Università di Milano-Bicocca

Dipartimento di Scienze dell'Ambiente e della Terra

LA SCALA DEI TEMPI NEI PROCESSI CHIMICI

Maurizio Bruschi

La scala dei tempi nelle reazioni chimiche

La freccia del tempo come noi la percepiamo è determinata dall'evoluzione irreversibile dei processi chimici e fisici

Se tutto fosse in condizioni di equilibrio statico e immutabile non avremmo una 'freccia del tempo'

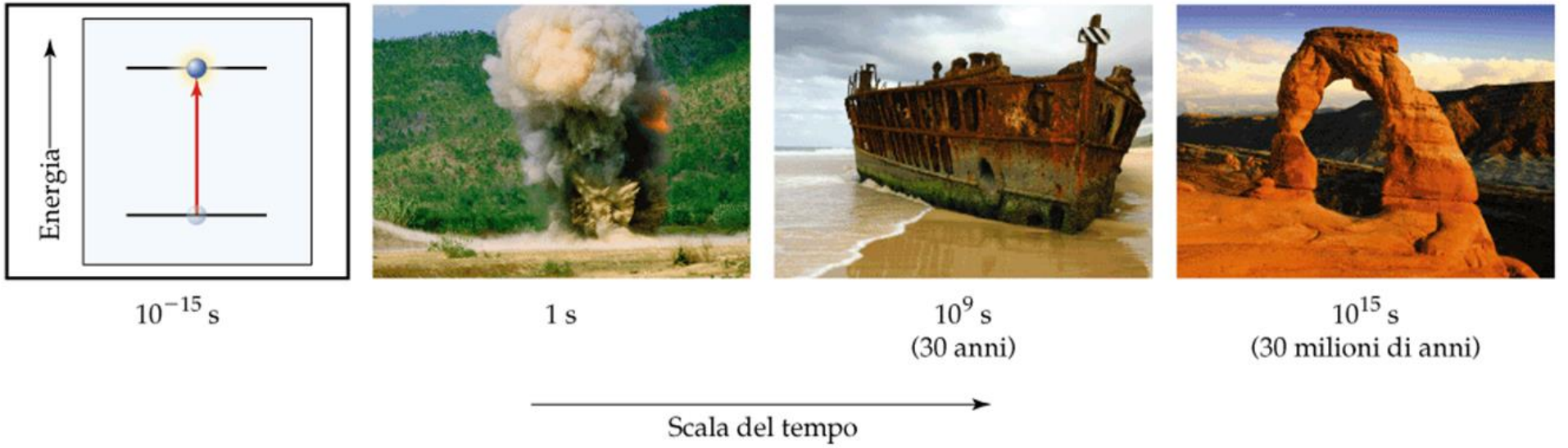
La scala dei tempi nelle reazioni chimiche

Il secondo principio della termodinamica definisce una freccia del tempo ma non ‘scandisce’ il tempo

Sono le differenti velocità di trasformazione determinano la scala dei tempi che ci permette di differenziare concettualmente i vari processi in gioco

La Scala dei Tempi nelle Reazioni Chimiche

I processi chimici avvengono su scale di tempo molto diverse. Perchè e da quali parametri dipende la velocità di una reazione?

