e chimiche interne di un organismo è l'**omeostasi** e si realizza grazie a un complesso sistema di processi chimici e fisici di sintesi e di degradazione detto **metabolismo**.

# L'energia nei sistemi viventi

I processi metabolici sfavoriti energeticamente possono avvenire grazie a **reazioni accoppiate**: per ogni processo endoergonico ne esiste almeno uno esoergonico che lo accompagna.

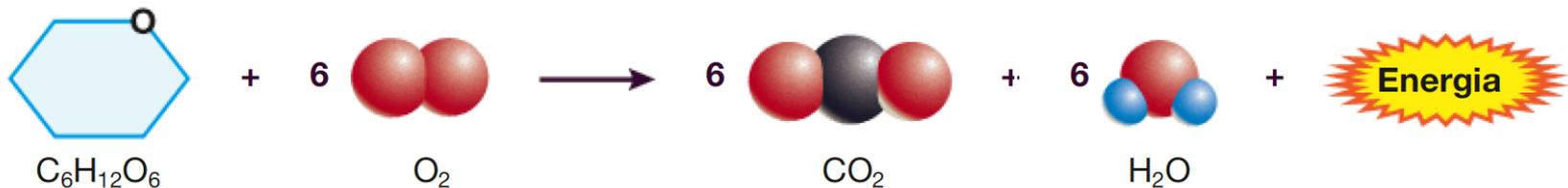
Un ruolo fondamentale nel metabolismo è svolto dal **glucosio**, uno zucchero dalla formula  $C_6H_{12}O_6$ , la cui scissione fornisce l'energia necessaria per altri processi ( $\Delta G$  negativo).

Gli organismi **autotrofi** si procurano il glucosio tramite la fotosintesi, mentre gli **eterotrofi** lo ricavano dall'alimentazione.

# L'energia nei sistemi viventi

Si distinguono anche organismi **aerobici**, che degradano il glucosio in presenza di ossigeno, e organismi **anaerobici** che lo ottengono senza necessitare di ossigeno.

La reazione complessiva subita dal glucosio nelle cellule dei viventi è:



# L'energia nei sistemi viventi

Dal punto di vista energetico:

$$\Delta H = -673 \text{ kcal mol}^{-1}$$

$$\Delta S = +0,043 \text{ kcal mol}^{-1}\text{K}^{-1}$$

Alla temperatura di  $25 \text{ }^{\circ}\text{C} = 298 \text{ K}$

$$T\Delta S = 298 \text{ K} \cdot 0,043 \text{ kcal mol}^{-1}\text{K}^{-1} = +13 \text{ kcal mol}^{-1}$$

$$\Delta G = -686 \text{ kcal mol}^{-1}$$

La degradazione del glucosio è esotermica ( $\Delta H < 0$ ) e avviene con un aumento di disordine ( $\Delta S > 0$ ), poiché produce molte molecole piccole a partire da poche molecole grandi.

# L'energia nei sistemi viventi

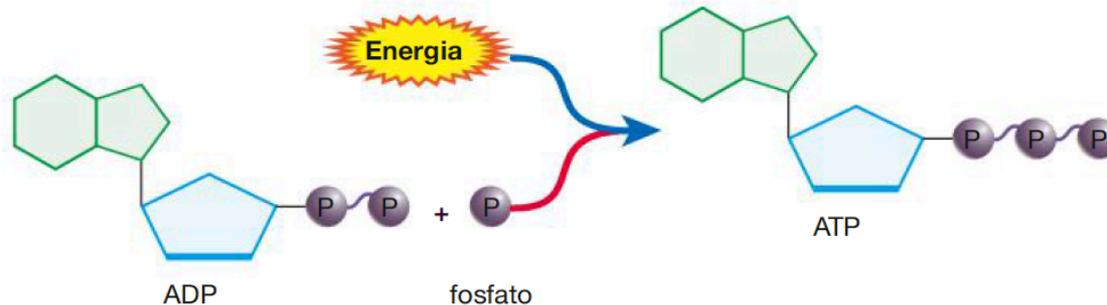
Negli organismi aerobici tale processo richiede parecchie tappe con l'intervento di almeno 20 enzimi. La fase in cui partecipa l'ossigeno è la **respirazione cellulare**.

