

ZANICHELLI

Simonetta Klein

Il racconto della chimica

Capitolo 15

Energia e velocità delle reazioni chimiche

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.

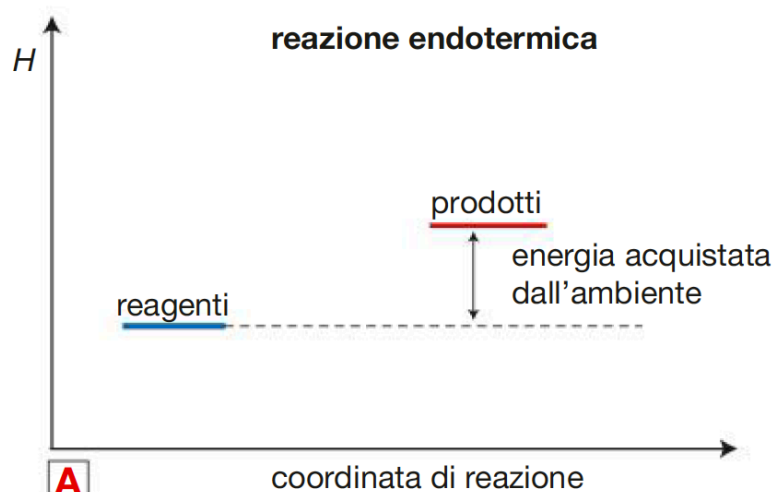
Aspetti energetici delle reazioni chimiche

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.

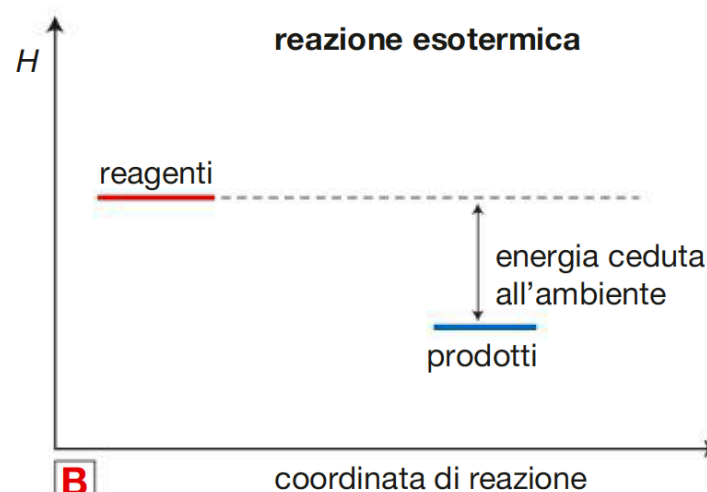
Se i reagenti possiedono maggiore energia dei prodotti la reazione è esoergonica, mentre se accade il contrario il processo è endoergonico.

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 ΔH fra prodotti e reagenti.