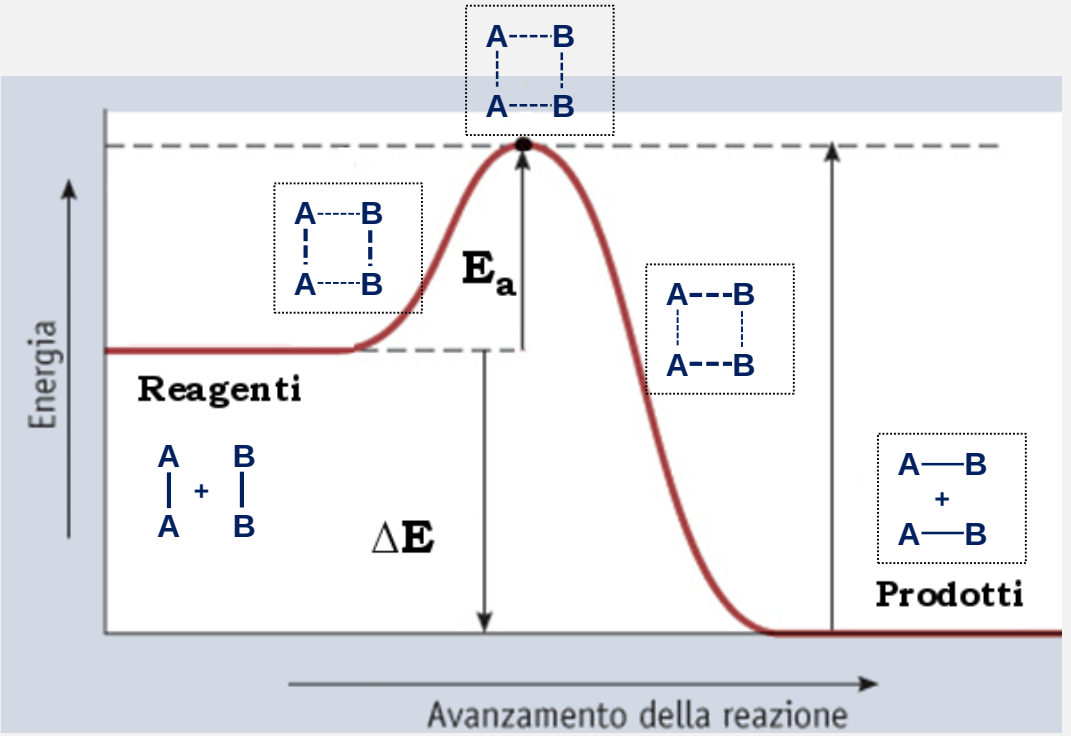


Perché le reazioni hanno velocità diverse?

A **livello microscopico** la velocità di una reazione dipende da:

- **Numero di urti nell'unità di tempo (concentrazione e temperatura)**
- **Energia cinetica delle particelle (temperatura)**
- **Energia di attivazione (E_a) del processo**

$$v \equiv -d[A_2]/dt = k[A_2][B_2]$$



Perché le reazioni hanno velocità diverse?

Nella mitologia greca Sisifo, condannato da Zeus per l'eternità a spingere un masso fin quasi in cima ad una montagna per poi vederselo sempre rotolare a valle, **non avrebbe prodotto alcuna reazione!**

Perché le reazioni hanno velocità diverse?

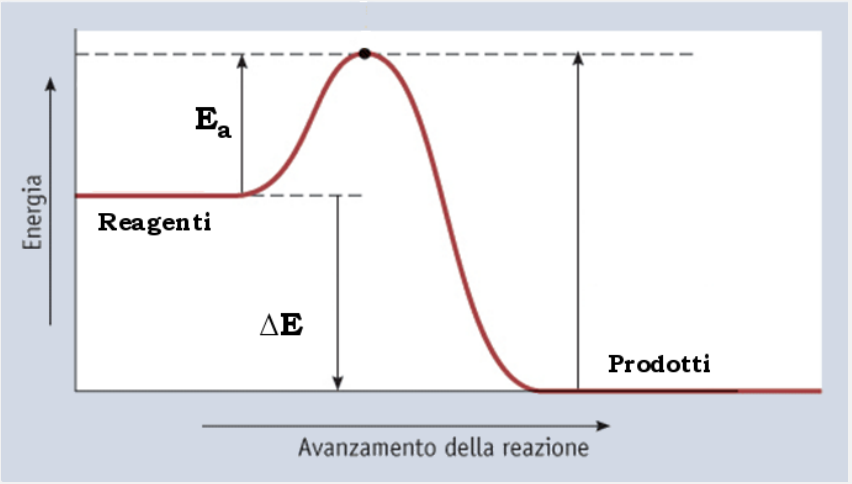
$A_2 + B_2 \rightarrow 2AB$ $\qquad v = k[A_2][B_2]$

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

Parametro che tiene conto dell'orientazione delle particelle

Frazione di particelle che da luogo all'evento reattivo (supera la barriera di attivazione)

Numero di collisioni nell'unità di tempo e di volume



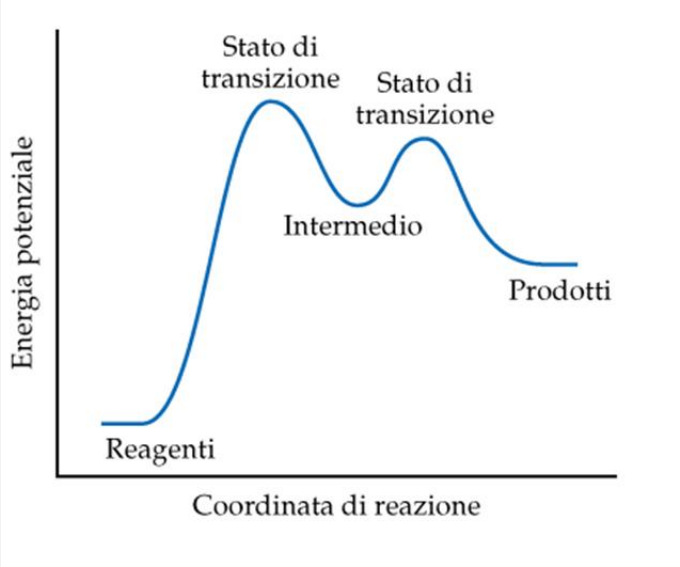
Il singolo evento reattivo avviene (quando avviene) in genere in un periodo di tempo molto breve