Nelle cellule eucariotiche la respirazione cellulare avviene in appositi organuli chiamati **mitocondri**.

Negli organismi anaerobici la degradazione del glucosio avviene sempre a tappe tramite un processo detto **fermentazione**.

# L'energia nei sistemi viventi

L'energia ricavata dalla scissione del glucosio è usata per assemblare molecole di **ATP** (adenosintrifosfato) partendo da **ADP** (adenosindifosfato) e un gruppo fosfato, P.



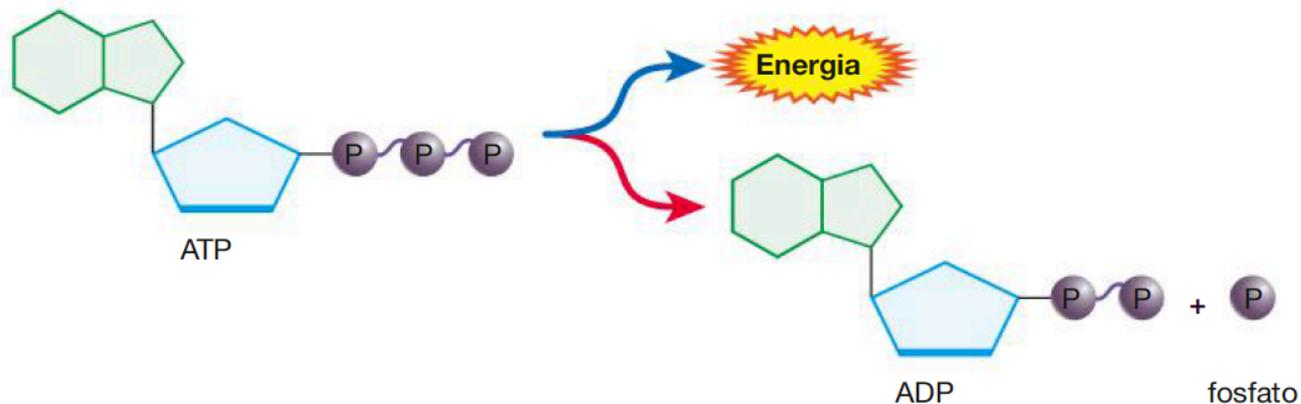
La reazione è endoergonica:  $\Delta G = +7,3 \text{ kcal mol}^{-1}$ .

Da una mole di glucosio si ottengono **38** moli di ATP.

# L'energia nei sistemi viventi

Le molecole di ATP sono impiegate da tutti gli organismi in ogni processo endoergonico: forniscono l'energia ovunque sia necessario.

I processi energeticamente sfavoriti possono avvenire tramite reazioni accoppiate a carico di molecole di ATP.



$$\Delta G = -7,3 \text{ kcal mol}^{-1}.$$

# Il fenomeno della combustione

La combustione è una reazione tra una sostanza detta **combustibile** e una chiamata **comburente**. Avviene in seguito ad un riscaldamento iniziale, detto innesco, e produce calore.

Si tratta di un processo **esotermico** con una elevata energia di attivazione.

I combustibili impiegati possono essere molto diversi (legno, carta, idrocarburi, ecc.), mentre il comburente è quasi sempre ossigeno.

# Il fenomeno della combustione

L'energia di attivazione provoca la scissione dei legami fra gli atomi che compongono i reagenti e viene restituita con la formazione dei primi prodotti di reazione.

Si innescano così autonomamente tutte le reazioni successive in un processo a catena, che si arresta soltanto quando uno dei reagenti si esaurisce.

I prodotti di una reazione di combustione dipendono dalle condizioni in cui avviene la reazione.

