

**Dispense** - Facoltà di Scienze MM.FF.NN.



Pavia University Press

Edizioni dell'Università degli Studi di Pavia

# APPUNTI DI CINETICA CHIMICA

**Umberto Anselmi Tamburini - Giorgio Flor**

Dis**TP**ense online  
Università degli Studi di Pavia  
Biblioteca Delle Scienze



Copyright © 2009 Umberto Anselmi Tamburini - Giorgio Flor – Alcuni Diritti Riservati  
Quest'opera è rilasciata ai termini della licenza Creative Commons  
Attribuzione-Non commerciale-Non opere derivate 2.5 italiana



# Indice

---

<b>Introduzione.....</b>	<b>3</b>
<b>Reazioni in sistemi omogenei.....</b>	<b>4</b>
Richiami dei concetti di velocità di reazione e di ordine di reazione .....	4
Studio cinetico di una reazione .....	7
<u>Principio della massima semplicità'</u> .....	8
<u>Principio della minima variazione strutturale</u> .....	8
<b>Determinazione dell'equazione cinetica.....</b>	<b>9</b>
Metodi per integrazione.....	10
Derivazione delle equazioni cinetiche in forma integrata .....	10
<u>Reazioni del primo ordine</u> .....	10
<u>Reazioni del secondo ordine</u> .....	10
Confronto con i dati.....	12
sperimentali .....	12
<u>Uso di fit non lineari</u> .....	13
<u>Uso delle equazioni cinetiche integrate in forma linearizzata</u> .....	13
<u>Utilizzo dei periodi di semitrasformazione</u> .....	14
Metodo differenziale. ....	15
Metodi basati sulla degenerazione dell'ordine.....	16
Metodo per isolamento. ....	16
Metodo della concentrazione iniziale costante di un reagente .....	17
<b>Determinazione sperimentale dell'energia di attivazione .....</b>	<b>19</b>
<b>Metodi sperimentali per lo studio delle reazioni lente. ....</b>	<b>20</b>
Introduzione ai metodi di misura.....	20
Metodi chimici .....	21
In fase gassosa.....	21
In fase liquida .....	22
Metodi fisici .....	22
Metodi fisici in fase gassosa.....	23
<u>Misure di Pressione</u> .....	23
<u>Metodi spettroscopici</u> .....	23
<u>Misure di conducibilità termica</u> .....	24
<u>Metodo gas-cromatografico</u> .....	25
<u>Spettrometria di massa</u> .....	26
<u>Conduttometrico</u> .....	26
Metodi fisici in fase liquida.....	26
<u>Potenziometrico</u> .....	27
<u>Polarografico</u> .....	27
<u>Polarimetrico</u> .....	28
<u>Spettrofotometrico</u> .....	28
<u>Dilatometrico</u> .....	29
<u>Metodo dei traccianti</u> .....	30
<u>Rifrattometrico</u> .....	30
<b>Metodi sperimentali per lo studio di reazioni veloci. ....</b>	<b>30</b>
Introduzione .....	30
Metodi di rilassamento chimico. ....	31
Flash-fotolisi.....	35
Onde shock.....	36
Metodi dinamici .....	37
Fasci molecolari .....	39

# Introduzione

Le reazioni chimiche possono essere suddivise in due categorie :

- ⇒ *reazioni in sistemi omogenei*, caratterizzate dalla presenza di una sola fase durante l'intero decorso del processo,
- ⇒ *reazioni in sistemi eterogenei*.

Questi due tipi di reazione non possono essere trattati congiuntamente: le differenze sono tali da richiedere diversi metodi sperimentali e, soprattutto, differenti equazioni cinetiche. Si consideri il caso di una semplice reazione omogenea in fase gassosa, ad esempio la decomposizione del pentossido d'azoto:

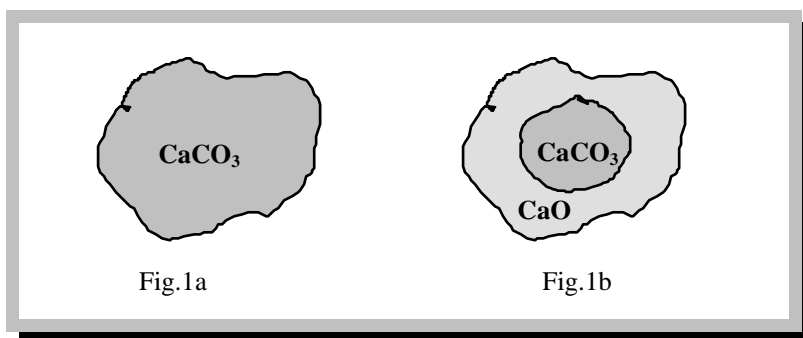


ad un certo istante l'attività di  $\text{N}_2\text{O}_5$ ,  $\text{NO}_2$  e di  $\text{O}_2$  (oppure, supponendo un comportamento ideale, la loro pressione parziale) ha lo stesso valore in qualsiasi punto del recipiente che contiene i gas. L'evoluzione della reazione potrà quindi essere seguita misurando in continuo la variazione dell'attività dei reagenti o dei prodotti in funzione del tempo.

Consideriamo ora un processo eterogeneo, ad esempio la decomposizione del carbonato di calcio:



supponiamo che il reagente sia costituito da una particella di forma sferoidale (figura 1). Ad un certo stadio di avanzamento della



reazione la situazione potrebbe essere quella schematizzata in figura 1b: esiste una regione non ancora reagita circondata da una regione tutta occupata dal prodotto solido della reazione ( $\text{CaO}$ ). L'attività del prodotto è unitaria in tale regione

mentre è pari a zero nella regione in cui si trova ancora il reagente: il processo non può quindi essere seguito misurando la variazione delle attività (concentrazioni) delle speci chimiche coinvolte. Inoltre, la cinetica di queste reazioni non dipende solo dal valore assunto dai parametri termodinamici  $T$  e  $p$ , ma anche da altri fattori, quali la velocità con cui si possono formare e si accrescono i nuclei della fase prodotto, oppure la velocità con cui può avanzare l'interfaccia che separa il reagente dal prodotto, oppure ancora dalla velocità di diffusione del prodotto gassoso ( $\text{CO}_2$ ) attraverso lo strato del prodotto ( $\text{CaO}$ ).

Nei capitoli seguenti rivolgeremo la nostra attenzione esclusivamente sugli strumenti concettuali ed i metodi sperimentali utilizzati per lo studio delle reazioni in fase omogenea. La reattività in processi

eterogenei presenta un grado di complessità superiore e può essere ben compresa solamente nell'ambito di una trattazione specialistica che supera i limiti di questo corso. Nell'ambito della reattività in fase omogenea verrà data particolare enfasi agli aspetti pratici connessi con la raccolta e la elaborazione dei dati sperimentali; la trattazione si limiterà quindi alla cosiddetta cinetica chimica classica. L'approccio sarà quindi del tutto fenomenologico, rimandando ad altri libri di testo la giustificazione del formalismo cinetico sulla base dei principi della reattività atomica e molecolare.

## Reazioni in sistemi omogenei

**RICHIAMI DEI CONCETTI DI VELOCITÀ DI REAZIONE E DI ORDINE DI REAZIONE**

La velocità di una reazione chimica ( $v$ ) viene in genere espressa in funzione di una delle sostanze che vi prendono parte come reagente o come prodotto; ad esempio per la reazione



vi sono quattro possibili definizioni della velocità

$$\begin{aligned} v_A &= -\frac{d[A]}{dt} \\ v_B &= -\frac{d[B]}{dt} \\ v_C &= \frac{d[C]}{dt} \\ v_D &= \frac{d[D]}{dt} \end{aligned} \quad (2)$$

dove  $[A]$ ,  $[B]$ ,  $[C]$ ,  $[D]$  rappresentano i valori istantanei della concentrazione molare delle diverse specie al tempo  $t$ ; si deve notare che i valori delle velocità così definite (tutti positivi) non sono in genere uguali e pertanto è sempre necessario precisare quale specie viene considerata. È evidente, infatti, che  $v_A = v_B = v_C = v_D$  solo nel caso in cui la reazione avvenga tra una mole di  $A$  e una mole di  $B$  per dare una mole di  $C$  ed una di  $D$ . Se consideriamo invece la reazione  $A + 2B \rightarrow C$  la velocità con cui reagisce  $A$  è sempre pari alla metà della velocità con cui si trasforma  $B$ :

$$v_A = -\frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{2} \frac{d[B]}{dt} \quad (3)$$

in generale si scriverà quindi:

$$v_A = -\frac{1}{\gamma} \frac{d[X]}{dt} \quad (4)$$

in cui  $\gamma$  indica il coefficiente stechiometrico preso con il valore

negativo per i reagenti e positivo per i prodotti.

Comunque nella maggior parte dei casi è l'interazione dei reagenti che determina la velocità di reazione, per cui in genere si utilizza la forma  $-d[\text{reagenti}]/dt$ . Nel caso particolare della reazione (1) in seguito la velocità di reazione verrà sempre espressa in termini della scomparsa della specie A.

È noto che la velocità di reazione può essere influenzata da un vasto numero di fattori, ad esempio:

- la concentrazione dei reagenti;
- la concentrazione dei prodotti;
- la concentrazione degli eventuali catalizzatori;
- la temperatura;
- la pressione totale del sistema;
- la forza ionica totale del sistema di reazione (*nel caso di reazioni tra ioni*);
- l'intensità della radiazione assorbita dal sistema (*nel caso di reazioni fotochimiche*).

Per un gran numero di reazioni la velocità istantanea di scomparsa del reagente A può essere espressa attraverso il prodotto di due funzioni: una che dipende esclusivamente dalla concentrazione dei reagenti e l'altra dagli altri parametri, vale a dire:

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = \chi(T, [\text{cat.}], P, \dots) f[\text{reagenti}] \quad (5)$$

La funzione  $\chi(T, [\text{cat.}], P, \dots)$  generalmente contratta a  $\chi$  è definita costante cinetica o anche velocità specifica di reazione ed è una grandezza indipendente dalla concentrazione delle specie. Per la seconda funzione, quella che dipende dalla concentrazione dei reagenti A e B, viene generalmente utilizzata una espressione del tipo:

$$f(A, B) = [A]^a [B]^b \quad (6)$$

cosicché l'equazione (5) si riduce a:

$$-\frac{d[A]}{dt} = \chi [A]^a [B]^b \quad (7)$$

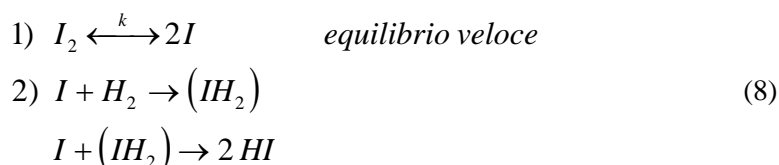
Questa espressione viene largamente utilizzata in quanto presenta il vantaggio di mostrare in modo esplicito la dipendenza dalle concentrazioni dei reagenti, che rappresentano la grandezza che maggiormente influenza la velocità di reazione e che risulta anche più facilmente controllabile in un normale processo chimico in fase omogenea.

Nella (7) i parametri  $a$  e  $b$  definiscono il cosiddetto ordine di reazione rispetto ai reagenti A e B e la loro somma ( $a+b$ ) l'ordine globale della reazione.

Nelle reazioni elementari, cioè quelle costituite da un solo

stadio, l'ordine di reazione assume i valori positivi ed interi (1, 2, 3) e coincide con la molecolarità indicata dalla stechiometria della reazione stessa.

Le reazioni di questo tipo sono però estremamente rare. La stessa reazione  $H_2 + I_2 \rightarrow 2 HI$ , per lungo tempo ritenuta elementare (cioè dovuta alla collisione di una molecola di  $H_2$  con una di  $I_2$ ) si è poi dimostrata, ad uno studio più attento, essere caratterizzata da un meccanismo complesso. Infatti Sullivan (1967) confrontando le velocità di formazione di HI determinate per via termica e fotochimica ha potuto mostrare che i risultati sperimentali ottenuti nella reazione "oscura" sono consistenti con il seguente meccanismo:



Gli ultimi due stadi sono caratterizzati da una velocità confrontabile e possono essere quindi sommati per dare:



che porterebbe quindi a considerare una equazione cinetica del tipo:

$$v = \chi [I]^2 [H_2] \quad (10)$$

Ricordando però che:

$$k = \frac{[I]^2}{[I_2]} \quad (11)$$

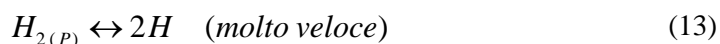
l'equazione cinetica globale può essere scritta anche nel seguente modo:

$$v = k' [I_2] [H_2] \quad \text{con } k' = \chi k \quad (12)$$

in cui l'ordine risulta essere uguale a due, ma la costante  $k'$  è data dal prodotto di una costante cinetica  $\chi$  e di una costante di equilibrio  $k$ .