Il numero di eventi reattivi aumenta con il diminuire della barriera di attivazione e con l'aumentare della temperatura)

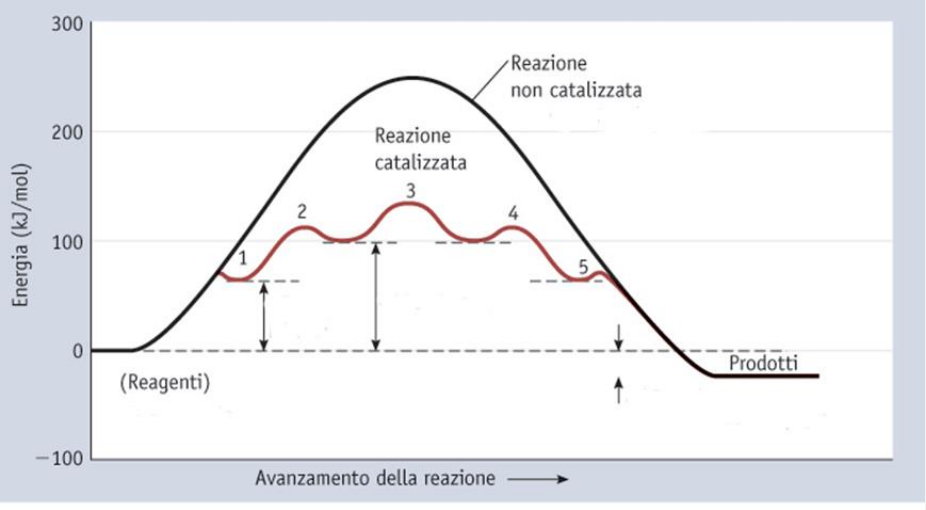
Perché le reazioni hanno velocità diverse?

A **livello microscopico** la velocità di una reazione dipende anche da:

Meccanismo della reazione



Presenza di un catalizzatore



Perché le reazioni hanno velocità diverse?

Come i tempi di una reazione dipendono dall'energia di attivazione:

E_a (kcal/mol)	$t_{1/2}$
5	30 ns
10	2.6 ms
15	12 ms
20	57 s
25	3.2 giorni
30	41 anni

Qual è il limite alla velocità di una reazione?

- **La scala del tempo dei femtosecondi (1fs = 10^{-15}s) rappresenta il limite temporale dei processi reattivi in chimica poiché è su questa scala che le molecole collidono e scambiano energia nel corso di un evento reattivo**

Femtochimica: termine introdotto per designare quella branca della cinetica chimica che studia i processi elementari ultraveloci, che avvengono cioè in tempi brevissimi

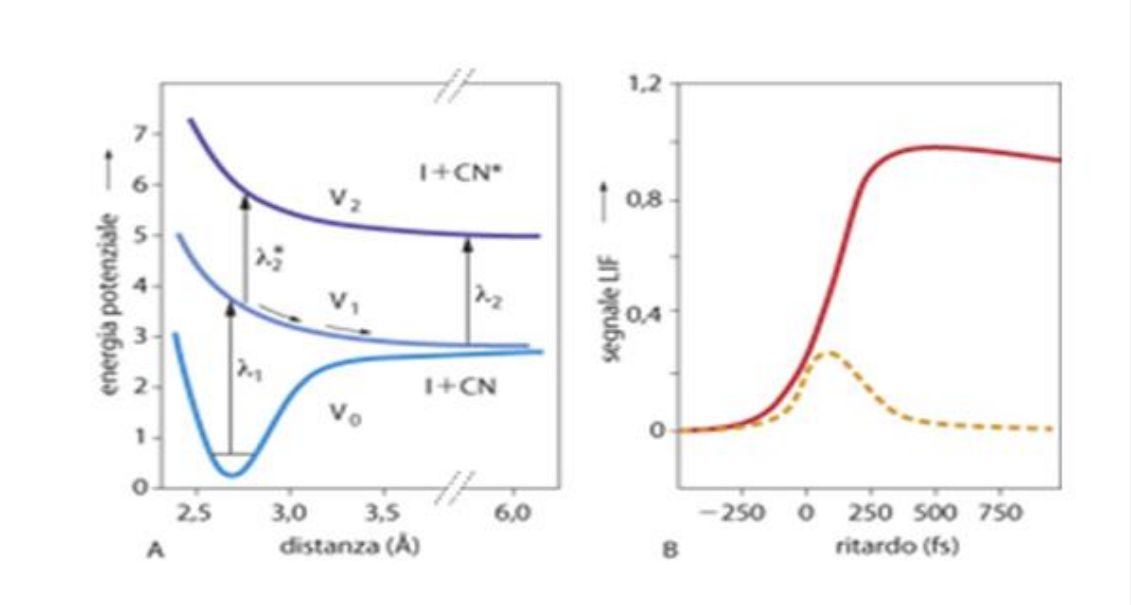
Ahmed Hassan Zewail: premio Nobel per la chimica nel 1999 «*per i suoi studi sugli stati di transizione delle reazioni chimiche utilizzando la spettroscopia risolta al femtosecondo*»