Aspetti energetici delle reazioni chimiche

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

Il segno di ΔH 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

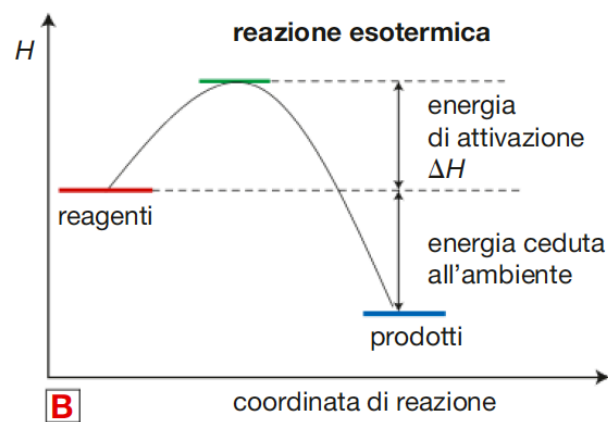
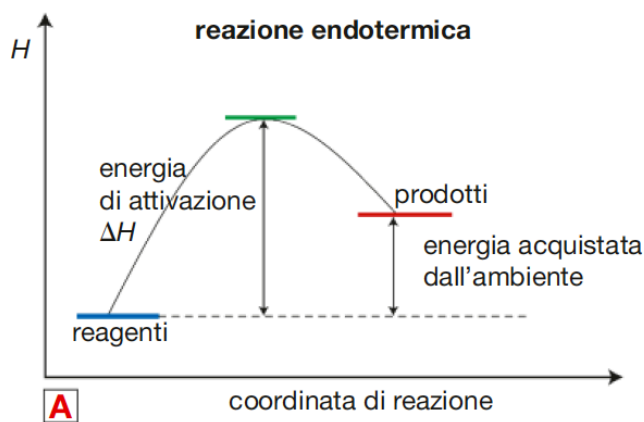
Secondo la **legge di Hess** in una reazione chimica il calore scambiato complessivamente con l'ambiente (ΔH) non dipende dal modo in cui sono stati ottenuti i prodotti, ma solo dagli stati iniziale e finale (reagenti e prodotti).

ΔH 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 ΔG esprime quanta energia riutilizzabile viene liberata.

Aspetti energetici delle reazioni chimiche

L'energia libera non corrisponde interamente al calore ΔH 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 ΔG 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 (ΔS 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.

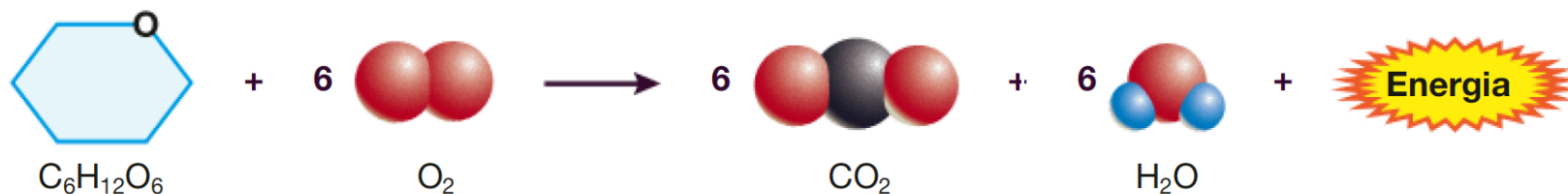
Un ruolo fondamentale nel metabolismo è svolto dal **glucosio**, uno zucchero dalla formula $C_6H_{12}O_6$, la cui scissione fornisce l'energia necessaria per altri processi (ΔG negativo).

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

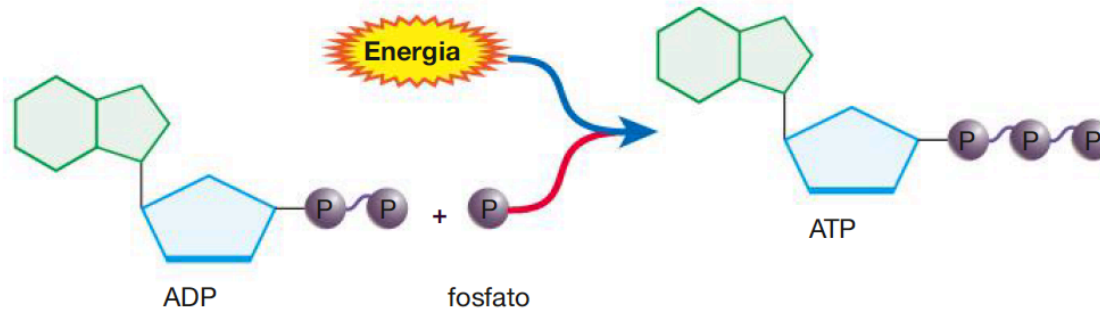
Negli organismi aerobici tale processo richiede parecchie tappe con l'intervento di almeno 20 enzimi. La fase in cui partecipa l'ossigeno è la **respirazione cellulare**.