# Il fenomeno della combustione

Per esempio, la reazione di combustione del metano:

in ambiente **ricco di ossigeno**, la miscelazione con il combustibile è buona

la combustione è **completa** e si produce biossido di carbonio ed acqua



in ambiente **povero di ossigeno**, la reazione è **incompleta**.

fra i prodotti c'è il monossido di carbonio



# Il fenomeno della combustione

Il **monossido di carbonio** CO è un gas inodore e incolore.

Se inalato si lega irreversibilmente all'emoglobina del sangue bloccando la respirazione cellulare.

Il sistema nervoso, non ricevendo ossigeno, è il primo a subire dei danni: in breve il monossido di carbonio porta a stordimento, al collasso e infine alla morte.

# La cinetica chimica

La **cinetica chimica** studia la velocità di reazione e tutti i fattori che la determinano.

La **velocità di reazione** ( $v$ ) esprime quanto rapidamente i reagenti scompaiono per lasciare posto ai prodotti. È definita come la variazione nel tempo della quantità di un reagente o di un prodotto.

Poiché molte reazioni avvengono in soluzione, nell'espressione più comune della velocità di reazione le quantità di sostanza sono espresse in concentrazioni molari.

# La cinetica chimica

velocità di reazione

variazione della concentrazione molare del reagente nell'intervallo di tempo considerato

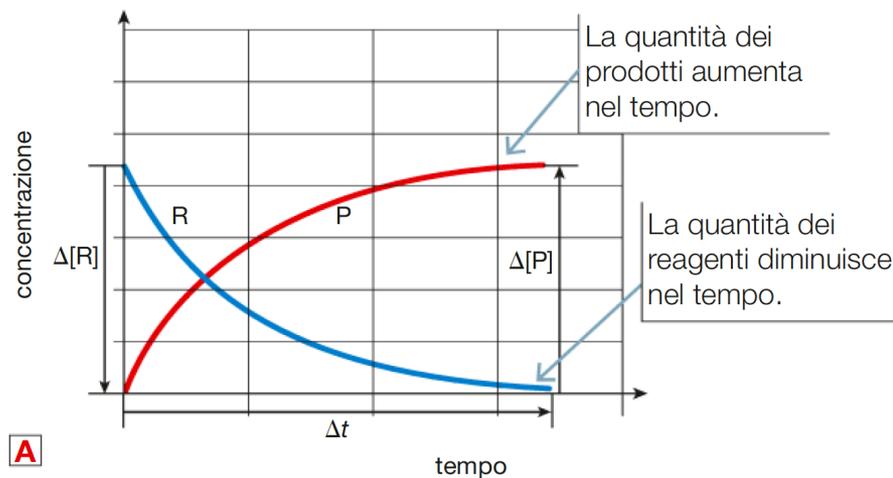
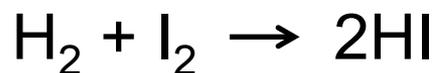
$$v = - \frac{\Delta[\text{reagente}]}{\Delta t}$$

intervallo di tempo in cui si verifica la variazione

Poiché  $\Delta$  [reagente] ha sempre un valore negativo, si scrive il segno meno davanti all'espressione affinché la velocità abbia valore positivo.

# La cinetica chimica

Il grafico riporta l'andamento delle concentrazioni di reagenti e prodotti in funzione del tempo trascorso dall'inizio del processo nella reazione di formazione dello ioduro di idrogeno:



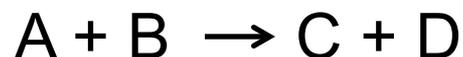
# La cinetica chimica

Nei processi che avvengono in soluzione, la velocità aumenta quando la concentrazione dei reagenti aumenta.

A seconda dei casi, la velocità può dipendere dalla concentrazione di tutti i reagenti, di alcuni di essi oppure anche di uno solo.