Qual è il Limite alla Velocità di una Reazione?

Un esempio di reazione velocissima, studiata con la **spettroscopia risolta al fs** è la dissociazione della molecola di I−CN (ioduro di cianogeno) secondo la reazione

$$I{-}CN \rightarrow [\, I\cdots CN]^{\ddagger *} \rightarrow I + CN$$

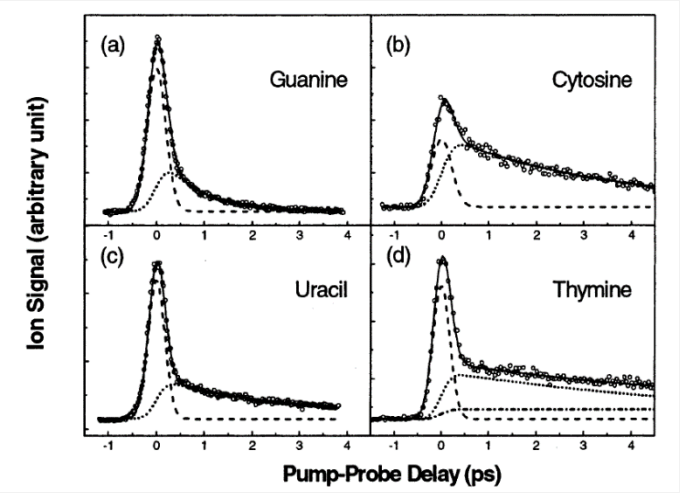
Il tempo della dissociazione di ICN è stato misurato pari a 200 fs!



Qual è il Limite alla Velocità di una Reazione?

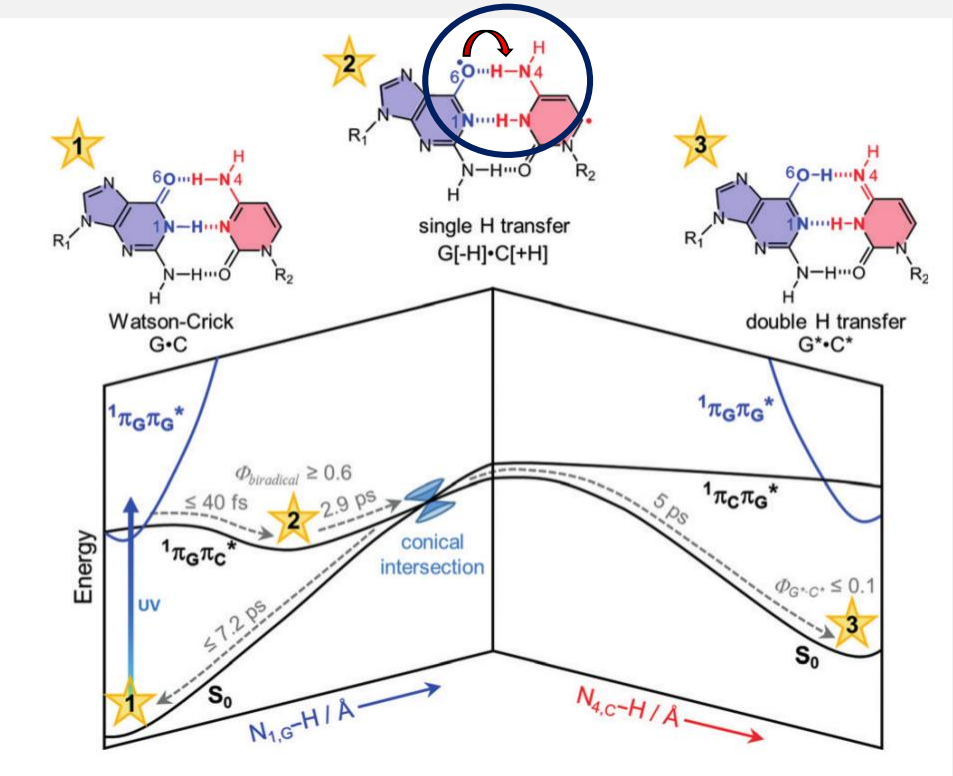
Quando il DNA è irraggiato con luce UV le basi azotate sono eccitate a stati a più alta energia e possono dare reazioni fotochimiche che portano a mutazioni nella struttura.