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.



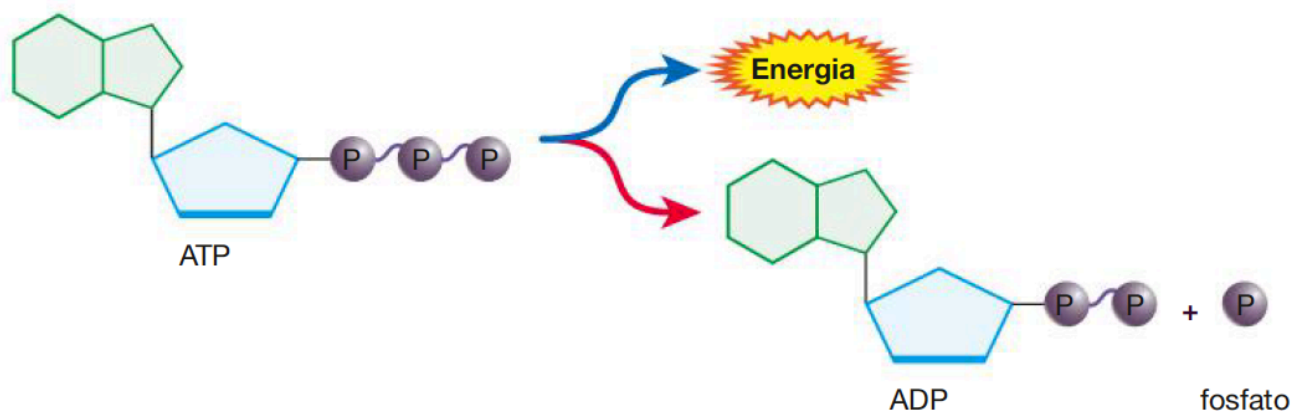
La reazione è endoergonica: $\Delta G = +7,3 \text{ kcal mol}^{-1}$.

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.

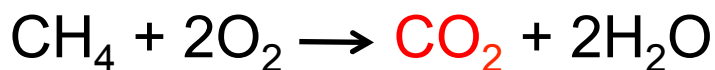
I prodotti di una reazione di combustione dipendono dalle condizioni in cui avviene la reazione.

Il fenomeno della combustione

Per esempio, la reazione di combustione del metano:

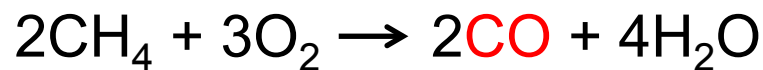
in ambiente **ricco di ossigeno**, la miscelazione con il combustibile è buona

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

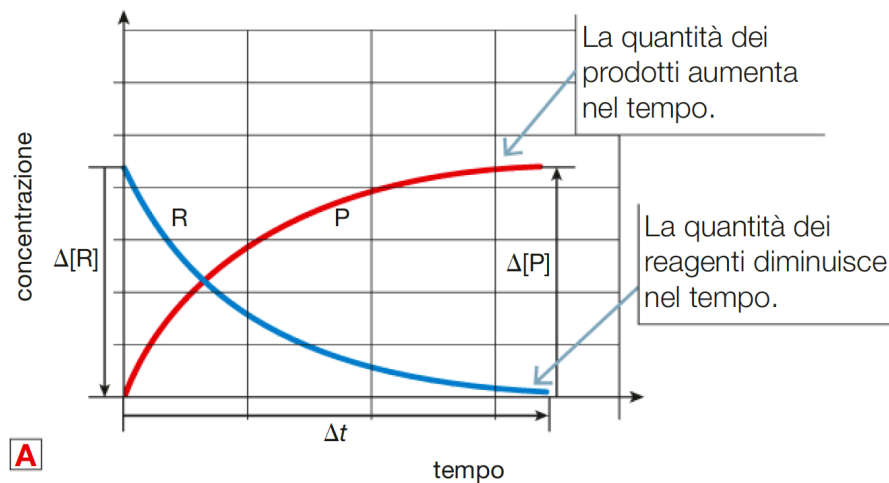
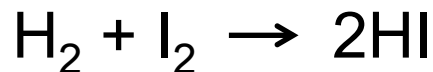
$$v = - \frac{\Delta[\text{reagente}]}{\Delta t}$$

intervallo di
tempo in cui
si verifica la
variazione

Poiché Δ [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:



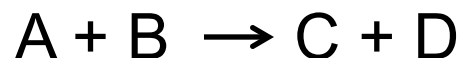
La cinetica chimica

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:

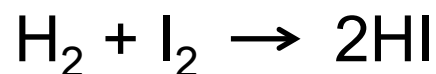
$$v = k [A]^a [B]^b$$

- 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

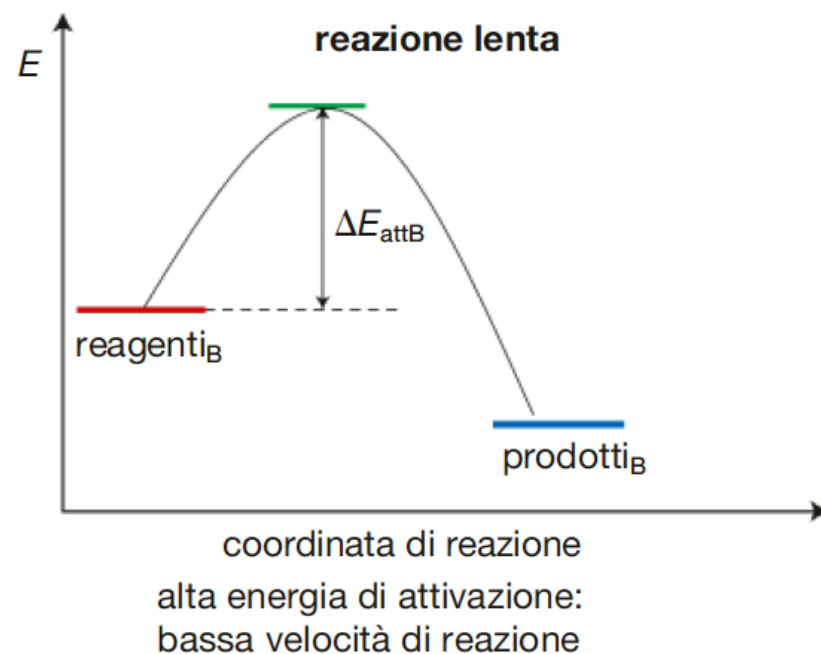
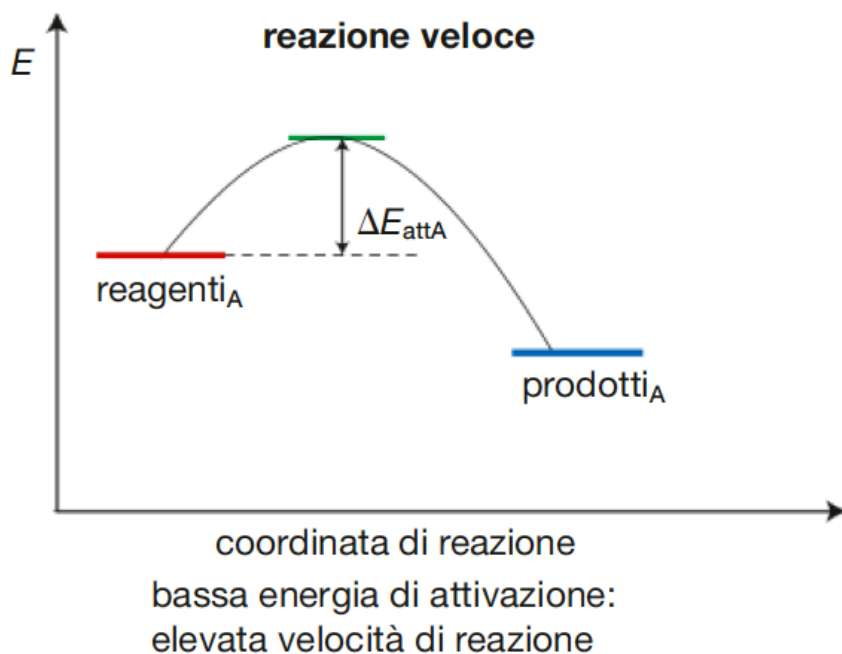
L'**energia di attivazione** E_A è l'energia che deve essere fornita ai reagenti in ogni processo chimico per avviare la reazione.