# La cinetica chimica

Per un equazione chimica generica:



l'equazione di velocità è:

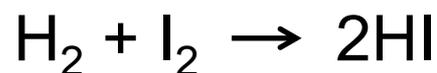
$$v = k [A]^a [B]^b$$

- $k$  è detta **costante di velocità**
- gli esponenti  $a$  e  $b$  numeri determinati sperimentalmente.

La somma degli esponenti  $a + b$  è detta **ordine di reazione**.

# La cinetica chimica

Per esempio nella reazione di formazione dello ioduro di idrogeno:



$$v = k [\text{H}_2]^a [\text{I}_2]^b$$

L'ordine di reazione è 2 poiché  $a$  e  $b$  valgono entrambi 1.

Si dice quindi che la reazione è di **secondo ordine**.

# La cinetica chimica

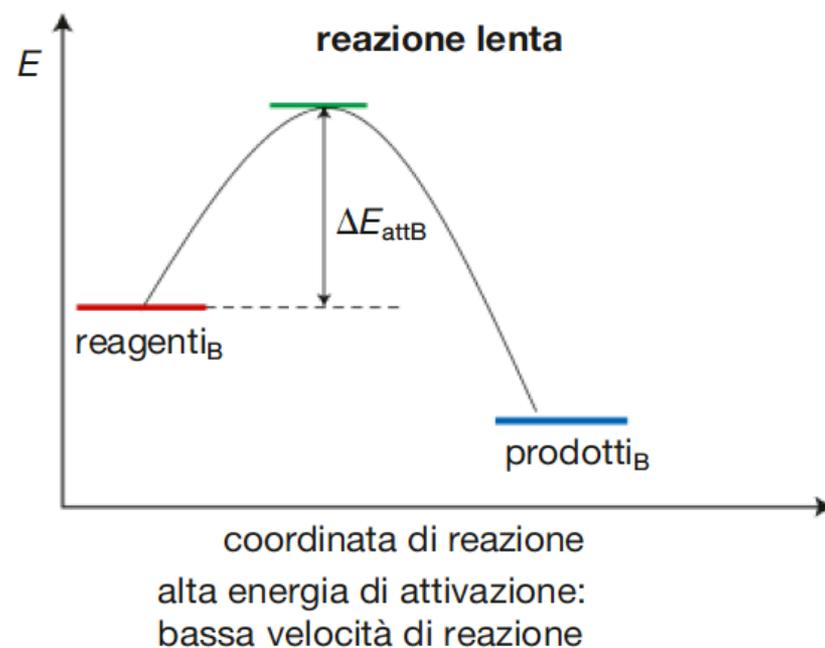
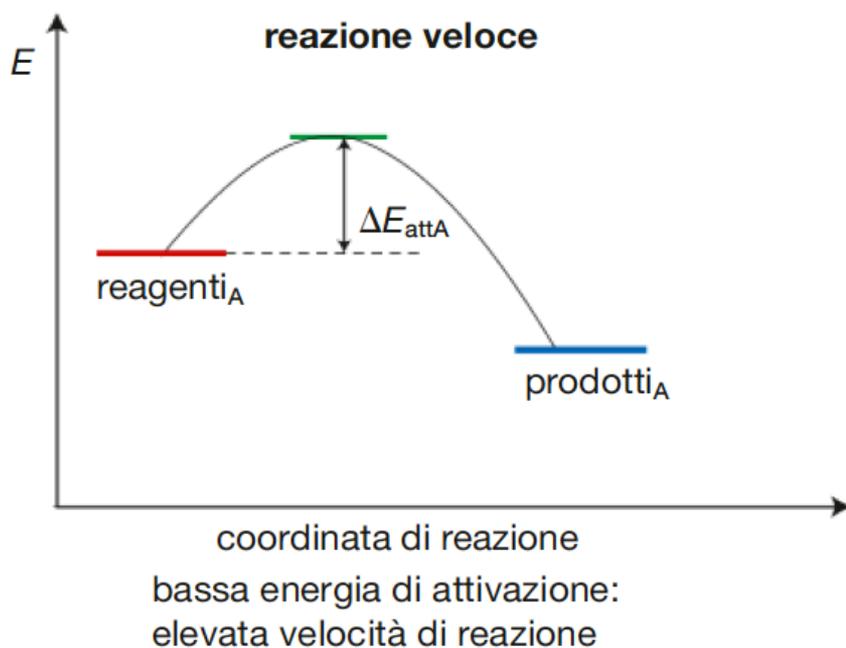
L'**energia di attivazione**  $E_A$  è l'energia che deve essere fornita ai reagenti in ogni processo chimico per avviare la reazione.