Con la spetroscopia risolta al femtosecondo è stato osservato che questi stati eccitati decadono in modo rapidissimo **(pochi ps)** proteggendo il DNA da reazioni indesiderate



Qual è il Limite alla Velocità di una Reazione?

Recentemente (2015) è stato osservato che nel rilassamento dagli stati eccitati per irraggimento UV delle coppie di basi del DNA si ha il trasferimento di un atomo di idrogeno tra le due basi. Questo processo potrebbe essere coinvolto nella protezione del DNA dai danni indotti dalla luce.



Il trasferimento dell'atomo di idrogeno avviene in un tempo < 40 fs!!!

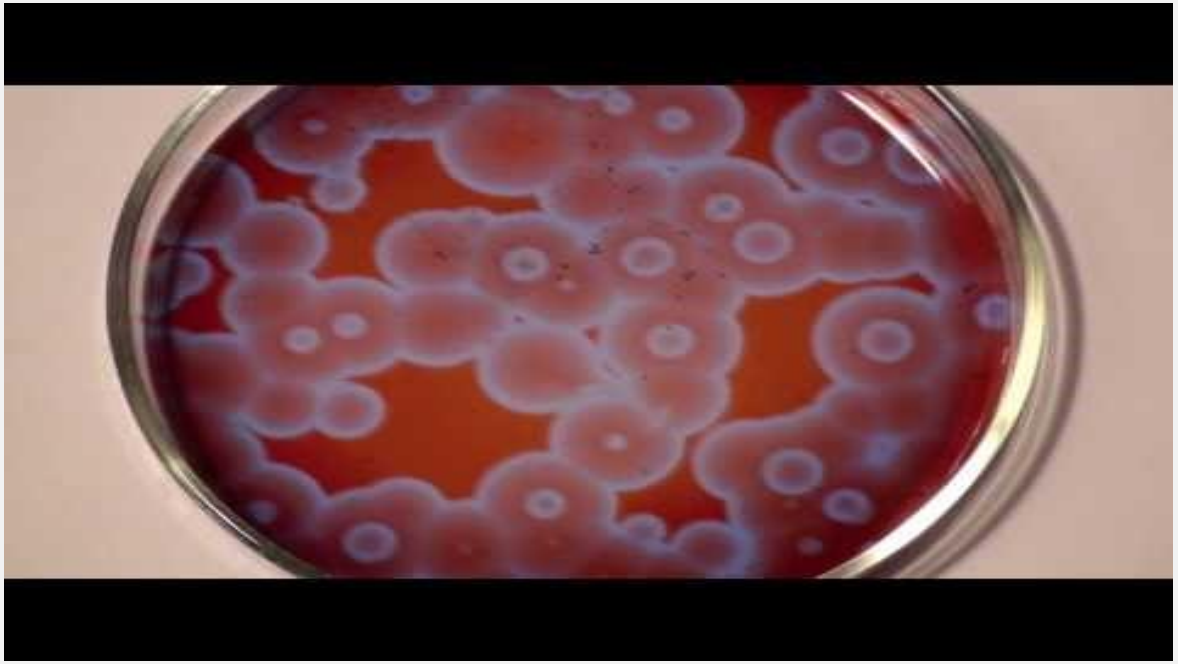
Le Reazioni Oscillanti e i Cicli Biologici

Una **reazione oscillante** è una reazione chimica in cui le concentrazioni di specie chimiche coinvolte nella reazione variano periodicamente.

La più nota reazione oscillante è quella di Belousov–Zhabotinskii (ZB) riportata nel 1956 dal biochimico russo Belousov e descritta in un articolo non pubblicato in quanto rifiutato dalla rivista.