Questo esempio mette in evidenza un principio importante: mentre un meccanismo semplice porta sempre ad una corrispondenza tra molecolarità e ordine di una reazione, non necessariamente vale la relazione inversa. Infatti, il riscontro sperimentale di tale corrispondenza non è di per sé un indice sufficiente per ritenere che la reazione sia caratterizzata da un meccanismo semplice; la combinazione di più processi elementari può infatti portare ad una equazione cinetica globale che casualmente mostra una corrispondenza con la molecolarità della reazione, pur non essendo quest'ultima riscontrabile in nessuno degli stadi elementari del processo.

Nelle reazioni che presentano più stadi l'ordine di reazione può anche assumere valori frazionari (1/2-3/2) il che in genere è indice dell'intervento di una specie atomica prodotta dalla dissociazione di una molecola. Ciò si riscontra ad esempio per la conversione del para idrogeno in orto idrogeno il cui ordine è 3/2. Quest'ordine è il risultato del seguente meccanismo di reazione:



La velocità pertanto può essere scritta:

$$v = \chi P_H P_{H_{2(P)}} \quad (15)$$

ma poiché, per l'equilibrio (13),

$$k_p = \frac{P_H^2}{P_{H_{2(P)}}} \quad (16)$$

sostituendo nella (15) si ha:

$$v = \chi P_{H_{2(P)}} k_p^{1/2} P_{H_{2(P)}}^{1/2} = \chi' P_{H_{2(P)}}^{3/2} \quad (17)$$

Infine nel caso di reazioni a più stadi elementari tutti caratterizzati da velocità dello stesso ordine di grandezza, l'ordine può assumere valori zero, interi, frazionari ed in alcuni casi non è neppure possibile parlare di ordine di reazione come ad esempio per il processo bimolecolare  $H_2 + Br_2 \rightarrow 2HBr$  per il quale la velocità  $v$  è una funzione complessa delle concentrazioni dei reagenti e del prodotto:

$$v = \frac{k' + [Br_2]^{1/2} [H_2]}{k + \frac{[HBr]}{[Br_2]}} \quad (18)$$

### STUDIO CINETICO DI UNA REAZIONE

Lo studio di una reazione chimica richiede preliminarmente un gran numero di determinazioni sperimentali indispensabili

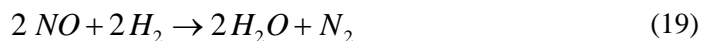
- per stabilire qualitativamente i fattori che possono influenzare la velocità e per rilevare gli eventuali intermedi (molecole, atomi, ioni, radicali liberi) che prendono parte agli stadi del processo;
- per poter ricavare in un secondo tempo la relazione tra la velocità e gli altri parametri in funzione del tempo.

Completato il lavoro sperimentale subentra la fase interpretativa il cui scopo finale è quello di stabilire lo schema di reazione; per fare ciò non vi sono regole precise. È evidente che lo schema di reazione proposto deve soddisfare l'espressione di velocità determinata sperimentalmente: pertanto l'ordine di reazione, se esiste, fornisce il maggior numero di informazioni. Inoltre sono di grande utilità sia considerazioni di tipo energetico, che consentono di scegliere tra le

possibili reazioni, quelle più probabili, sia alcuni principi guida, ad esempio quelli della *massima semplicità* e della *minima variazione strutturale*.

**Principio della massima semplicità**

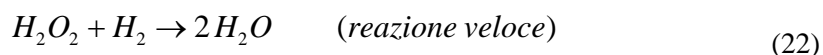
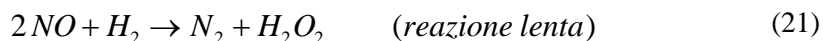
Poiché le reazioni chimiche avvengono per effetto degli urti tra le molecole dei reagenti, il primo principio suggerisce di considerare come reazioni elementari soprattutto quelle bimolecolari, naturalmente se ciò non è in contrasto con gli altri risultati di cui dispone. Così ad esempio la reazione



segue una cinetica del terzo ordine e soddisfa la legge di velocità:

$$v = \chi [NO]^2 [H_2] \quad (20)$$

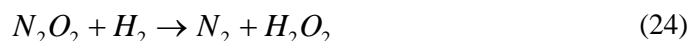
Cio' potrebbe essere spiegato ammettendo che il processo si sviluppi secondo il seguente schema:



In realtà lo stadio lento che comporta un processo trimolecolare non avviene ed il meccanismo ormai generalmente accettato prevede l'equilibrio veloce:



seguito da uno stadio lento dovuto alla reazione tra il dimero e  $H_2$ :



e dal processo veloce (22).

Pertanto in base a questo schema di reazioni la velocità è:

$$v = \chi [N_2O_2] [H_2] \quad (25)$$

Per effetto dell'equilibrio tra NO e  $N_2O_2$  si ha:

$$k = \frac{[N_2O_2]}{[NO]^2} \quad (26)$$

per cui

$$v = \chi k [NO]^2 [H_2] \quad (27)$$

Il processo quindi è effettivamente del terzo ordine ma nessuna delle reazioni elementari è più che bimolecolare.

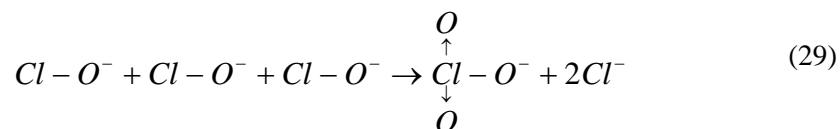
**Principio della minima variazione strutturale**

Il secondo principio guida si basa sulla considerazione che le reazioni elementari non interessano mai un gran numero di specie: pertanto in queste reazioni solo un numero molto limitato di legami deve essere

alterato, dal momento che la probabilità di rotture contemporanee di più legami è molto bassa. Questo vale in particolare per i legami di energia elevata. Per chiarire questo principio è utile servirsi di un esempio; consideriamo la reazione



e scriviamola in forma ionica:



Se l'equazione (29) rappresentasse una reazione elementare il processo sarebbe trimolecolare e di ordine tre e corrisponderebbe alla rottura di due legami Cl-O. Sperimentalmente si è osservato che la reazione è di ordine due rispetto all'ipoclorito; per spiegare questo risultato è necessario assumere che nel processo siano interessati due stadi, uno lento di ordine due in cui si ha la rottura di un solo legame Cl-O



ed uno veloce



In conclusione le reazioni che effettivamente avvengono non presentano la minor variazione strutturale possibile.

## Determinazione dell'equazione cinetica

Il punto chiave nel corso dello studio cinetico di una reazione è costituito dalla determinazione dell'equazione cinetica più appropriata per descriverne il comportamento sperimentale. Non esiste al riguardo un metodo analitico ben definito, ma le tecniche utilizzate si basano su di un approccio per approssimazioni successive.

Sulla base dei criteri generali discussi nel paragrafo precedente è possibile, almeno nel caso di reazioni semplici, ipotizzare un meccanismo di reazione e verificarlo attraverso un confronto quantitativo tra i dati cinetici ottenuti sperimentalmente, e l'andamento previsto sulla base della nostra ipotesi; nel caso di disaccordo il modello di reazione e le relative equazioni cinetiche vengono modificate fino al raggiungimento dello scopo.

La procedura qui delineata può essere condotta utilizzando diversi metodi, che generalmente si usano raggruppare in due famiglie:

- metodi per integrazione;
- metodo differenziali.

## METODI PER INTEGRAZIONE

Il primo di questi metodi consente di utilizzare i dati sperimentali nella forma piu' diretta. Lo studio sperimentale fornisce infatti dati sull'andamento delle concentrazioni in funzione del tempo  $C(t)$ , mentre le equazioni cinetiche fin qui discusse

$$v = \chi[A]^a[B]^b \quad (32)$$

mettono in relazione la concentrazione delle speci coinvolte con la *velocita'* di reazione  $v=dC/dt$ . Quindi il confronto non puo' essere condotto direttamente. Un modo per superare questo problema si basa sulla integrazione delle espressioni del tipo (32) in modo da passare da una espressione  $v \propto [X]$  ad espressioni  $[X] \propto t$ , direttamente confrontabili con il dato sperimentale.

Vediamo innanzitutto di dedurre l'espressione integrata per alcune equazioni cinetiche semplici e poi affronteremo il problema del confronto fra l'andamento previsto da tali funzioni ed i dati sperimentali.

### Derivazione delle equazioni cinetiche in forma integrata

Consideriamo il caso di una reazione del primo ordine:



#### Reazioni del primo ordine

la relativa equazione cinetica sara' del tipo:

$$v = \chi[A] = -\frac{d[A]}{dt} \quad (34)$$

separando le variabili si ottiene:

$$\frac{d[A]}{[A]} = -\chi dt \quad (35)$$

questa espressione e' facilmente integrabile ricordando che per  $t=0$   $[A]=[A]_0$ :

$$\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]} = -\chi \int_0^t dt \quad (36)$$

Il risultato puo' essere espresso in varie forme equivalenti:

$$\ln \frac{[A]}{[A]_0} = -\chi t \quad (37)$$

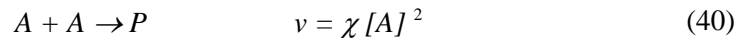
$$\ln[A] = \ln[A]_0 - \chi t \quad (38)$$

$$[A] = [A]_0 e^{-\chi t} \quad (39)$$

in ogni caso esse esprimono una relazione tra la concentrazione della specie ed il tempo, consentendo cosi' un diretto confronto con i dati sperimentali.

#### Reazioni del secondo ordine

Consideriamo ora una cinetica del  $II^\circ$  ordine. Qui il problema dell'integrazione non e' piu' univoco in quanto dipende dal tipo di espressione cinetica. Una reazione del second'ordine puo' infatti coinvolgere una sola specie



oppure due specie:



Nel primo caso l'integrazione risulta molto semplice e può essere condotta direttamente dopo separazione delle variabili:

$$\frac{d[A]}{[A]^2} = -\chi dt \quad (42)$$

ricordando che per  $t=0$   $[A]=[A]_0$ :

$$\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]^2} = -\chi \int_0^t dt \quad (43)$$

Il risultato può quindi essere espresso nelle forme equivalenti:

$$\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = \chi t \quad (44)$$

$$[A] = \frac{[A]_0}{1 + \chi t [A]_0} \quad (45)$$

Più complessa si presenta l'integrazione nel secondo caso. Occorre innanzitutto notare che  $[A]$  e  $[B]$  possono essere espresse come  $[A]_0 - x$  e  $[B]_0 - x$  dove  $x$  indica la diminuzione della concentrazione di  $A$  e  $B$  in seguito all'avanzamento della reazione. Quindi:

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = \frac{dx}{dt} = \chi ([A]_0 - x)([B]_0 - x) \quad (46)$$

separando le variabili si ha:

$$\frac{dx}{([A]_0 - x)([B]_0 - x)} = \chi dt \quad (47)$$

il termine di sinistra può essere scritto nella forma:

$$\frac{1}{([B]_0 - [A]_0)} \left( \frac{1}{([A]_0 - x)} - \frac{1}{([B]_0 - x)} \right) \quad (48)$$

tenendo conto che  $x = 0$  quando  $t = 0$  ed integrando si ha::

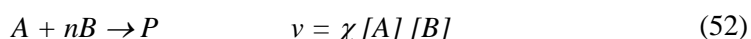
$$k t = \frac{-1}{([A]_0 - [B]_0)} \int_0^x \left( \frac{1}{([A]_0 - x)} - \frac{1}{([B]_0 - x)} \right) dx \quad (49)$$

$$k t = \frac{-1}{[A]_0 - [B]_0} \left\{ \ln \frac{[A]_0}{[A]_0 - x} - \ln \frac{[B]_0}{[B]_0 - x} \right\} \quad (50)$$

ricordando ora che  $[A]_{0-x}=[A]$  e  $[B]_{0-x}=[B]$  l'espressione puo' essere scritta nella seguente forma:

$$k t = \frac{1}{[A]_0 - [B]_0} \ln \frac{[A][B]_0}{[A]_0[B]} \quad (51)$$

Va infine ricordato che una reazione del secondo ordine puo' essere riscontrata anche nel caso di reazioni caratterizzate da stechiometrie differenti da quelle mostrate in (40) e (41). Si ricorda infatti che molecolarita' e ordine possono non coincidere. Consideriamo ad esempio il caso di una reazione del tipo:



si tratta di una reazione con molecolarita' superiore a due, ma che presenta una equazione cinetica del secondo ordine. In questa reazione per ogni mole di  $[A]$  che reagisce vengono consumate  $n$  moli di  $[B]$ . La legge cinetica sara' quindi esprimibile mediante la relazione:

$$\frac{dx}{dt} = \chi' [A][B] = \chi' ([A]_0 - x)([B]_0' - nx) \quad (53)$$

che puo' assumere la forma:

$$\frac{dx}{dt} = \chi' n ([A]_0 - x) \left( \frac{[B]_0'}{n} - x \right) \quad (54)$$

si puo' cosi' notare che questo caso si riconduce esattamente a quello risolto in precedenza assumendo che

$$\chi = n \chi' \quad e \quad [B]_0 = \frac{[B]_0'}{n} \quad (55)$$

Per le reazioni di ordine superiore al secondo e do ordine zero ci limiteremo a riportare le formule conclusive in Tabella 1 omettendo completamente la loro derivazione. Va comunque ricordato che raramente si osservano cinetiche di ordine superiore al secondo.