È sempre acquisita dal sistema e pertanto ha valore positivo.

Nelle stesse condizioni di temperatura, pressione e concentrazione, le reazioni più veloci sono quelle che hanno bisogno di minore energia di attivazione.

# La cinetica chimica

Maggiore sarà l' $E_A$ , minore sarà la velocità con cui i reagenti si trasformano nei prodotti.



# La cinetica chimica

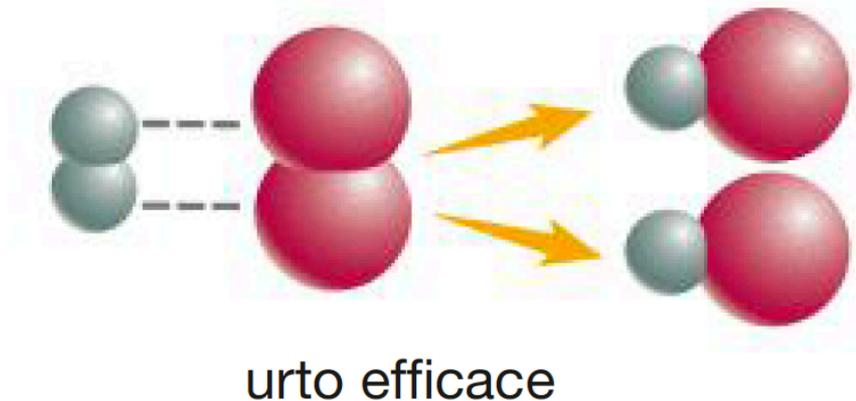
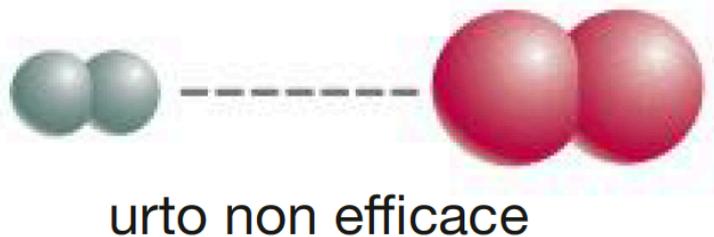
La **teoria delle collisioni** (o **degli urti**) spiega le reazioni dal punto di vista microscopico:

- affinché avvenga una reazione è necessario che le molecole dei reagenti si urtino tra loro
- urtandosi, le particelle scambiano energia cinetica e una parte di tale energia è impiegata nella scissione dei legami
- gli **urti efficaci**, ossia quelli capaci di promuovere la scissione dei legami, sono solo una parte del numero di urti complessivo.

# La cinetica chimica

Gli **urti non efficaci** sono quelli:

- fra molecole che non hanno sufficiente energia cinetica
- quelli che avvengono in posizioni sfavorevoli alla scissione dei legami.



# La cinetica chimica

La velocità di reazione dipende da diversi fattori seguenti, che si possono spiegare attraverso la teoria delle collisioni:

- la natura dei reagenti
- la temperatura
- il grado di dispersione dei reagenti
- la concentrazione dei reagenti
- la presenza di catalizzatori.

# La cinetica chimica

## La natura dei reagenti

Nelle molecole con legami più forti, la frazione di urti efficaci è minore che in quelle con legami più deboli. Pertanto le velocità di reazione sono minori.