Le Reazioni Oscillanti e i Cicli Biologici

$$2\ BrO_3^- + 3\ CH_2(COOH)_2 + 2H^+ \rightarrow 3\ CO_2 + 2\ BrCH(COOH)_2 + 4\ H_2O$$



La reazione è catalizzata dalla coppia Ce(IV)/Ce(III) oppure dalla coppia $[Fe(phen)_3]^{3+}/[Fe(phen)_3]^{2+}$ le cui variazioni nella concentrazione determinano i cambiamenti di colore

Le Reazioni Oscillanti e i Cicli Biologici

La possibilità che avvenga una reazione oscillante è legata alle seguente condizioni generali:

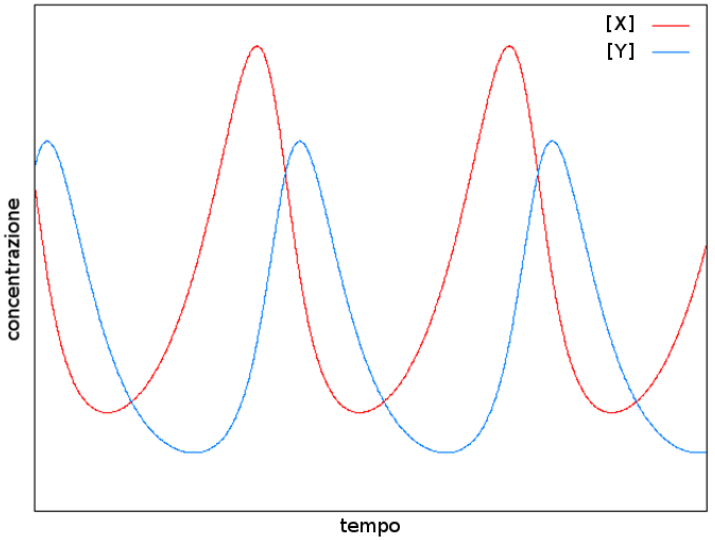
- La reazione deve essere lontana dalla condizione di equilibrio termodinamico ($\Delta G << 0$).
- Deve esistere almeno un passaggio intermedio autocatalitico (o autoinibitorio), e perciò la reazione deve giungere alla formazione dei prodotti in modo non lineare.
- Il sistema deve possedere almeno due stati stazionari.
- Il sistema deve essere aperto e scambiare energia e materia con l'ambiente.

Le Reazioni Oscillanti e i Cicli Biologici

La reazione BZ è molto complessa ed il suo meccanismo è stato descritto nel 1972 da Field, Koros e Noyes (meccanismo FKN).

Un modello più semplice di reazione oscillante è quello di **Lotka – Volterra**

$$R + X \rightarrow 2X$$
$$X + Y \rightarrow 2Y$$
$$Y \rightarrow P$$



Le Reazioni Oscillanti e i Cicli Biologici

Le reazioni oscillanti con un lungo periodo assumono grande importanza in **cronobiologia**, regolando i ritmi biologici. I modelli cinetici sviluppati per descrivere le reazioni oscillanti trovano diverse applicazioni in biologia per descrivere alcuni processi periodici.

- Variazione delle popolazioni prede-predatori in un ecosistema
- Battito cardiaco
- Inibizione competitiva da parte degli enzimi,
- Oscillazione nella concentrazione di alcune specie nel corso della glicolisi
- Oscillazione della concentrazione nel sangue del livello di testosterone

Reazioni lente: Perché non bruciamo?