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

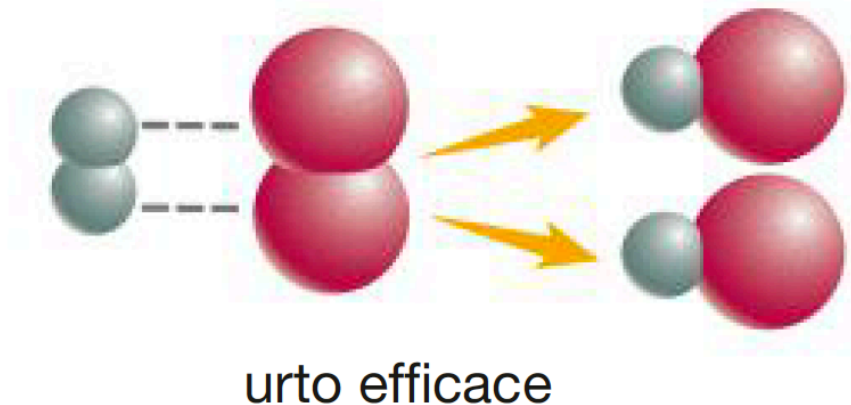
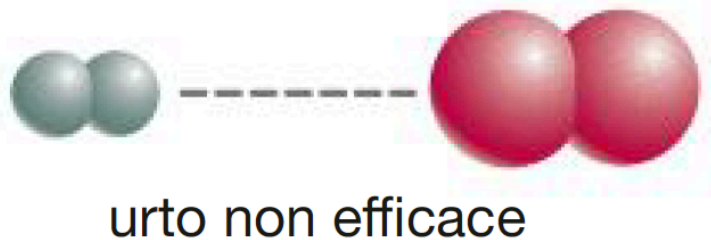
La **teoria delle collisioni** (o **degli urti**) spiega le reazioni dal punto di vista microscopico:

- 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

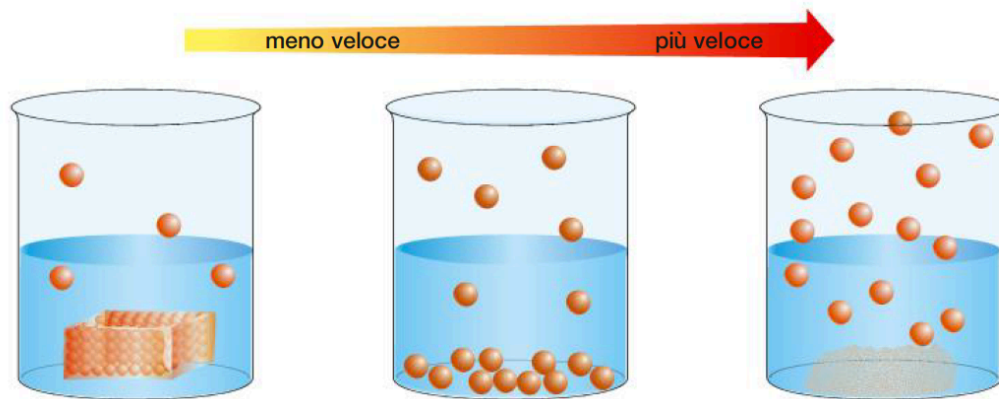
Temperatura

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

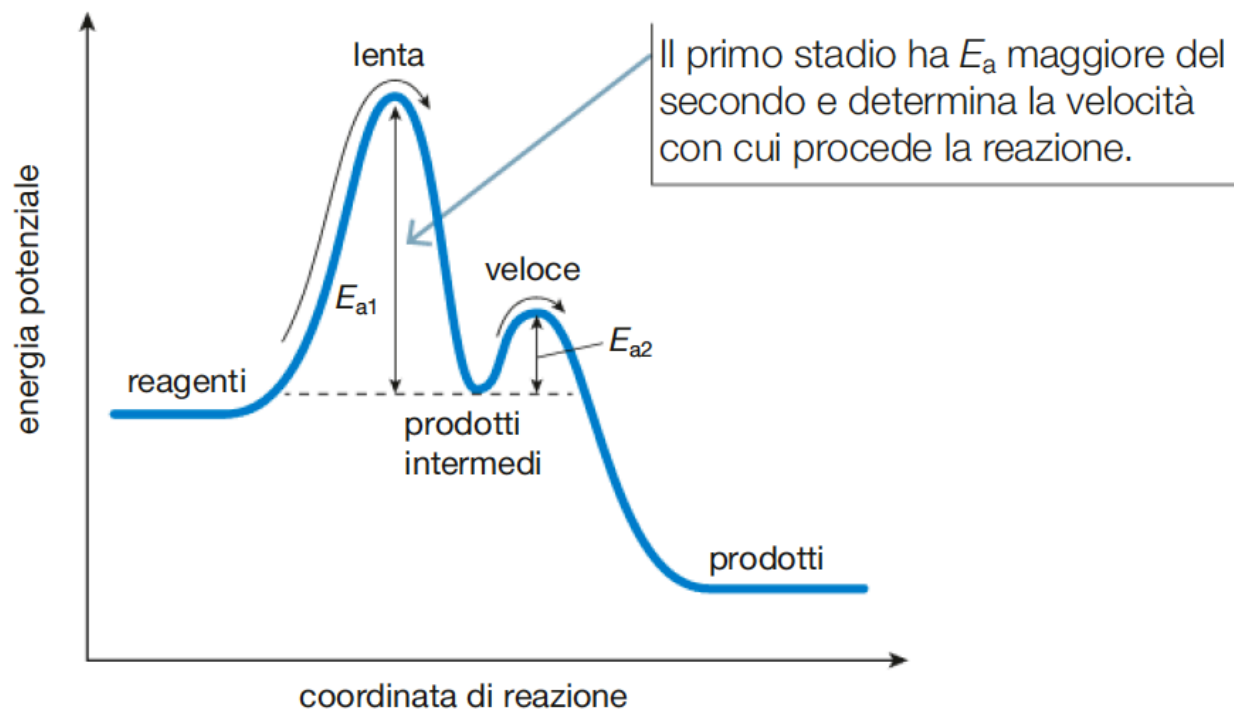
La presenza di catalizzatori

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.

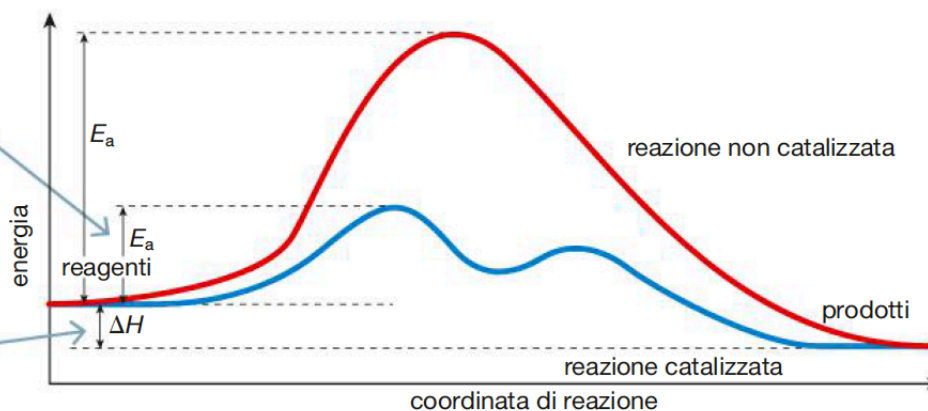


I catalizzatori

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 ΔH 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.