#### **Confronto con i dati sperimentali**

Una volta derivate le espressioni integrate relative alle equazioni cinetiche piu' comuni, si rende necessario confrontare l'andamento dei dati sperimentali con queste funzioni, allo scopo di identificare quella che meglio rappresenta i dati e, conseguentemente definire l'ordine di reazione ed il valore della costante cinetica. Esistono diversi metodi per identificare l'equazione integrata piu' adatta; ciascuno di presenta delle caratteristiche tali risolvere determinate situazioni sperimentali. I metodi che noi prenderemo in considerazione sono tre:

- *fit* non lineare
- uso di equazioni integrate in forma linearizzata

### Uso di fit non lineari

Si tratta della procedura concettualmente piu' diretta anche se il suo utilizzo routinario e' iniziato solo in tempi molto recenti, con la introduzione di strumenti di calcolo molto potenti a basso costo.

In questo approccio si utilizza una procedura di fit non lineare per realizzare un confronto diretto tra la funzione integrata scelta ed i dati sperimentali. L'ordine di reazione viene determinato indirettamente valutando quale delle equazioni integrate fornisce l'adattamento migliore ai dati disponibili.

I metodi numerici utilizzati a questo scopo utilizzano un approccio concettualmente molto simile a quello utilizzato nel ben noto metodo dei minimi quadrati lineari. In altri termini si cerca di ottenere il valore minimo (minimizzazione) di una funzione  $a^2$  che rappresenta la somma dei quadrati delle differenze tra ciascuna misura sperimentale al tempo  $t$  ( $A_i(t)_{\text{exp}}$ ) ed il corrispondente valore calcolabile per mezzo della equazione cinetica integrata in esame ( $A_i(t)_{\text{calc}}$ ):

$$a^2 = \frac{1}{\nu} \sum_i w_i [A_i(t)_{\text{calc}} - A_i(t)_{\text{exp}}]^2 \quad (56)$$

dove  $w_i$  indica un eventuale fattore di peso per ciascun dato e  $\nu$  il numero di gradi di liberta', cioe' il numero di dati sperimentali meno il numero di parametri da ottimizzare, nel nostro caso generalmente rappresentati dalla sola costante cinetica.

Per chiarire meglio il principio di funzionamento supponiamo di disporre di dati sperimentali  $[X] \propto f(t)$  e di volere verificare se tali dati siano rappresentabili mediante una equazione cinetica del I ordine. In tal caso l'equazione integrata nella forma piu' direttamente confrontabile con i dati sperimentali e' quella (39):

$$A_i(t)_{\text{calc}} = [A]_0 e^{-\chi t} \quad (57)$$

per cui la (56) prendera' la forma:

$$a^2 = \frac{1}{\nu} \sum_i w_i [A_0 e^{-\chi t_i} - A_i(t)_{\text{exp}}]^2 \quad (58)$$

Viene quindi cercato il valore di  $\chi$  che minimizza  $a^2$ . A causa della non linearita' tra  $a^2$  e  $\chi$  non e' possibile ottenere, come nel caso dei minimi quadrati lineari, una soluzione analitica generale al problema, per cui vengono utilizzate tecniche di minimizzazione numeriche quali il *metodo del semplice* o *l'algoritmo di Marquard*. Un procedimento analogo puo' essere seguito utilizzando le equazioni cinetiche integrate di ordini differenti. Verra' scelta quella che offre il migliore accordo coi dati sperimentali, e quindi l' $a^2$  piu' basso; si identifica cosi' l'ordine di reazione e la relativa costante cinetica.

### Uso delle equazioni cinetiche integrate in forma linearizzata

In questo metodo si utilizza un approccio concettualmente identico a quello descritto nel paragrafo precedente, salvo che il confronto fra i dati sperimentali e le equazioni cinetiche integrate viene condotto utilizzando quest'ultime riordinate in modo da presentarsi in forma linearizzata. Cio' rende molto piu' semplice il confronto: i dati sperimentali opportunamente diagrammati, si accorderanno con la relativa equazione cinetica solo se si disporranno lungo una retta. Le

equazioni da utilizzare allo scopo sono quelle riportate in Tabella 1. Ad esempio, nel caso di cinetica del I ordine l'equazione integrata in forma linearizzata e'

$$\ln[A]/[A]_0 = -\chi t$$

**TABELLA 1**

Ordine	Legge cinetica	
	Differenziale	Integrata
0	$v = \chi_0$	$\chi t = [A]$
1	$v = \chi [A]$	$\chi t = \ln \frac{[A]_0}{[A]}$
2	$v = \chi [A]^2$	$\chi t = \frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0}$
2	$v = \chi [A][B]$	$\chi t = \frac{1}{[B]_0 - [A]_0} \ln \frac{[A][B]_0}{[A]_0[B]}$
3	$v = \chi [A]^3$	$\chi t = \frac{1}{2} \left( \frac{1}{[A]^2} - \frac{1}{[A]_0^2} \right)$
....	....	....
$a (a \neq 1)$	$v = \chi [A]^a$	$\chi = \frac{1}{t(a-1)} \left( \frac{1}{[A]^{a-1}} - \frac{1}{[A]_0^{a-1}} \right)$

bastera' quindi provare a diagrammare i dati sperimentali ponendo in grafico  $\ln[A]/[A]_0$  contro  $t$ . Nel caso in cui i dati si allineino lungo una retta si potra' quindi concludere che la cinetica e' rappresentabile mediante l'equazione del primo ordine. La pendenza della retta sara' uguale al valore della costante cinetica cambiata di segno. Questo metodo di analisi dei dati cinetici e' tra i piu' diffusi in quanto puo' essere realizzato utilizzando strumenti di calcolo molto semplici.

Una sua variante consiste nell'utilizzare le equazioni cinetiche integrate riportate in tabella 1 dividendo ambedue i membri per  $t$ . In questo modo il confronto con i dati sperimentali puo' essere condotto evitando anche la necessita' di costruire un grafico: si tratta infatti di introdurre in tali equazioni le coppie di dati sperimentali  $[A]-t$  e nel verificare che queste forniscano un valore costante di  $\chi$ .

### Utilizzo dei periodi di semitrasformazione

Quando la velocità di reazione può essere espressa nella forma  $v = \chi[A]^a$ , l'ordine può essere determinato facendo uso di semplici proprietà, caratteristiche di ciascun ordine, dedotte dalle leggi di velocità integrate.

Uno di questi metodi e' basato sulla determinazione del tempo necessario affinché la concentrazione iniziale si riduca a metà o più genericamente ad una frazione ennesima,  $t_{1/n}$ .

Per le reazioni del primo ordine  $\chi = 1/t \ln [A]_0/[A]$  essendo per  $t_{1/2}$   $[A] = [A]_0/2$  si ha :

$$t_{1/2} = \frac{0.693}{\chi} \quad (59)$$

mentre per un ordine  $a \neq 1$ :

$$t_{1/2} = \frac{2^{a-1} - 1}{\chi(a-1)[A]_0^{a-1}} \quad (60)$$

come si può facilmente dimostrare .  
Infatti (vedi Tabella 1) per un tale ordine:

$$v = \chi[A]^a$$

$$\chi = \frac{1}{t(a-1)} \left( \frac{1}{[A]^{a-1}} - \frac{1}{[A]_0^{a-1}} \right) \quad (61)$$

Sostituendo per  $t=t_{1/2}$  ad  $[A]$ ,  $[A]_0/2$  si ottiene immediatamente l'equazione (60).

Nel primo caso (eq.59)  $t_{1/2}$  è indipendente dalla concentrazione iniziale di A; negli altri, scrivendo l'equazione (60) nella forma

$$\log t_{1/2} = \log \frac{2^{a-1} - 1}{\chi(a-1)} - (a-1) \log[A]_0 \quad (62)$$

**TABELLA 2**

	0	1	2	3
$t_{1/2}$	$\frac{[A]_0}{2\chi}$	$\frac{0.693}{\chi}$	$\frac{1}{\chi[A]_0}$	$\frac{3}{2[A]_0^2}$
$t_{1/4}$	$\frac{3[A]_0}{4\chi}$	$\frac{1.386}{\chi}$	$\frac{3}{\chi[A]_0}$	$\frac{15}{2[A]_0^2}$
$\frac{t_{1/4}}{t_{1/2}}$	1.5	2	3	5
$\frac{t_{1/2}}{t_{1/4}}$				

si nota che se si pone in grafico  $\log t_{1/2}$  in funzione di  $\log[A]_0$  per diversi valori di concentrazione iniziale, si ottiene una retta di pendenza  $1-a$ ; noto  $a$ , dall'ordinata all'origine si può determinare la costante cinetica. Quando sono noti i valori di due successivi periodi di riduzione della concentrazione

iniziale:  $t_{1/n}$  e  $t_{(1/n)^2}$  (ad esempio  $t_{1/2}$  e  $t_{1/4}$ ), l'ordine di reazione può essere determinato facilmente dal loro rapporto. Infatti, come si può osservare dalla Tabella 2, il valore di questo rapporto è caratteristico di ogni ordine.

**METODO DIFFERENZIALE.**

Supponiamo che la velocità di reazione dipenda da un solo parametro, la concentrazione del reagente A; ad ogni istante

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = \chi[A]^a \quad (63)$$

ai tempi  $t_1$  e  $t_2$  abbiamo:

$$v_1 = \chi[A]_1^a$$

$$v_2 = \chi[A]_2^a \quad (64)$$

da cui passando ai logaritmi :

$$\log v_1 = \log \chi + a \log [A]_1 \quad (65)$$

$$\log v_2 = \log \chi + a \log [A]_2 \quad (66)$$

sottraendo la prima dalla seconda

$$\log v_2 - \log v_1 = a (\log [A]_2 - \log [A]_1) \quad (67)$$

quindi

$$a = \frac{\log v_2 - \log v_1}{\log [A]_2 - \log [A]_1} \quad (68)$$

I valori dell'equazione (68) possono essere ricavati dalla curva sperimentale  $[A]$  vs.  $t$ :  $v_1 = dA_1/dt$  e  $v_2 = dA_2/dt$  si ottengono dalla pendenza della curva ai tempi  $t_1$  e  $t_2$ .

Pertanto dall'espressione:

$$\log v = \log \chi + a \log [A] \quad (69)$$

(determinato  $v$  nel modo indicato) ponendo in grafico  $\log v$  vs.  $\log [A]$ , si ottiene una retta di pendenza  $a$  e di ordinata all'origine  $\log \chi$ .