Anche le sostanze con elevata complessità molecolare reagiscono più lentamente poiché è bassa la quantità di urti che avviene nella posizione giusta.

# La cinetica chimica

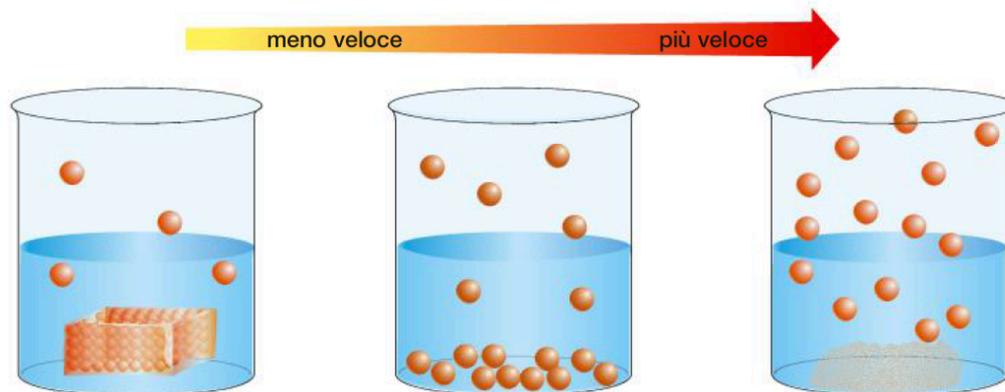
## Temperatura

Un aumento di temperatura rende più veloce qualsiasi reazione, in quanto fa aumentare il numero di molecole che hanno l'energia cinetica sufficiente per promuovere la scissione dei legami.

# La cinetica chimica

## Il grado di dispersione dei reagenti

I solidi reagiscono più lentamente di liquidi e gas. L'unico modo per renderli più reattivi è frammentarli in polveri sottili. In tal modo le superfici di contatto tra i reagenti aumentano di estensione incrementando il numero di urti che può avvenire.



# La cinetica chimica

## Le concentrazioni dei reagenti

Per le reazioni che avvengono in soluzione l'aumento della concentrazione dei reagenti rende disponibile un maggior numero di molecole che possono urtarsi.

Vi è quindi un incremento delle collisioni e un innalzamento della velocità di reazione.

