

Prefazione

Questo manuale raccoglie, con qualche ampliamento, i testi delle lezioni di Cinetica Chimica che sto svolgendo nell'insegnamento di Chimica Fisica per il corso di laurea in Chimica e Tecnologia Farmaceutiche (CTF) all'Università di Bologna. In precedenza i testi formavano gli appunti del corso "complementare" di Cinetica Chimica che tenni dal 1985 al 1993 per la laurea in Chimica nella stessa università. Entrambi gli insegnamenti non prevedono, sfortunatamente, attività pratiche di laboratorio.

Perché pubblicare queste lezioni quando esistono in commercio ottimi testi di Cinetica e di Chimica Fisica comprendenti uno o più ampi capitoli riservati all'argomento? Confesso di essere stato affascinato dalla cinetica fin da studente, diventata, più tardi, il mio campo di ricerca. Questo fascino deriva principalmente dal fatto che le equazioni che descrivono la velocità con cui avvengono le reazioni chimiche e l'interpretazione del loro meccanismo molecolare non si possono prevedere a priori. Al contrario della termodinamica che fornisce strumenti e funzioni matematiche attraverso cui stabilire se, in condizioni date, un sistema chimico evolverà spontaneamente in un verso o in quello opposto e calcolare con buona approssimazione le costanti di equilibrio e altre grandezze chimico-fisiche, in cinetica nulla è prevedibile: per ricavare le equazioni di velocità e proporre i meccanismi di reazione è richiesto un preventivo lungo e laborioso lavoro di laboratorio. La cinetica chimica è quindi una scienza prettamente sperimentale. Anche i risultati che si ottengono e i meccanismi proposti valgono entro certi intervalli dei parametri caratteristici di una data reazione: temperatura, concentrazioni, forza ionica.

Proprio perché il corso di Chimica Fisica per CTF non prevede attività di laboratorio è difficile far capire agli studenti il carattere sperimentale della cinetica chimica.

In queste lezioni ho cercato di supplire, almeno in parte, a questa carenza attraverso esempi pratici sviluppati in dettaglio usando dati sperimentali reperibili in letteratura, ragionandoli e trattandoli come farebbe un cinetista.

Nei Capitoli 1-6 sono illustrati i concetti fondamentali, i metodi sperimentali con cui si perviene alle equazioni di velocità e la dipendenza delle costanti cinetiche dalla temperatura e dalla forza ionica (cinetica sperimentale o empirica). Nel Capitolo 7 il concetto di meccanismo di reazione è introdotto attraverso l'individuazione sperimentale degli intermedi di reazione, vengono discusse e applicate le due approssimazioni che si usano nell'analisi dei meccanismi di reazione e riportate in dettaglio due recenti indagini cinetiche in modo che gli studenti possano riper-

correre il cammino effettuato dai ricercatori. Il Capitolo 8 tratta brevemente l'integrazione numerica delle equazioni differenziali che scaturiscono dai meccanismi di reazione, resa oggi relativamente semplice e veloce dallo straordinario sviluppo dei personal computers e da opportuni programmi di calcolo. Sono ripresi esempi di analisi di meccanismi per integrazione numerica senza uso di approssimazioni. Cenni sulle reazioni monomolecolari sono esposti nel Capitolo 9. Non poteva mancare un capitolo (il 10) contenente le nozioni di base di catalisi in fase omogenea, in questo capitolo sono anche illustrate le reazioni catalizzate da enzimi e la loro interpretazione in base al modello di Micaelis-Menten. I Capitoli 7-10 si riferiscono alla cinetica interpretativa.

Il Capitolo 11 tratta la cinetica delle reazioni chimiche oscillanti in cui le concentrazioni degli intermedi e dei catalizzatori variano periodicamente nel tempo, le evidenze sperimentali e l'interpretazione meccanicistica sono riportate per i due sistemi più noti e studiati: la reazione di Belousov-Zhabotinsky e quella di Briggs-Rauscher. Il manuale termina con il Capitolo 12 nel quale sono proposti esercizi e problemi con le relative risposte.

Come si evince dal titolo, nel manuale non viene trattata la Dinamica delle Reazioni Chimiche (cinetica teorica) che interpreta i fenomeni cinetici in base alla meccanica quantistica; le previsioni della dinamica chimica, in base alla teoria dello stato di transizione e considerando moti armonici sono possibili per reazioni relativamente semplici (circa una cinquantina di atomi) in fase gas e devono comunque confrontarsi con i dati sperimentali.

Desidero ringraziare in modo particolare la prof. Marina Mastragostino, ordinario di Chimica Fisica nell'Università di Bologna, che ha pazientemente letto e revisionato il manoscritto fornendomi preziosi consigli e suggerimenti per migliorare il contenuto.

Ringrazio la Dott. Silvia Maschio, delle Edizioni CompoMat, per la cura posta nell'editing del volume.

Nonostante abbia letto, riletto e corretto le bozze, saranno inevitabilmente rimasti refusi ed errori di stampa, di cui mi assumo tutta la responsabilità. Sarò grato agli studenti e ai docenti che li segnaleranno.

Bologna, maggio 2011

RINALDO CERVELLATI