Se consideriamo una reazione più complessa di ordine  $a+b$

$$v = \chi [A]^a [B]^b \quad (70)$$

con la stessa procedura si ottiene:

$$\log v = \log \chi + a \left( \log [A] + \frac{b}{a} \log [B] \right) \quad (71)$$

Ponendo in grafico  $\log v$  vs.  $\log [A]$ , se si ottiene una retta,  $b = 0$ ; in caso contrario si possono scegliere alcuni valori dell'ascissa,  $\log [A]$ , (ad esempio il primo, uno centrale e l'ultimo) ed aggiungere a questi la quantità  $(b/a) \log [B]$ .

Il metodo consiste nel verificare per quali valori di  $b/a$  (che deve essere un rapporto tra numeri semplici,  $1/1$ ;  $1/2$ ;  $2/1$  ecc.) si ottiene una retta: in questo modo  $a$  e  $b$  possono essere determinati da una sola esperienza in modo molto semplice.

**METODI BASATI SULLA  
DEGENERAZIONE  
DELL'ORDINE**

**Metodo per isolamento.**

Se si esprime la velocità di reazione nella forma :

$$v = \chi [A]^a [B]^b$$

si può ottenere l'ordine parziale rispetto ad uno dei reagenti, per esempio  $A$ , utilizzando un grande eccesso dell'altro reagente; in questo caso la concentrazione del reagente in eccesso può essere considerata costante nel corso della reazione e l'equazione di velocità diviene :

$$v = \chi' [A]^a \quad (72)$$

cioè si ha una reazione di ordine  $a$  rispetto al reagente  $A$ ; allo stesso modo si può ottenere l'ordine rispetto a  $B$ .

Si può osservare che quando si determina l'ordine rispetto ad  $A$  la costante apparente  $\chi'$  è uguale a:

$$\chi' = \chi [B]^b \quad (73)$$

ed anche:

$$\log \chi' = \log \chi + b \log [B]_0 \quad (74)$$

in cui  $[B]_0$  rappresenta la concentrazione del componente  $B$ , assunta costante e pari al suo valore iniziale; pertanto ponendo in grafico  $\log \chi'$  in funzione di  $\log [B]_0$ , si ottiene una retta di pendenza  $b$ .

Questo metodo presenta il notevole vantaggio di fornire l'ordine rispetto a ciascun reagente e di consentire lo studio di reazioni anche notevolmente complesse; va però tenuto presente che la necessità di operare con notevoli variazioni di concentrazione dei reagenti può provocare alterazioni delle proprietà del sistema reattivo tali da modificarne la cinetica: in questi casi evidentemente l'ordine parziale ottenuto con questo metodo può non essere corretto.

**Metodo della  
concentrazione iniziale  
costante di un reagente**

Scriviamo l'espressione di velocità per la generica reazione (1) nella forma :

$$v = \chi (a - x)^a (b - x)^b \quad (75)$$

in cui  $a$  e  $b$  rappresentano la concentrazione iniziale rispettivamente di  $A$  e  $B$  e  $x$  la loro diminuzione al tempo  $t$ .

Consideriamo due diverse concentrazioni iniziali di  $A$   $\underline{a}$  e  $\underline{a}'$ : l'espressione di velocità sarà:

$$v = \chi (\underline{a} - x)^a (b - x)^b \quad (76)$$

$$v' = \chi (\underline{a}' - x)^a (b - x)^b \quad (77)$$

Paragonando le velocità (Figura 15) a due tempi ai quali le concentrazioni  $x_i$  di  $A$  che ha reagito sono uguali, si può scrivere :

$$v_i = \chi (\underline{a} - x_i)^a (b - x_i)^b \quad (78)$$

$$v'_i = \chi (\underline{a}' - x_i)^a (b - x_i)^b \quad (79)$$

da cui facendo il rapporto e passando ai logaritmi si ha:

$$\log \frac{v_i}{v'_i} = a \log \frac{(\underline{a} - x_i)}{(\underline{a}' - x_i)} \quad (80)$$

Cioè:

$$a = \frac{\log \frac{v_i'}{v_i}}{\log \frac{(a-x_i)'}{(a-x_i)}} \quad (81)$$

Allo stesso modo si può determinare  $b$ .

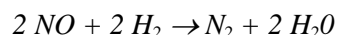
Uno dei principali vantaggi di questo metodo è quello di permettere la determinazione dell'ordine rispetto ad un determinato reagente, ad un dato grado di progresso della reazione, e non in funzione della variazione della concentrazione, come nei metodi per integrazione.

In particolare si può determinare l'ordine parziale rispetto ad un reagente al tempo  $t=0$ , quando inizia la reazione; in queste condizioni se  $v_0$  e  $v_0'$  rappresentano la velocità iniziali, l'espressione diviene :

$$a = \frac{\log \frac{v_0'}{v_0}}{\log \frac{a'}{a}} \quad (82)$$

Per determinare  $a$  è sufficiente porre in grafico  $(a-x)$  oppure  $x$  vs.  $t$  per i diversi valori  $a, a'$ , e determinare  $v_0$  e  $v_0'$  per  $t=0$ ; poiché è difficile tracciare la tangente all'estremità di una curva è preferibile per ciascun valore di  $a$  misurare la velocità istantanea a diversi valori di tempo in un intervallo prossimo all'origine, ed estrapolare la curva  $v=f(t)$  per  $t=0$ . Conoscendo i valori di  $v_0$  corrispondenti ai valori di  $a$ , l'ordine si determina applicando l'equazione (66).

Come esempio consideriamo i valori di velocità  $v$  ottenuti a  $700^\circ\text{C}$  per la reazione tra  $\text{NO}$  e  $\text{H}_2$  che si sviluppa secondo il processo globale :



In Tabella vengono riportati i dati relativi a tre esperienze diverse ( $p^0$  rappresenta la pressione parziale iniziale).

$p_{\text{NO}}^0$ (atm)	$p_{\text{H}_2}^0$ (atm)	$v_0$ (atm / sec)
0,5	0,2	0,0024
0,5	0,1	0,0012
0,25	0,2	0,0006

Determiniamo l'ordine di reazione assumendo che l'espressione di velocità sia nella forma:

$$v = \chi p_{\text{H}_2}^a p_{\text{NO}}^b$$

Paragonando le prime due esperienze in cui viene mantenuta costante la pressione iniziale di  $\text{NO}$ , l'ordine rispetto a  $\text{H}_2$  sarà:

$$a = \frac{\log \frac{0.0024}{0.0012}}{\log \frac{0.2}{0.1}} = \frac{\log 2}{\log 2} = 1$$

L'ordine  $b$  rispetto al reagente  $NO$  si ottiene paragonando tra loro i valori delle esperienze 1 e 3 (in questo caso è costante la pressione iniziale di  $H_2$ )

$$a = \frac{\log \frac{0.0024}{0.0006}}{\log \frac{0.5}{0.25}} = \frac{\log 4}{\log 2} = 2$$

La legge di velocità si può dunque scrivere:

$$v = \chi P_{H_2} P_{NO}^2$$

Nella determinazione dell'ordine di reazione è raccomandabile usare metodi diversi: in funzione del tempo mediante un metodo per integrazione, in funzione della concentrazione mediante il metodo differenziale.

Questa seconda tecnica è indipendente dai fenomeni secondari e sembrerebbe pertanto da preferire, ma molto spesso e di più difficile applicazione.

Va messo in rilievo comunque che, in alcuni casi, l'applicazione di uno o l'altro metodo non permette di assegnare un ordine alla reazione studiata, vale a dire né i metodi per integrazione forniscono un valore sufficientemente costante della velocità specifica di reazione, né i metodi differenziali forniscono dal grafico  $\log v$  vs.  $\log[A]$  una retta; ciò può essere dovuto al fatto che la reazione non è semplice ed il suo decorso è accompagnato da reazioni laterali, opposte, consecutive, che danno luogo ad una reazione complessa.

## Determinazione sperimentale dell'energia di attivazione

---

Determinate le velocità di reazione mediante i metodi descritti, per completare lo studio cinetico e' necessario stabilire la relazione tra la velocità ed i fattori dai quali essa dipende, e determinare l'energia critica di attivazione.

Nel prossimo paragrafo discuteremo i metodi sperimentali per la determinazione dell'ordine di reazione e quindi della costante cinetica, per ora supponiamo di disporre dei valori di  $\chi$  a diverse temperature.

Se la legge cinetica e' nota la determinazione dell'energia di attivazione e' molto semplice.

La costante cinetica e' legata alla temperatura  $T$  mediante l'equazione di ARRHENIUS:

$$\chi = A e^{-\frac{\Delta E}{RT}} \quad (83)$$

Dalla forma logaritmica di questa espressione:

$$\ln \chi = \ln A - \frac{\Delta E}{RT} \quad (84)$$

appare evidente che la costante cinetica  $\chi$  e' una funzione lineare del reciproco della temperatura assoluta ( $1/T$ ).

Quindi, se l'equazione cinetica formale e' nota, l'energia di attivazione puo' essere determinata facilmente dalla pendenza del diagramma  $\ln \chi$  vs  $1/T$ .

In caso contrario, per poter determinare l'energia di attivazione e' necessario misurare le velocita' istantanee a diverse temperature per lo stesso grado di completamento della reazione ( $g$ ).

In queste condizioni :

$$\frac{v_{T_2}}{v_{T_1}} = \frac{\chi_{T_2} [A]_g^a [B]_g^b}{\chi_{T_1} [A]_g^a [B]_g^b} = \frac{\chi_{T_2}}{\chi_{T_1}} \quad (85)$$

cioe' il rapporto tra le costanti di velocita' alle temperature  $T_2$  e  $T_1$  e' uguale al rapporto tra le velocita' istantanee alle stesse due temperature.

Per le temperature  $T_2$  e  $T_1$  si puo' scrivere:

$$\ln \chi_{T_2} = \ln A - \frac{\Delta E}{RT_2} \quad (86)$$

$$\ln \chi_{T_1} = \ln A - \frac{\Delta E}{RT_1} \quad (87)$$

da cui :

$$\ln \frac{\chi_{T_2}}{\chi_{T_1}} = \frac{\Delta E}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (88)$$

Tenendo presente l'equazione (38) e assumendo le sue condizioni :

$$\ln \frac{v_{T_2}}{v_{T_1}} = \frac{\Delta E}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (89)$$

L'energia di attivazione puo' quindi essere dedotta dalla pendenza del diagramma  $\ln v$  vs.  $1/T$  in cui  $v$  rappresenta la velocita' istantanee a diverse temperature, relative allo stesso grado di conversione ( $g$ ).

## **Metodi sperimentali per lo studio delle reazioni lente.**

### **INTRODUZIONE AI METODI DI MISURA**

Per definizione la velocita' di reazione e' data dalla quantita' di un reagente o di un prodotto che scompare o compare nell'unita' di tempo: la sua misura quindi consiste nel determinare la concentrazione di un reagente o di un prodotto in funzione del tempo.

Lo studio di una reazione chimica viene condotto in un primo tempo a temperatura costante; note le caratteristiche del processo, le determinazioni sperimentali vengono in genere ripetute a diverse temperature: dalla serie di isoterme così ottenute si può determinare l'energia critica di attivazione.

Per descrivere i metodi di analisi utilizzati negli studi cinetici è utile classificare le reazioni in lente (periodo di semitrasformazione superiore a 30 sec) e veloci (periodo di semitrasformazione compreso tra 30 sec e  $10^{-9}$  sec); tale distinzione è ovviamente arbitraria ma appare necessaria in quanto le tecniche sperimentali impiegate per le reazioni dotate di velocità normale, che descriveremo per prime, sono del tutto diverse da quelle impiegate nelle reazioni veloci.

I metodi usati nelle reazioni lente possono essere di due tipi: chimici e fisici; i primi, ed in alcuni limitati casi anche i secondi, richiedono la separazione dei costituenti da analizzare. È quindi necessario ad un tempo prefissato prelevare dalla massa di reazione un campione su cui fare l'analisi. Poiché questa operazione richiede un certo tempo e naturalmente la reazione procede anche nel campione prelevato, per ottenere una misura corretta, è necessario bloccare la reazione: ciò può essere fatto, ad esempio, abbassando la temperatura o eliminando uno dei reagenti: in quest'ultimo caso la sua concentrazione può essere rapidamente ridotta per precipitazione o per mezzo di una reazione veloce con una sostanza estranea.