# La cinetica chimica

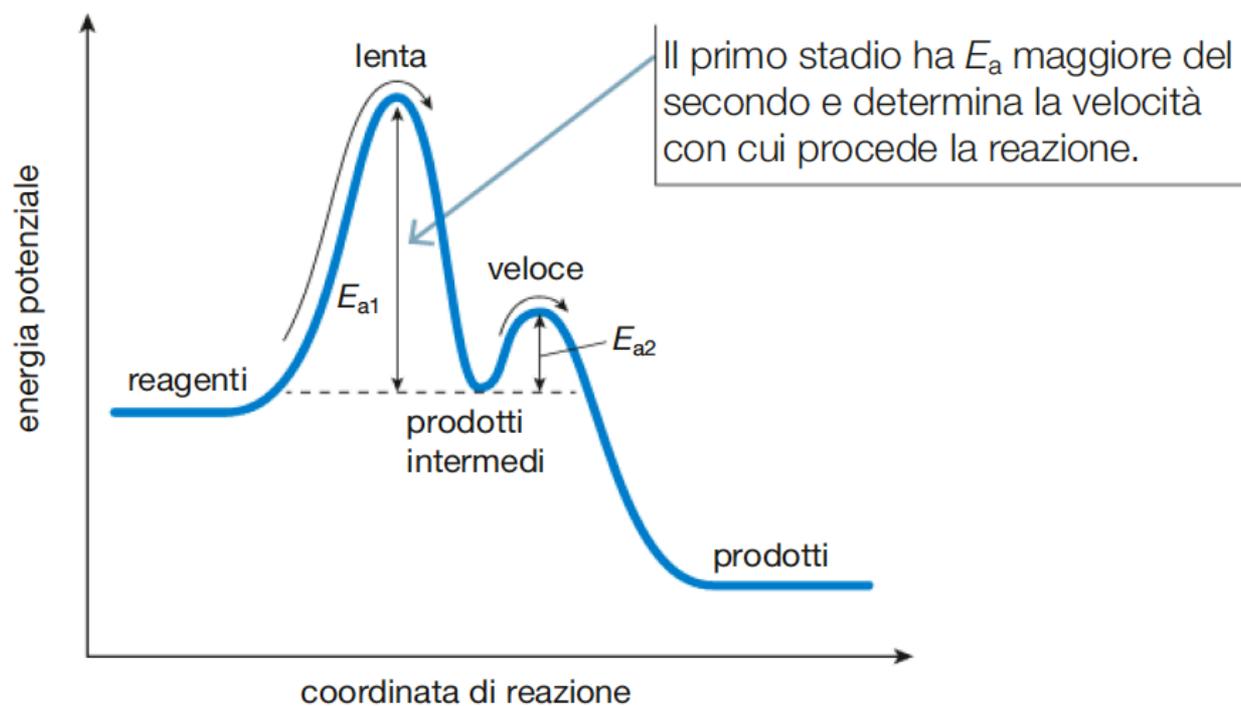
## La presenza di catalizzatori

I catalizzatori agiscono in modi diversi, ma in generale fanno diminuire l'energia di attivazione della reazione rendendola più veloce.

Quando i reagenti si sono trasformati nei prodotti, i catalizzatori ritornano inalterati, pronti per agire su altre molecole.

# La cinetica chimica

Nei processi chimici che avvengono in più fasi successive la velocità di reazione complessiva è determinata dal processo più lento.

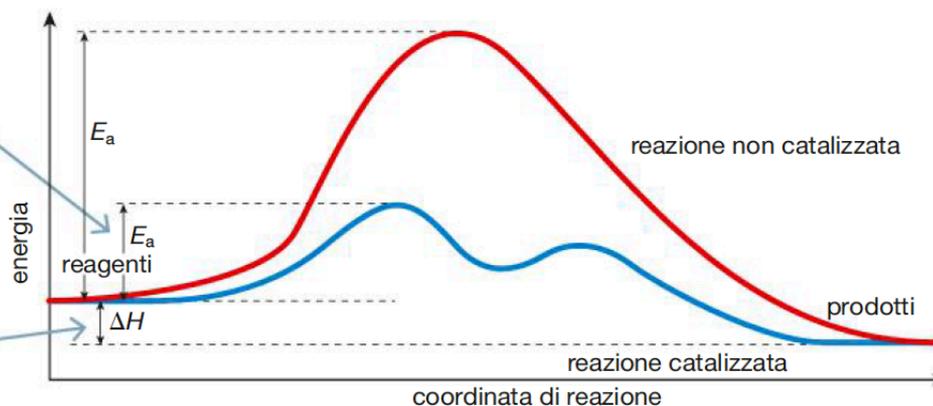


# I catalizzatori

I **catalizzatori** sono sostanze che velocizzano le reazioni senza subire trasformazioni.

In presenza del catalizzatore, i reagenti seguono un diverso percorso di reazione, con un'energia di attivazione inferiore rispetto a quello non catalizzato.

Il  $\Delta H$  rimane inalterato perché non cambia il livello energetico dei reagenti e dei prodotti.



Sono **omogenei** se agiscono miscelati con i reagenti in soluzione o **eterogenei** se sono in fase diversa.

# I catalizzatori

Quasi tutti gli **enzimi** conosciuti sono **proteine** che catalizzano le trasformazioni chimiche nei sistemi biologici.