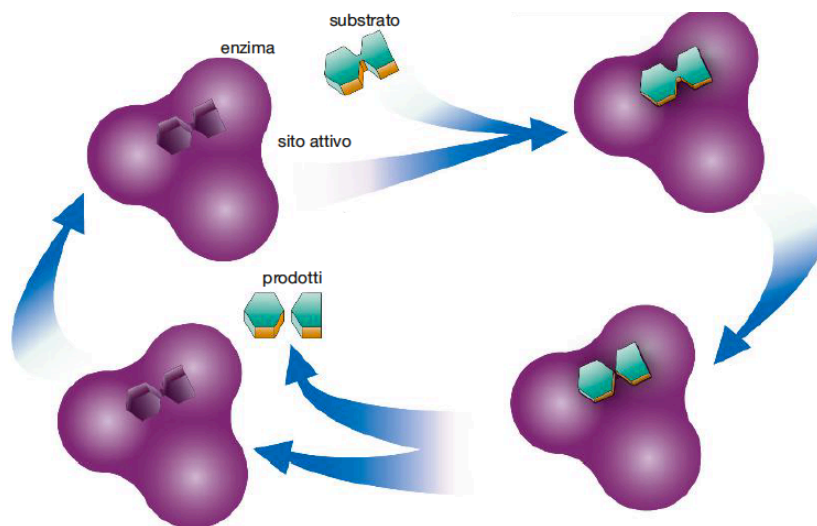
Le molecole biologiche sono molto complesse e in assenza di catalizzatori le loro reazioni sarebbero talmente lente da essere incompatibili con la vita stessa.

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

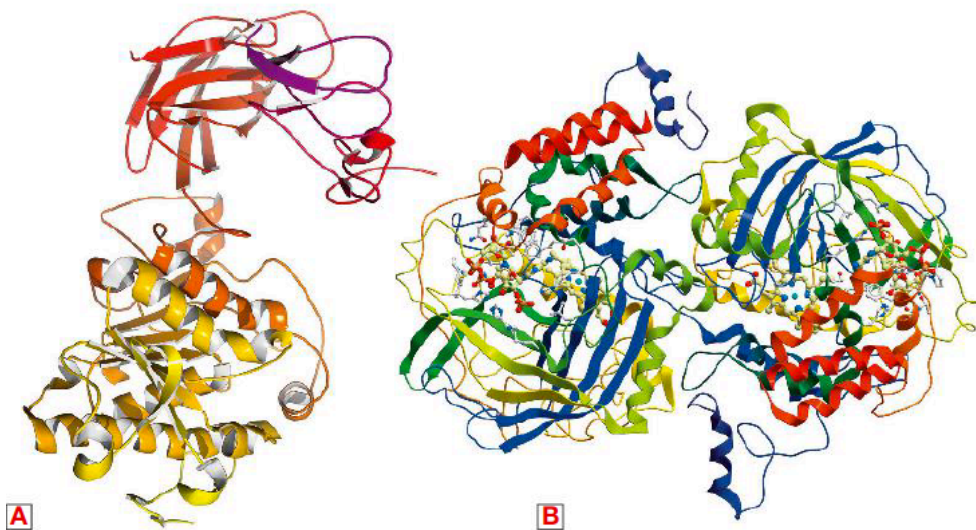
È fondamentale la forma del sito attivo che deve essere complementare a quella del substrato, come una chiave nella sua serratura.

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.