Per le reazioni che avvengono in fase gassosa, preliminarmente è sempre necessario verificarne l'omogeneità accertando che la loro velocità sia indipendente dal recipiente di reazione; a tale scopo si può aumentare la superficie del recipiente di reazione (ad esempio aggiungendo al reattore materiali di elevata superficie) o effettuare le determinazioni in recipienti di dimensione diversa; qualora si riscontri che la velocità di reazione è influenzata dalle diverse condizioni, si può essere certi che essa è eterogenea almeno in parte. Per eliminare o ridurre il carattere eterogeneo si può sostituire il materiale di cui è costituito il reattore (ad esempio usare quarzo invece di vetro) o ricoprirne la superficie con opportune sostanze, ad esempio paraffina, che eliminano l'effetto parete. Gli effetti eterogenei possono inoltre essere ridotti aumentando la temperatura: recentemente, nello studio della decomposizione dell'acqua ossigenata si è osservato nel diagramma di Arrhenius un ginocchio a  $420^{\circ}\text{C}$  che è risultato corrispondere al passaggio della reazione da prevalentemente eterogenea a omogenea.

Nella descrizione dei metodi chimici e fisici tratteremo più diffusamente quelli relativi alle reazioni in fase gassosa, giacché le difficoltà sperimentali sono molto maggiori ed i metodi comunemente usati per le reazioni in fase liquida sono in genere basati sulle stesse tecniche.

## **METODI CHIMICI**

### ***In fase gassosa***

Per determinare la velocità di una reazione ad un dato istante la si arresta con le precauzioni ricordate e quindi si analizza la miscela gassosa per uno o più componenti usando la tecnica più opportuna.

Bodenstein ad esempio, per lo studio della reazione di decomposizione dell'acido iodidrico :  $2 \text{HI} \rightarrow \text{I}_2 + \text{H}_2$ , nel campo di temperatura  $280^{\circ} - 500^{\circ}\text{C}$  poneva in un termostato un certo numero di fiale chiuse ciascuna contenente la stessa quantità di acido iodidrico; ad intervalli prefissati rimuoveva le fiale dal termostato e dopo aver bloccato la reazione per rapido raffreddamento, le apriva

in una soluzione alcalina diluita: lo iodio libero veniva titolato iodometricamente, l'alcali in eccesso acidimetricamente.

### **In fase liquida**

In questo caso la procedura analitica è più semplice; se si opera a temperatura ambiente, la massa di reazione viene posta in un termostato ed i campioni vengono estratti ad intervalli di tempo prefissati e analizzati. Tali estrazioni non alterano la concentrazione del liquido rimanente e quindi il corso della reazione non viene influenzato. Procedure volumetriche standard sono state usate per un notevole numero di reazioni di ossido-riduzione tra ioni di metalli; per esempio per questa via sono state studiate le reazioni tra  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Ti}^{3+}$ : il processo veniva bloccato a tempi prefissati aggiungendo una soluzione standard di  $\text{Ce}^{4+}$  in eccesso (che ossida il  $\text{Fe}^{2+}$  non reagito): tale eccesso veniva poi titolato con una soluzione standard di  $\text{Fe}^{2+}$ .

Se invece la temperatura di reazione è elevata si devono usare fiale chiuse che vengono rimosse a turno dal termostato, raffreddate rapidamente, aperte e analizzate. In pratica si possono usare tutte le comuni tecniche di analisi purché naturalmente adatte al caso particolare.

I metodi chimici, come si può dedurre da quanto qui esposto, pur consentendo la determinazione diretta dei valori di concentrazione, presentano lo svantaggio di non fornire risultati immediati; nel caso poi di reazioni dotate di velocità relativamente elevata, queste tecniche, non permettendo di seguire la reazione in modo continuo, rendono lo studio oltremodo difficoltoso.

### **METODI FISICI**

In linea di principio ogni proprietà fisica che subisca delle apprezzabili variazioni durante il corso della reazione può essere impiegata con successo. In genere, i metodi fisici d'analisi presentano il vantaggio di essere rapidi e di permettere una registrazione automatica e continua della variazione della proprietà; inoltre, se si escludono alcuni casi particolari (metodi basati sulla gas-cromatografia e sulla spettrometria di massa) non richiedono la separazione del costituente da analizzare e quindi le misure possono essere fatte direttamente nel recipiente di reazione.

Particolare attenzione deve essere posta nella verifica dell'eventuale proporzionalità tra la proprietà fisica e la concentrazione di un reagente o di un prodotto: la relazione più comune e più utile tra la proprietà fisica e la concentrazione è quella lineare: tale relazione ad esempio esiste tra concentrazione e conducibilità elettrica, densità ottica, angolo di rotazione della luce polarizzata, pressione dei gas; inoltre, in soluzione diluita, diverse proprietà fisiche, quali il volume specifico, l'indice di rifrazione, la viscosità, sono funzioni lineari della concentrazione.

In tutti i casi in cui esiste tale relazione, è possibile derivare una semplice espressione che lega la proprietà fisica misurata alla concentrazione di un reagente.

Se si indica con  $X$  la proprietà fisica e ci si riferisce al reagente  $A$ , al tempo  $t$  si ha :

$$X = m + n [A] \quad (90)$$

Quando si passa dal tempo iniziale ( $t = 0$ ) al tempo relativo al termine della reazione ( $t = \infty$ ) la concentrazione  $[A]$  passa da  $[A]_0$  a 0

e la proprietà fisica da  $X_o = m + n[A]_o$  a  $X_\infty = m$ . Il rapporto tra  $[A]$  e  $[A]_o$ , che rappresenta la frazione di reagente non ancora trasformata, può pertanto essere espressa dalla relazione seguente:

$$\frac{[A]}{[A]_o} = \frac{X - X_\infty}{X_o - X_\infty} \quad (91)$$

Tale relazione è estremamente utile poiché consente di sostituire nelle diverse leggi di velocità ai valori della concentrazione i valori della proprietà fisica di rettamente misurata.

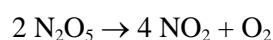
In alcuni casi, la relazione (90) se applicata ad un campo di concentrazione molto esteso non è più rispettata: in tali casi si rende necessaria una curva di taratura che legghi gli effetti osservati allo sviluppo della reazione.

Data la vastità di metodi fisici che possono essere impiegati per lo studio cinetico di reazioni in fase gassosa, noi limiteremo la descrizione a quelli che trovano maggiore applicazione.

### **Metodi fisici in fase gassosa**

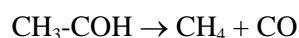
#### **Misure di Pressione**

Le reazioni gassose condotte a volume costante, che sono accompagnate da una variazione del numero di molecole, ad esempio

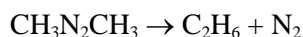


possono essere seguite misurando la variazione della pressione totale del sistema in funzione del tempo.

Il metodo è stato utilizzato nello studio della pirolisi di composti organici in fase gassosa come l'acetaldeide



e l'azometano



Poiché a temperatura e volume costanti, la pressione totale del sistema è proporzionale alla concentrazione, per tali reazioni è valida l'espressione:

$$\frac{[A]}{[A]_o} = \frac{p_\infty - p}{p_\infty - p_o}$$

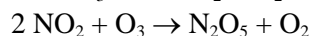
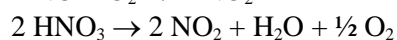
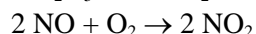
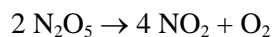
Il metodo della misura della pressione può essere applicato con una procedura modificata anche a reazioni che non presentano una variazione nel numero di molecole, qualora un reagente o un prodotto della reazione sia un gas che può essere liquefatto o assorbito con facilità ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ). Così ad esempio la reazione  $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{HCl}$  è stata studiata condensando per mezzo di una trappola ad aria liquida l'acido cloridrico ed il cloro e misurando la pressione dell'idrogeno.

#### **Metodi spettroscopici**

Quando una reazione chimica in fase gassosa è accompagnata da una variazione dello spettro di assorbimento, questo fenomeno può essere sfruttato per seguirne il decorso. Il metodo è particolarmente semplice quando solo una sostanza, reagente o prodotto, assorbe in

una determinata regione spettrale; infatti mediante la legge di Lambert e Beer:  $D = e c l$  (dove  $D$  e' la densità ottica o estinzione;  $e$  il coefficiente di estinzione;  $c$  la concentrazione e  $l$  la lunghezza della cella), da misure di densità ottica si può risalire immediatamente alla concentrazione della sostanza considerata.

Metodi fotometrici d'analisi nella regione del visibile sono stati applicati per seguire un certo numero di reazioni gassose analizzando il gas  $\text{NO}_2$  presente come reagente o prodotto:



Recentemente la spettroscopia IR è stata impiegata con successo in studi di reazioni di ossidazione; le velocità di formazione di  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  e  $\text{HCOOH}$  sono state determinate per questa via a partire dal sistema  $\text{CH}_4 + \text{O}_2$ .

Un'apparecchiatura molto utile e poco costosa per determinazioni cinetiche di questo tipo è costituita da due filamenti identici di tipo Nernst, le cui radiazioni vengono convogliate in due celle uguali, connesse nella parte superiore dello strumento mediante un particolare condensatore; le armature di questo sono costituite da una piastra metallica mobile e da una piastra forata fissa la capacità del condensatore dipende ovviamente dalla posizione della piastra mobile.

Supponiamo dapprima che le due celle contengano lo stesso gas, ad esempio aria: i due impulsi termici uguali riscalderanno in uguale misura i due comparti, la pressione sarà uguale nelle due celle e la piastra mobile del condensatore rimarrà ferma, ma se ad esempio la cella A contiene aria miscelata con anidride carbonica, parte dell'impulso termico sarà assorbito dalla  $\text{CO}_2$ : l'aumento di pressione sarà maggiore in A che in B, sposterà la piastra mobile e la capacità del condensatore diminuirà; per mezzo di un opportuno circuito elettronico C tale variazione può essere correlata alla concentrazione di  $\text{CO}_2$  in modo tale da fornire una misura istantanea della quantità di  $\text{CO}_2$  che passa attraverso la cella A.

Affinché le tecniche indicate siano applicabili e' necessario che il sistema non comprenda sostanze i cui spettri si sovrappongono: in caso di interferenza e' necessario impiegare luce monocromatica per poter operare alla lunghezza d'onda alla quale assorbe una sola sostanza.

### **Misure di conducibilità termica**

Poiché la conducibilità termica varia abbastanza sensibilmente da gas a gas (tabella A), la sua misura permette di seguire il corso di una reazione.

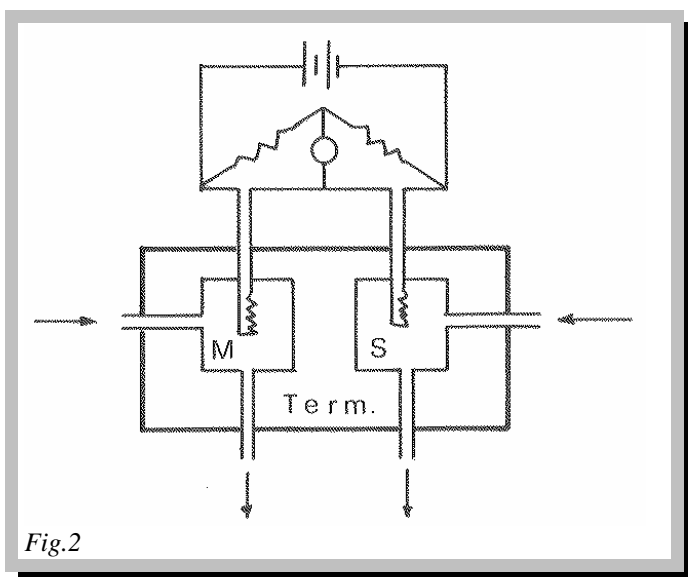
Lo strumento usato comunemente, il catarometro, e'

TABELLA A\_Conducibilita termica  $K$  ( $\text{cal}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{sec}^{-1}\cdot\text{grado}^{-1}$ ) a  $25^\circ\text{C}$

gas	$K 10^5$	gas	$K 10^5$
H <sub>2</sub>	40,6	N <sub>2</sub>	5,80
D <sub>2</sub>	27,8	CO	5,63
HD	34,3	CO <sub>2</sub>	3,43
O <sub>2</sub>	5,89	H <sub>2</sub> O	4,58
Aria	5,83	CH <sub>4</sub>	7,14

costituito da due celle identiche, una per la misura, nella quale si fa passare il gas che deve essere esaminato ( $M$ ) l'altra standard nella quale si fa circolare il gas di riferimento ( $S$ ) (vedi figura 2):

Le due celle sono collegate mediante un filo che viene mantenuto ad



una differenza di potenziale costante; se la resistenza del filo ha un elevato coefficiente di temperatura essa varierà in funzione della conducibilita termica del gas. I fili in  $M$  e  $S$  costituiscono due bracci di un ponte di Wheatstone : quando le due celle contengano lo stesso gas nelle medesime condizioni, il ponte e' bilanciato; se in  $M$  viene introdotto un gas che non conduce come quello di riferimento, il ponte si sbilancia ed il galvanometro devia; quest'ultimo deve essere previamente tarato in modo che le sue deviazioni siano funzione della concentrazione del gas introdotto.