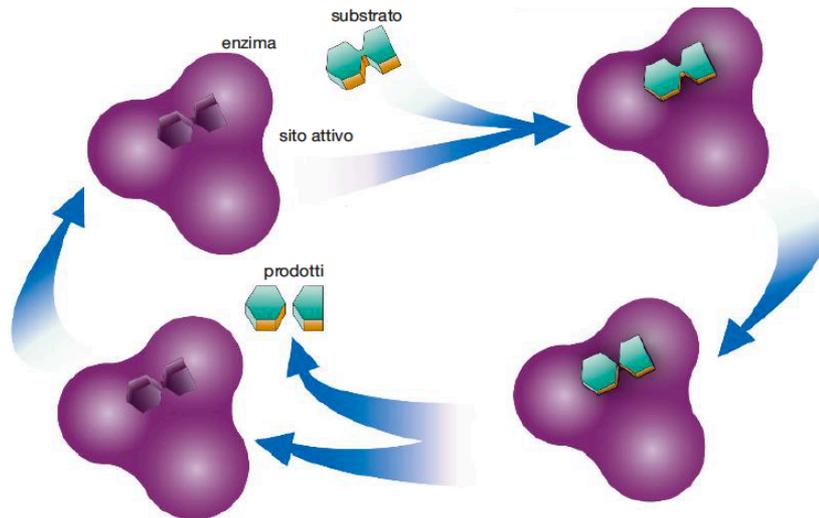
Le molecole biologiche sono molto complesse e in assenza di catalizzatori le loro reazioni sarebbero talmente lente da essere incompatibili con la vita stessa.

La macromolecola proteica di un enzima ha una regione, detta **sito attivo**, nella quale trovano alloggio specifico le molecole che devono reagire tra loro, chiamate **substrato**.

# I catalizzatori

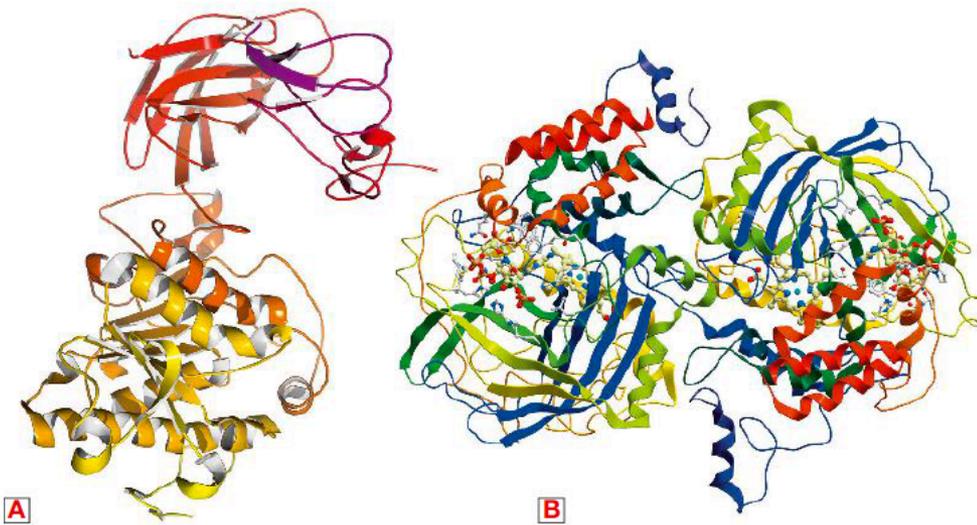
È fondamentale la forma del sito attivo che deve essere complementare a quella del substrato, come una chiave nella sua serratura.

Si parla infatti di **modello chiave-serratura** per spiegare l'elevata specificità tra enzima e substrato.



# I catalizzatori

Le cellule costruiscono gli enzimi attraverso la **sintesi proteica** sulla base delle istruzioni dettate dal DNA. La sintesi avviene in organuli chiamati **ribosomi**.



Modelli molecolari di enzimi (lipasi e catalasi). Gli enzimi sono proteine complesse formate da catene polipeptidiche organizzate in una struttura tridimensionale.