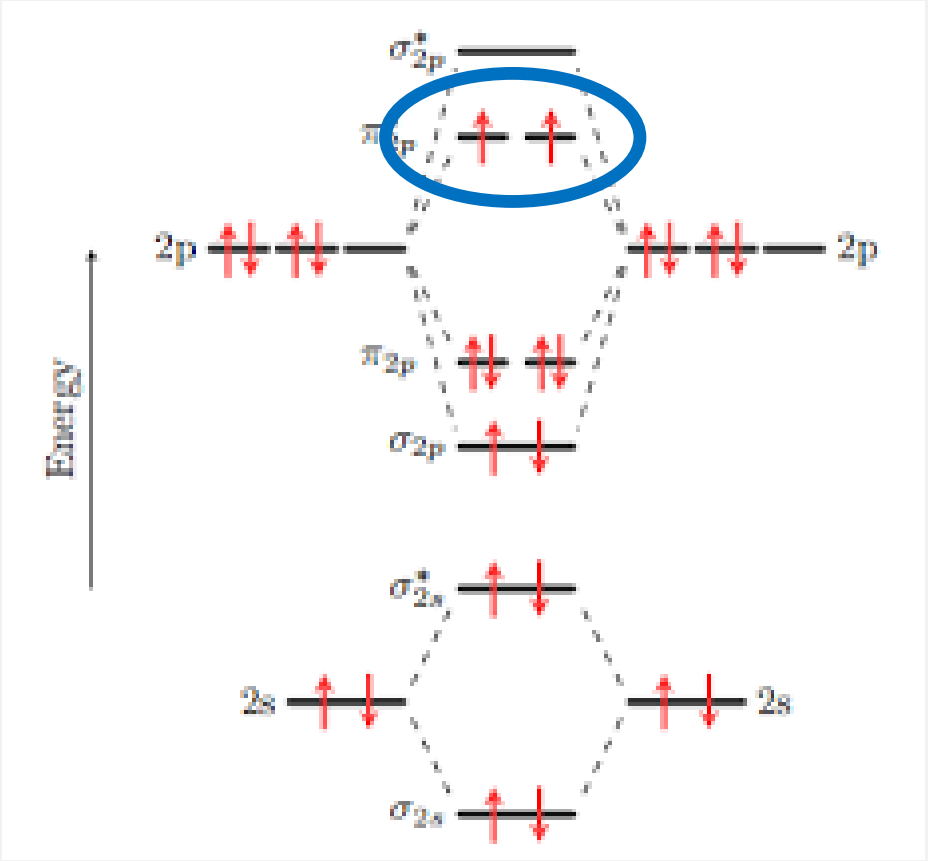
La reazione di combustione del saccarosio (e della materia organica in generale) con O_2 è fortemente esoergonica

$C_{12}H_{22}O_{11} + 12O_2 \rightarrow 12CO_2 + 11H_2O$ $\Delta G° = -1349$ kcal/mol

Tuttavia una zolletta di zucchero può essere lasciato all'aria per decenni a temperatura ambiente senza osservare una apprezzabile reazione

Reazioni lente: Perché non bruciamo?

Diagramma orbitalico O_2



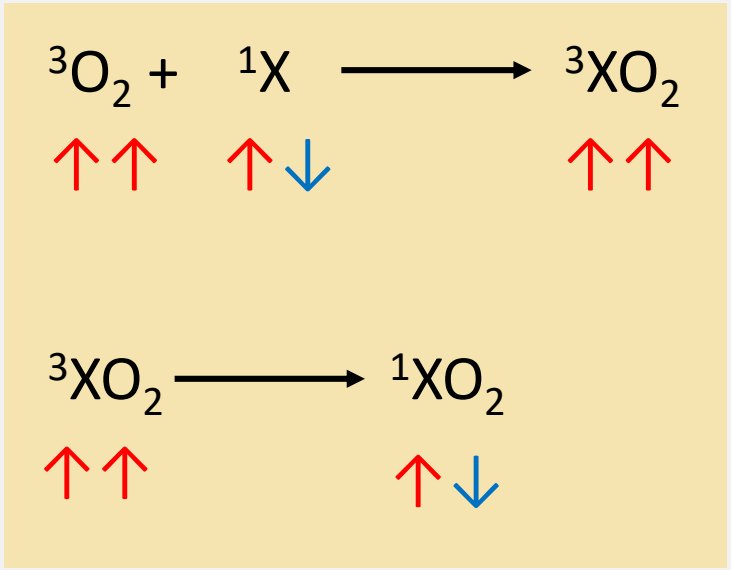
La principale barriera energetica alla reazione dell'O_2 con substrati organici è dovuta al fatto che l'O_2 contiene due elettroni spaiati.

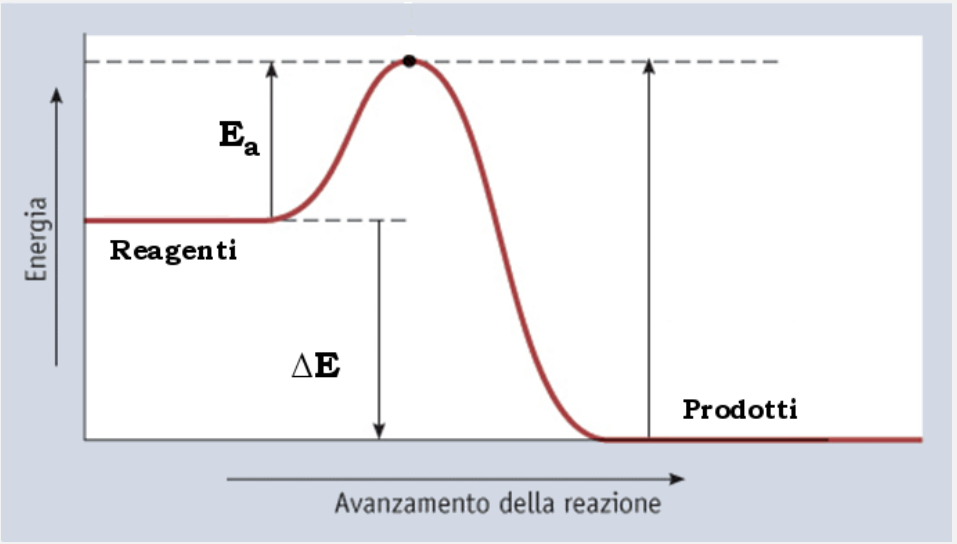
$$^3O_2 + {}^1X \not\rightarrow {}^1XO_2$$