Il metodo e' stato applicato per seguire la reazione di conversione del paraidrogeno in orto idrogeno. Anche la cinetica dell'equilibrio  $\text{N}_2\text{O}_4 \leftrightarrow 2\text{NO}_2$  e' stata studiata recentemente per questa via.

### **Metodo gas-cromatografico**

La gas-cromatografia come pure la spettrometria di massa richiedono la separazione dei componenti la miscela gassosa da analizzare: essi presentano quindi gli stessi svantaggi dei metodi chimici ma ovviamente sono più sensibili, rapidi e selettivi.

Il metodo gas-cromatografico, come e noto, consiste nell'iniettare la miscela gassosa che deve essere analizzata in una colonna attraverso la quale passa il gas di trasporto; tale miscela nella colonna e' in contatto o con una fase fissa (consistente di un adsorbente come gel di silice, allumina, carbone attivo, etc.) nel caso della cromatografia gas-solido, o stazionaria (costituita da un materiale poroso non assorbente impregnato con un liquido non volatile) nella cromatografia per ripartizione o gas-liquido. Come risultato dell'adsorbimento o della soluzione selettiva, i vari costituenti della miscela gassosa appaiono all'uscita della colonna l'uno dopo l'altro e possono quindi essere analizzati separatamente.

Nel caso ad esempio della cromatografia gas-solido applicando il metodo di spostamento, il gas di trasporto, al quale in precedenza viene aggiunto il gas d'analisi, viene fatto defluire nella colonna mantenuta a temperatura costante; si fa poi passare il gas di spo-

stamento che viene adsorbito più facilmente di tutti gli altri componenti la miscela gassosa. I gas che fuoriescono dalla colonna vengono in genere analizzati con il catarometro.

**Spettrometria di massa** Giacche' la spettrometria di massa si e' dimostrata particolarmente adatta per analizzare accuratamente e rapidamente miscele gassose complesse, essa può essere ovviamente utilizzata per seguire il corso di una reazione gassosa. Tutte le sostanze stabili possono essere identificate e se ne può determinare la concentrazione; il metodo consiste nell'introdurre il campione nell'apparecchio a pressione molto bassa; mediante bombardamento con elettroni ciascuna molecola viene scissa in ioni caratterizzati da un definito rapporto massa carica ( $m/c$ ); tali ioni vengono poi separati mediante un campo magnetico ed infine rilevati. Dalla loro relativa abbondanza e possibile dedurre la composizione del campione originale.

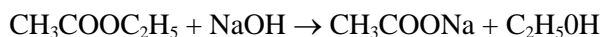
In questi ultimi anni sempre più spesso, per determinare i costituenti stabili di una miscela di reazione si utilizza una combinazione della gas-cromatografia con la spettrometria di massa: la prima tecnica viene impiegata per separare i vari costituenti la miscela gassosa, la seconda per analizzarli.

**Metodi fisici in fase liquida**

**Conduttometrico**

La velocità di una reazione ionica può essere valutata misurando la conducibilità della miscela di reazione in funzione del tempo. Se le soluzioni sono sufficientemente diluite e costituite da elettroliti forti, la conducibilità equivalente rimane praticamente costante, ossia il contributo di ogni elettrolita alla conducibilità totale è proporzionale alla sua concentrazione:  $\lambda = A c$ .

Ad esempio la reazione di saponificazione dell'acetato di etile:



può essere studiata per questa via.

Al tempo  $t=0$  la conducibilità della soluzione è dovuta esclusivamente agli ioni  $\text{Na}^+$  e  $\text{OH}^-$  al procedere della reazione quindi gli ioni  $\text{OH}^-$  vengono sostituiti dagli ioni acetato dotati di minor mobilità per cui la conducibilità specifica diminuisce.

Operando in un campo di concentrazioni sufficientemente basso si può assumere che le conducibilità equivalenti di  $\text{NaOH}$  e  $\text{CH}_3\text{COONa}$  siano praticamente costanti; indicando con  $a$  la concentrazione iniziale di  $\text{NaOH}$  e con  $x$  la diminuzione di concentrazione al tempo  $t$  si può allora scrivere :

$$\text{per } t=0 \quad \lambda_0 = A_{\text{NaOH}} a \quad (92)$$

$$\text{per } t=t \quad \lambda_t = A_{\text{NaOH}} (a-x) + A_{\text{CH}_3\text{COONa}} x \quad (93)$$

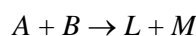
$$\text{per } t=\infty \quad \lambda_\infty = A_{\text{CH}_3\text{COONa}} a \quad (94)$$

$\lambda_0$  può essere ricavato per estrapolazione della curva  $\lambda_t$  vs  $t$  per  $t = 0$  oppure può essere determinato sperimentalmente su una soluzione contenente esclusivamente  $\text{NaOH}$  in concentrazione pari a quella della miscela di reazione.

Se le soluzioni non sono sufficientemente diluite la conducibilità specifica non è una funzione lineare della concentrazione; se poi uno

degli elettroliti e' debole, una tale proporzionalità non può neppure essere considerata a causa della rapida variazione della conducibilità equivalente con la concentrazione. In tal caso e' necessario predisporre una curva di taratura.

Ad esempio nel caso di una reazione



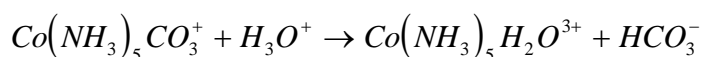
in cui  $B$  non e' un elettrolita, la taratura si fa preparando miscele di  $A + L + M$  in varie proporzioni e misurandone la conducibilità (la reazione non avviene in quanto  $B$  non e' presente).

### Potenziometrico

E' noto che il potenziale di un elettrodo, sia di prima che di seconda specie, e legato all'attività degli ioni corrispondenti attraverso l'equazione di NERNST. Il potenziale viene determinato combinando tale elettrodo con un elettrodo di riferimento.

Per questa via pertanto e' possibile, ad esempio con un elettrodo a vetro, seguire il corso di una reazione in cui si sviluppa un acido o una base.

Recentemente con un piaccametro di elevata precisione e di notevole sensibilità ( $10^{-3}$  unita' pH) si e' studiata la reazione:



caratterizzata da una variazione globale di pH di 0,15 unita.

Anche alcune reazioni d'idrolisi di composti alogenati sono state studiate per via potenziometrica mediante un'opportuna cella in un comparto della quale veniva posto il composto alogenato ed un opportuno solvente e nell'altro il solo composto alogenato. I due comparti erano connessi mediante un ponte salino; gli elettrodi d'argento ricoperto con AgCl erano collegati con un galvanometro di elevata sensibilità. In presenza di ioni  $Cl^-$  il sistema si comporta come una cella di concentrazione con trasporto :

$$E_{cella} = E_2 - E_1 = \frac{RT}{\mathfrak{F}} \ln \frac{[Cl^-]_2}{[Cl^-]_1} \quad (95)$$

Ovviamente quando la concentrazione degli ioni cloruro e' uguale nelle due semicelle,  $E = 0$ , e la corrente non fluisce attraverso il galvanometro; per seguire la reazione, si bilancia lo sviluppo di ioni  $Cl^-$  per effetto dell'idrolisi nella prima cella con l'aggiunta di una soluzione standard di NaCl nella seconda in modo che il galvanometro rimanga nella posizione di zero: dalla quantità di NaCl aggiunto si ricava immediatamente la quantità di  $Cl^-$  liberato per idrolisi.

### Polarografico

Consideriamo il diagramma corrente-voltaggio riportato in Figura 6. In esso la corrente di elettrolisi ( $i$ ) relativa ad una soluzione tra un elettrodo di riferimento ed un elettrodo di piccola superficie (gocce di mercurio da un capillare) e' posta in funzione del potenziale elettrico applicato ( $E$ ).

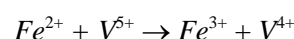
E' noto che la corrente limite  $i_l$  e' proporzionale alla concentrazione della sostanza che si considera ed il suo valore può essere

determinato facilmente anche per concentrazione molto basse ( $10^{-4}$  M). Inoltre il valore  $E/2$  (potenziale a mezz'onda) e' caratteristico per una sostanza in un dato mezzo ed indipendente dalla concentrazione: pertanto per via polarografica e possibile effettuare determinazioni qualitative e quantitative di un reagente o prodotto riducibile.

Poiché la quantità di sostanza consumata per elettrolisi e minima la soluzione può essere sottoposta a ripetute analisi.

Per effettuare uno studio cinetico non e' necessario ripetere la curva  $i = f(E)$  per ciascun tempo considerato; e' preferibile scegliere un potenziale  $E$  tale che si raggiunga il massimo  $i_i$ ; in queste condizioni si misura in funzione del tempo l'aumento o la diminuzione di  $i_i$  a seconda che la sostanza considerata sia un prodotto o un reagente.

I metodi polarografici possono essere usati anche per reazioni dotate di velocità relativamente elevata. Ad esempio il processo



e' stato studiato con una cella costituita da un elettrodo di platino rotante immerso nella soluzione dei reagenti e da un elettrodo standard a calomelano: a  $0^\circ C$  la costante di velocità' ottenuta era pari a  $2,4 \cdot 10^{-3}$  litro  $\cdot$  mole $^{-1} \cdot$  sec $^{-1}$ .

### Polarimetrico

Questa tecnica viene usata comunemente per lo studio di reazioni tra composti otticamente attivi, giacche' la rotazione del piano di polarizzazione della luce passante attraverso una soluzione diluita e' con buona approssimazione una funzione lineare della concentrazione secondo la ben nota legge di BIOT

$$[\alpha] = \frac{\alpha}{c l} \quad (96)$$

dove:

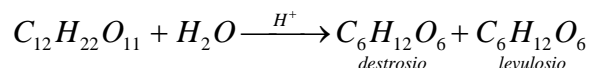
$[\alpha]$  = potere rotatorio specifico

$\alpha$  = angolo di rotazione al polarimetro

$c$  = concentrazione in grammi per 100 cm $^3$  di soluzione

$l$  = lunghezza del tubo polarimetrico in dm.

Lo studio della cinetica della reazione di inversione del saccarosio e' stato effettuato nel 1840 da WILHELMY per via polarimetrica :

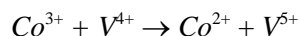


Il saccarosio ha un potere rotatorio specifico  $[+66.5]_D^{20}$  a  $20^\circ C$  e alla lunghezza d'onda di 5893 Å, il destrosio  $[+53]_D^{20}$  ed il levulosio  $[-93]_D^{20}$ ; man mano che la reazione procede la soluzione passa quindi da destrogira a levogira (cioe' da valori da  $\alpha$  positivi a valori negativi).

### Spettrofotometrico

Il metodo ovviamente trova maggiori applicazioni per le reazioni in fase liquida che in fase gassosa. Principi e tecniche sono gli stessi di quelli visti a proposito dei sistemi gassosi.

Nei casi in cui la densità ottica è una funzione lineare della concentrazione si possono sfruttare direttamente i valori di  $D$  nelle espressioni di velocità: ad esempio la reazione redox



è stata studiata recentemente in soluzione acquosa di acido perclorico seguendo la variazione della densità ottica a 400°C lunghezza d'onda alla quale assorbe esclusivamente lo ione  $\text{Co}^{3+}$ .

Nei casi in cui uno dei reagenti presenta un assorbimento di notevole entità è possibile lavorare con concentrazioni dei reagenti talmente basse ( $10^{-4}$  M) da consentire lo studio di reazione anche piuttosto veloci.