↑↑ ↑↓ ↑↓

Le reazioni tra molecule son molto più brevi rispetto al tempo necessario per l'inversione dello spin!

Reazioni lente: Perche non bruciamo?



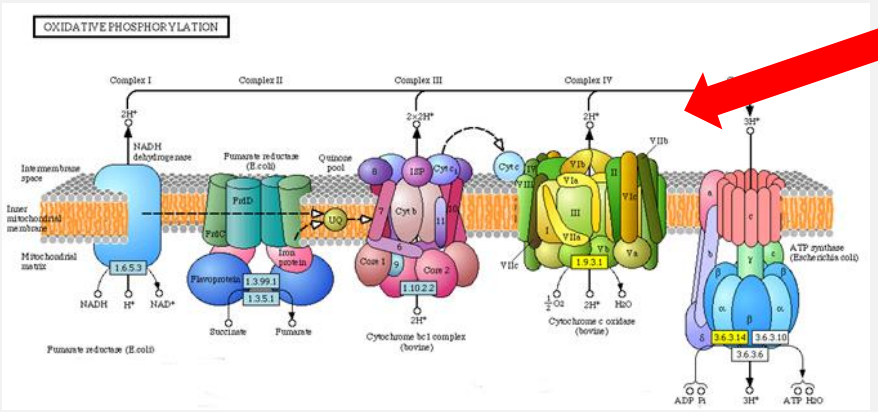


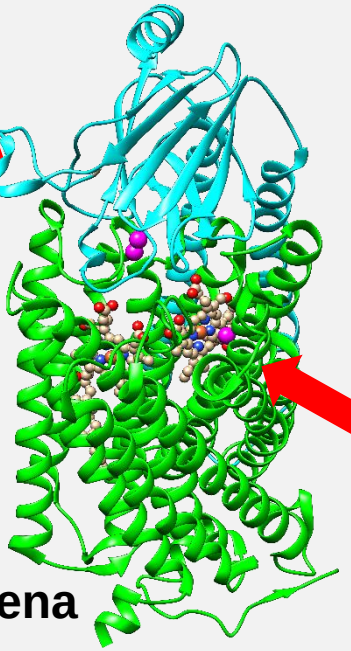
Energia di attivazione:
40-70 kcal/mol

Reazioni Lente: Come gli Enzimi Riducono la Barriera?

Come fanno i metalloenzimi a ridurre la barriera?

Come fanno i metalloenzimi a controllare la reazione in modo da ottenere prodotti diversi?

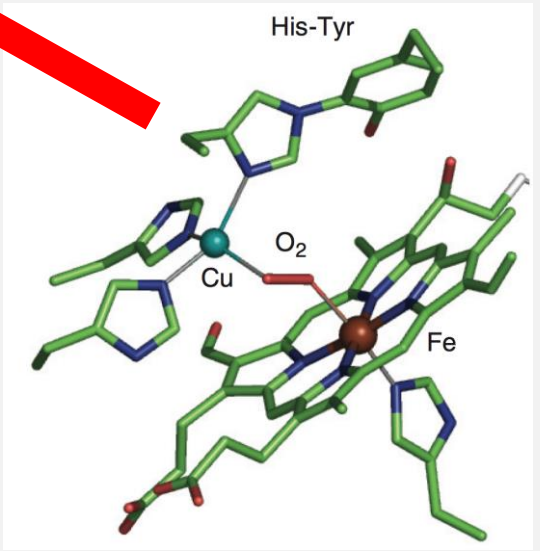




L'enzima **citocromo c ossidasi alla fine della catena di trasporto degli elettroni** riduce O_2 in H_2O

$$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$$

l'O_2 viene legato a ioni metallici paramagnetici che 'aggirano' il vincolo dato dallo spin



Grazie per l'attenzione!