### Dilatometrico

Quando i volumi molari dei reagenti e dei prodotti differiscono apprezzabilmente, il corso della reazione è accompagnato da una variazione di densità misurabile. Poiché misure molto accurate di questa proprietà si possono effettuare molto semplicemente, la densità può essere utilizzata per una analisi indiretta della miscela di reazione. Se le determinazioni sono limitate a soluzioni diluite, la variazione di densità o del volume in prima approssimazione è una funzione lineare della concentrazione. Comunque è sempre utile fare una curva di taratura soprattutto quando il metodo viene applicato a reazioni in soluzione concentrata.

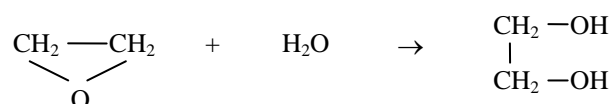
L'uso più comune delle tecniche basate su misure di densità richiede determinazioni di variazioni di volume della massa di reazione. Tale variazione può essere convenientemente determinata con un dilatometro.

Questo strumento è costituito semplicemente da un bulbo di vetro o quarzo a seconda della temperatura, munito di un tubo laterale attraverso il quale viene introdotta la miscela di reazione e di un capillare ad estremità aperta; poiché per costruzione il volume del capillare è estremamente inferiore a quello del bulbo, anche una piccola variazione di volume nel liquido comporta una notevole variazione del livello del liquido nel capillare. La posizione del liquido del capillare può essere letta direttamente su una scala tracciata sul capillare stesso o mediante un catotmetro.

La misura dilatometrica è molto precisa e sensibile e richiede una notevole costanza di temperatura ( $0,001$  °C) per evitare movimenti di natura termica del menisco liquido.

Anche un'apprezzabile calore di reazione può essere causa d'errore specialmente se la reazione è veloce; l'uso del metodo è pertanto limitato alle reazioni lente di qualsiasi ordine in soluzione diluita.

Ad esempio la reazione di idratazione dell'ossido di etilene, caratterizzata da una contrazione di volume è stata studiata dilatometricamente

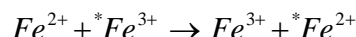


Utilizzando a temperatura ambiente una soluzione 0,1 M, in presenza di acido 0,0075 M, la variazione del livello del liquido nel capillare ( $h$ ) è risultata essere proporzionale alla concentrazione, per cui è stata applicata la relazione:

$$\frac{[A]}{[A]_0} = \frac{h - h_\infty}{h_0 - h_\infty}$$

### Metodo dei traccianti

Le reazioni di trasferimento di elettroni quale ad esempio la reazione



possono essere seguite utilizzando isotopi radioattivi per marcare uno dei reagenti.

Nel caso della reazione considerata come tracciante per marcare il ferro trivalente si è impiegato  ${}^{59}Fe^{3+}$  in quantità pari all'uno per cento.

Per studiare la reazione in un primo tempo venivano separati gli ioni  $Fe^{2+}$  e  $Fe^{3+}$  chimicamente e si determinava poi l'attività dello ione  $Fe^{3+}$  mediante un contatore.

Talvolta si possono usare anche isotopi stabili. Ad esempio l'ossidazione dei solfiti a solfati da parte di clorati o cloriti, che avviene con trasferimento di un atomo di ossigeno, è stata studiata usando l'isotopo stabile ossigeno 18.

### Rifrattometrico

In soluzione l'indice di rifrazione è funzione approssimativamente lineare della concentrazione.

Le reazioni chimiche in soluzione caratterizzate da variazioni dell'indice di rifrazione possono quindi essere seguite con un rifrattometro o preferibilmente con un interferometro dal momento che le variazioni in genere sono di lieve entità.

Applicando quest'ultimo strumento a studi cinetici, una delle celle viene riempita con la miscela di reazione e l'altra con un liquido di riferimento il cui indice di rifrazione è molto vicino a quello della miscela.

Ai metodi qui esposti se ne possono aggiungere ovviamente molti altri che, pur non avendo avuto fino ad ora molte applicazioni non sono per questo meno validi; tra questi possiamo ricordare i metodi basati su misure calorimetriche e microcalorimetriche, ed ancora su misure di viscosità, di tensione superficiale e di risonanza magnetica nucleare.

## **Metodi sperimentali per lo studio di reazioni veloci.**

### **INTRODUZIONE**

Lo studio delle reazioni veloci, caratterizzate da periodi di semitrasformazione compresi tra  $10^{-9}$  ed alcuni secondi, presenta notevoli difficoltà sperimentali.

Per un gran numero di processi, il periodo di semitrasformazione dipende dalla concentrazione dei reagenti e pertanto è spesso possibile diminuire la velocità per diluizione o per raffreddamento in modo da poterle seguire con i metodi convenzionali; queste tecniche non verranno qui prese in considerazione ma discuteremo esclusivamente i metodi che sono stati sviluppati specificatamente per le reazioni veloci.

In genere queste reazioni in fase gassosa coinvolgono la presenza di radicali liberi o atomi e ciò complica notevolmente il problema del loro studio giacché è piuttosto difficile produrre radicali a concentrazione nota, miscelarli con gli altri reagenti e poi misurare la variazione di concentrazione in funzione del tempo.

In soluzione il limite massimo di velocità di reazione che può essere raggiunto è costituito dalla velocità con cui i reagenti diffondono l'uno nell'altro; la reazione più veloce studiata in soluzione acquosa è la reazione di neutralizzazione  $H^+ + OH^- \rightarrow H_2O$ , caratterizzata da una costante cinetica, per la reazione diretta, pari a  $1.4 \cdot 10^{11} \text{ l mole}^{-1} \text{ sec}^{-1}$  a  $25^\circ\text{C}$ .

Altre reazioni veloci in soluzione sono quelle tra ioni metallici circondati da un largo eccesso di molecole di solvente.

Per poter studiare queste reazioni si devono risolvere due problemi:

1. le reazioni devono essere *innescate in modo omogeneo in un tempo notevolmente inferiore al periodo di semitrasformazione*. Negli studi cinetici tradizionali, come abbiamo già visto, le reazioni iniziano miscelando i reagenti e tale operazione richiede tempi dell'ordine di frazioni di secondo; pertanto tale tecnica non è applicabile nel caso delle reazioni veloci. Nei paragrafi seguenti verranno illustrate alcune tecniche con le quali si è superato tale ostacolo;
2. *difficoltà di misurare variazioni di concentrazione in tempi estremamente brevi*.

Le tecniche d'analisi che vengono impiegate più comunemente; sono la conduttometria e la spettroscopia di assorbimento.

Con la prima, il recipiente di reazione contenente la cella costituisce un braccio del ponte di Wheastone: poiché non è possibile bilanciare il ponte durante il processo, si misura la corrente o il voltaggio di sbilanciamento del ponte con un oscilloscopio ad elevata velocità di risposta (attualmente in commercio vi sono oscilloscopi che possono registrare segnali dell'ordine dei millivolt che compaiono e scompaiono in alcuni nanosecondi).

Con la spettroscopia di assorbimento in genere non si registra lo spettro ma si opera ad una lunghezza d'onda alla quale assorbe una sola specie e si registra con un oscilloscopio la variazione di intensità con il tempo.

Noi discuteremo i metodi di “rilassamento chimico” della *flash fotolisi delle onde shock*, i reattori a flusso ed il metodo del “raggio molecolare”.

## METODI DI RILASSAMENTO CHIMICO.

Il problema di innescare la reazione in un tempo sufficientemente breve viene risolto nelle tecniche di rilassamento partendo da un sistema in cui i reagenti sono già miscelati e in equilibrio con i prodotti tale tecnica che è stata proposta da Eigen (premio Nobel nel 1967 per tali studi) può essere usata pertanto per tutte le reazioni

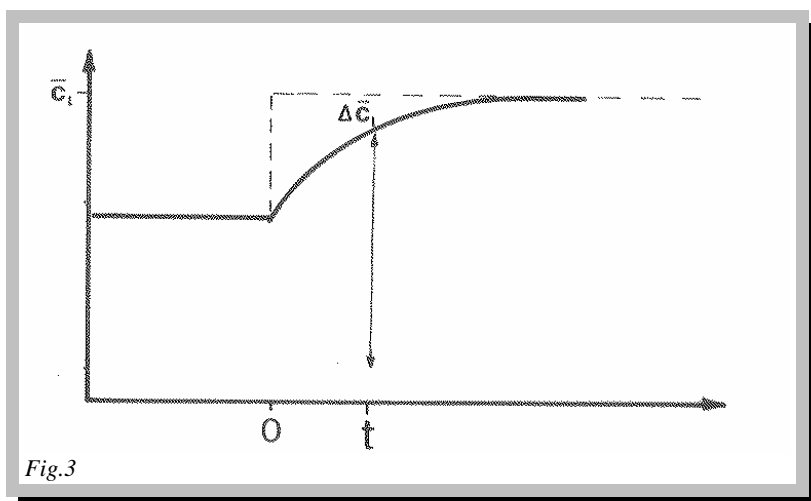
d'equilibrio.

In determinate condizioni, fissate le variabili chimiche e fisiche, lo stato del sistema risulta definito; alterando uno dei parametri esterni (ad esempio la temperatura) si raggiunge un nuovo stato di equilibrio: se la perturbazione viene prodotta molto velocemente, in modo che si abbia uno *shift* chimico, quest'ultimo può essere osservato indipendentemente. Questo tipo di responso ritardato è detto rilassamento chimico. Con le tecniche di rilassamento la velocità specifica di reazione può essere determinata mediante un parametro detto tempo di rilassamento ( $\tau$ ) che viene definito come il tempo necessario affinché la differenza di concentrazione tra i due stati di equilibrio sia pari a 1/e del suo valore iniziale.

Il suo significato fisico può essere chiarito considerando ad esempio il seguente equilibrio in soluzione:



Supponiamo che tale equilibrio, per il quale la velocità del processo diretto è del II ordine e quella del processo opposto del I ordine, venga spostato in modo istantaneo: le concentrazioni delle tre specie si portano ai nuovi valori di equilibrio e la velocità con cui ciò avviene è direttamente proporzionale ad ogni istante allo spostamento prodotto.



Riferendoci all'equilibrio (97) se rappresentiamo le concentrazioni d'equilibrio (finale) di A, B, C rispettivamente con  $\bar{c}_A$ ,  $\bar{c}_B$  e  $\bar{c}_C$  e le deviazioni delle concentrazioni da questi valori al tempo  $t$  come  $\Delta\bar{c}_A$ ,  $\Delta\bar{c}_B$  e  $\Delta\bar{c}_C$ , le concentrazioni attuali al tempo  $t$  saranno rispettivamente (Figura 3):

$$\begin{aligned} &(\bar{c}_A - \Delta\bar{c}_A) \\ &(\bar{c}_B - \Delta\bar{c}_B) \\ &(\bar{c}_C - \Delta\bar{c}_C) \end{aligned} \quad (98)$$

Possiamo allora scrivere, ad esempio per la specie C, l'equazione cinetica relativa alla sua formazione al tempo  $t$ :

$$\frac{d(\bar{c}_C - \Delta\bar{c}_C)}{dt} = \chi_d(\bar{c}_A - \Delta\bar{c}_A)(\bar{c}_B - \Delta\bar{c}_B) - \chi_i(\bar{c}_C - \Delta\bar{c}_C) \quad (99)$$

cioè

$$\frac{d\bar{c}_C}{dt} - \frac{d\Delta\bar{c}_C}{dt} = \chi_d \bar{c}_A \bar{c}_B - \chi_i \bar{c}_C - \chi_d (\Delta\bar{c}_A \bar{c}_B + \Delta\bar{c}_B \bar{c}_A) + \chi_d \Delta\bar{c}_A \Delta\bar{c}_B + \chi_i \Delta\bar{c}_C \quad (100)$$

Se si considera che:

- all'equilibrio il termine  $\Delta\bar{c}_C$  e' zero, si ha :

$$\frac{d\bar{c}_C}{dt} = \chi_d \bar{c}_A \bar{c}_B - \chi_i \bar{c}_C \quad (101)$$

- se la perturbazione e' piccola il termine  $\Delta\bar{c}_A \Delta\bar{c}_B$  e' trascurabile rispetto a  $\Delta\bar{c}_A \bar{c}_B$  e  $\Delta\bar{c}_B \bar{c}_A$ ;
- per la stechiometria del sistema  $\Delta\bar{c}_C = -\Delta\bar{c}_A = -\Delta\bar{c}_B$  quindi:

$$-\frac{d\Delta\bar{c}_C}{dt} = \chi_d (\bar{c}_A + \bar{c}_B) \Delta\bar{c}_C + -\chi_i \Delta\bar{c}_C \quad (102)$$

Tale equazione e' della forma  $-\frac{d[A]}{dt} = k[A]$  cioe` rappresenta un esponenziale

$$[A] = [A]_0 e^{-kt} \quad (103)$$

in cui il termine costante  $k$  ( $\equiv \tau^{-1}$ ) e' dato da:

$$\chi_d (\bar{c}_A + \bar{c}_B) + \chi_i \quad (104)$$

Pertanto studiando la variazione di  $1/\tau$  con  $(\bar{c}_A + \bar{c}_B)$  si puo` ottenere  $\chi_d$  dalla pendenza della retta e  $\chi_i$  dalla intercetta.

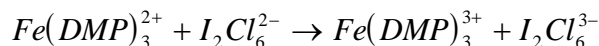
Le tecniche sperimentali per lo studio delle reazioni veloci impiegate con i metodi di rilassamento chimico si possono suddividere in due categorie:

- quelle che fanno uso delle *funzioni a gradino*, nelle quali si applica un impulso ad un sistema all'equilibrio e si determina la conseguente rapida variazione di concentrazione e
- quelle *stazionarie* in cui si utilizza una perturbazione oscillante e si analizza il risultante comportamento del sistema.

Tra le prime, quella del salto di temperatura si e` dimostrata la più versatile e attendibile; il brusco salto di temperatura (dell'ordine di 10°C) viene prodotto in circa 10<sup>-6</sup> secondi mediante la scarica di una serie di condensatori ad alto voltaggio tra due elettrodi di una cella contenente alcuni ml di soluzione. La variazione di una proprietà della soluzione (ad esempio l'assorbimento) viene seguita con un sistema costituito da una sorgente monocromatica ed un

fotomoltiplicatore accoppiato ad un oscilloscopio. Recentemente Hoffman con un condensatore ad armature concentriche impiegando una minima quantità di miscela di reazione e' riuscito a produrre una variazione di temperatura di 3°C in 10<sup>-9</sup> secondi.

La tecnica e' stata impiegata nello studio della reazione di trasferimento di elettroni



(dove DMP = 4,7-dimetil-1,10-fenantrolina). Alla temperatura di 10°C sono stati ottenuti i seguenti valori per le costanti cinetiche:  $\chi_d=1.1 \cdot 10^9$  e  $\chi_i=1.0 \cdot 10^9$  litro·mole<sup>-1</sup>·sec<sup>-1</sup>.

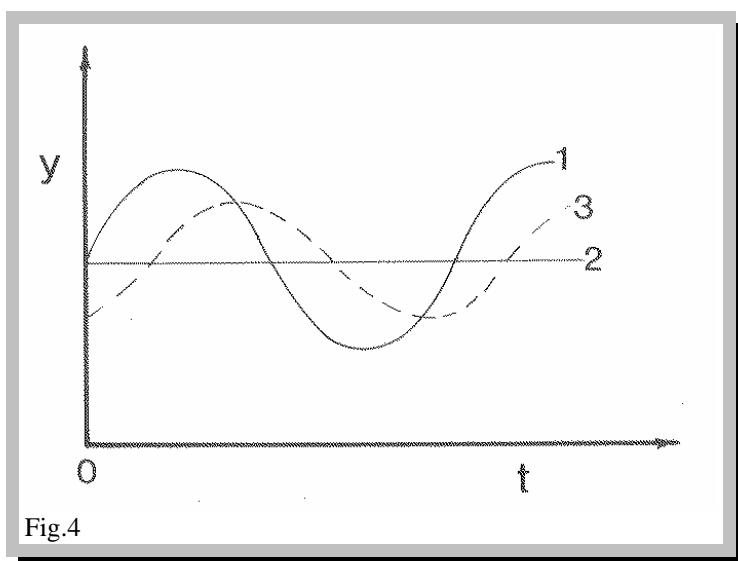


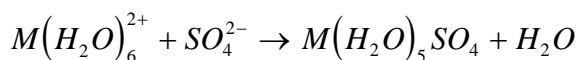
Fig.4

Le caratteristiche dei metodi stazionari possono essere illustrate nel modo seguente. In figura 4 e' rappresentata con la curva 1 la funzione oscillante: se la frequenza di questa e' sufficientemente bassa il sistema puo' assestarsi rapidamente e anche le concentrazioni possono essere rappresentate dalla curva 1. Se invece la frequenza e' troppo elevata perche' il sistema possa riportarsi all'equilibrio non si osserva alcuna variazione di concentrazione (curva 2). La situazione e' particolarmente interessante quando la

frequenza applicata e' dello stesso ordine di grandezza della velocita' con cui puo' variare l'equilibrio chimico; in tal caso (curva 3) vi e' un'interazione tra il sistema e la funzione periodica: l'analisi del ritardo di fase e della perdita di ampiezza porta al tempo di rilassamento e quindi alla velocita' specifica di reazione.

Le tecniche impiegate piu' comunemente utilizzano come funzioni periodiche gli ultrasuoni: quando un'onda sonora si propaga adiabaticamente attraverso un liquido le regioni alternate di elevata e bassa pressione sono associate con piccoli incrementi e diminuzioni di temperatura; pertanto se il sistema chimico in esame si trova in uno stato di equilibrio la cui posizione e' sensibile alle variazioni di temperatura o della pressione il disturbo provocato dall'onda sonora puo' essere usato come funzione forzante.

La tecnica di rilassamento ad ultrasuoni e' stata impiegata recentemente nello studio delle velocita' di solvatazione di alcuni complessi acquosi di metalli bivalenti.



Le costanti di velocita' ottenute  $\chi_d$  e  $\chi_i$  a 25°C, tutte del primo ordine, sono comprese tra 10<sup>3</sup> e 10<sup>7</sup> sec<sup>-1</sup>.

## FLASH-FOTOLISI

La flash-fotolisi viene impiegata nello studio di reazioni che possono essere innescate per assorbimento di radiazioni luminose ed è una delle poche tecniche per lo studio cinetico di reazioni veloci che è stata applicata con pari successo sia per le reazioni in fase gassosa che liquida. Il principio su cui si basa è quello di sottoporre i reagenti ad un lampo di notevole energia (fino a  $10^5$  Joules) per un tempo estremamente breve (circa  $10^{-5}$  sec) : in tal modo l'elevata energia assorbita provoca una decomposizione con formazione di specie transienti come radicali liberi in elevata concentrazione. Le successive reazioni di queste specie, durante il loro decadimento possono essere studiate mediante la spettroscopia di assorbimento. Come sorgenti fotolitiche vengono impiegate lampade a scarica di gas, con lampi molto intensi e di breve durata. Il campione contenuto in una cella a pareti trasparenti è soggetto alle radiazioni emesse da una sorgente a spettro continuo, ad esempio una lampada a filamento di tungsteno; l'analisi si effettua ad una sola lunghezza d'onda usando un sistema costituito da un monocromatore, da un fotomoltiplicatore e da un oscillografo a raggi catodici la cui base dei tempi è connessa al flash; in questo modo, isolando con il monocromatore la lunghezza d'onda relativa al massimo di assorbimento del transiente, è possibile, con una sola esperienza, seguire la cinetica di decadimento della specie labile in quanto l'oscillografo dà una traccia che mostra l'iniziale rapida formazione del radicale seguita dal successivo decadimento.

Ad esempio la reazione  $I + I \rightarrow I_2$  è stata studiata da Norrish nel campo di temperatura 20-250°C per questa via. Mediante flash-fotolitico veniva in un primo tempo prodotta una dissociazione della  $I_2$  presente in bassa concentrazione nella cella contenente un gas inerte. La ricombinazione degli atomi di iodio era poi seguita spettrofotometricamente misurando a 5200 Å la formazione dello iodio molecolare, durante i primi millisecondi dopo il flash; l'Autore ha potuto mettere in evidenza che in presenza del gas inerte che agisce da terzo corpo, la velocità di ricombinazione segue la legge  $v = \chi [I]^2 [M]$  dove  $[M]$  rappresenta la concentrazione del gas inerte. Le costanti cinetiche del terzo ordine ottenute erano dell'ordine di grandezza di  $10^{11} \text{ l}^2 \text{ mole}^{-2} \text{ sec}^{-1}$ . Recentemente Porter ( 1968 ) ha proposto una brillante modifica della tecnica che prevede l'uso come flash di un laser e permette lo studio di reazioni che si completano in  $10^{-9}$  sec.

Una tecnica molto simile alla flash fotolisi è quella della radiolisi pulsata in cui una radiazione ionizzante ad impulsi agisce allo stesso modo del flash. In genere l'impulso impiegato (di elettroni o raggi X) ha la durata di 1 microsecondo.

La radiazione viene fatta passare attraverso la miscela di reazione e le variazioni prodotte vengono seguite spettrofotometricamente. Il metodo è stato usato per lo studio di reazioni dei prodotti secondari o terziari della radiolisi. Ad esempio se una soluzione acquosa di ioni  $Fe^{2+}$  viene sottoposta a radiolisi, alcuni frammenti prodotti, quali i radicali  $OH$ , possono estrarre un elettrone dallo ione metallico per produrre ioni  $Fe^{3+}$ . La successiva formazione di un complesso tra tale

ione con leganti presenti nella soluzione, ad esempio ioni.  $SO_4^{2-}$ , può così essere seguita.

## ONDE SHOCK

Una delle principali ragioni per cui si forma un'onda shock é che la velocità del suono in un fluido aumenta con la pressione; quando si genera un'onda sonora, si formano regioni alternate di alta e bassa pressione e all'aumentare della distanza dalla sorgente l'onda tende a perdere la sua tipica forma sinusoidale e diviene a "dente di sega". La regione di alta pressione si muove più velocemente di quella a bassa pressione: nel caso in cui creste e valli arrivano contemporaneamente ad un dato punto o, in altri termini, l'aumento di pressione é istantaneo, si genera un'onda shock.

Onde shock deboli, leggermente più veloci del suono, possono produrre solo variazioni di energia vibrazionale; il gas subisce un istantaneo aumento di temperatura ma é sottoposto a diverse collisioni prima che le rotazioni e le vibrazioni molecolari siano in equilibrio termico con il movimento traslazionale. Onde shock più potenti permettono di raggiungere temperature alle quali le molecole pluriatomiche iniziano a dissociarsi; giacché questo processo é relativamente lento se ne può determinare la cinetica. A temperature ancor più elevate si può avere la ionizzazione e si possono misurare le velocità di ionizzazione e di ricombinazione.

Le onde shock usate per lo studio cinetico di reazioni veloci sono prodotte in tubi speciali.

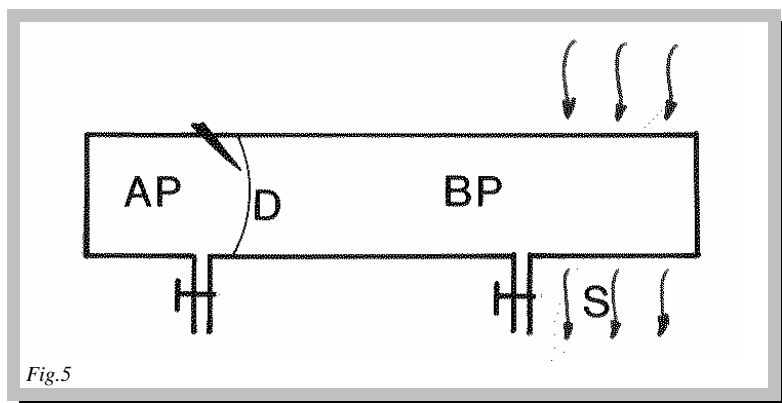


Fig.5

Un tubo shock adatto per studi cinetici consiste in un tubo metallico di circa 15 cm di diametro e lungo circa 6 metri.

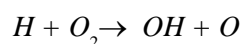
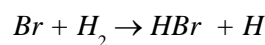
Come si può osservare dallo schema riportato in Figura 5 esso é diviso in una sezione ad alta pressione (AP) contenente il gas di trasporto (elio o azoto) ed una sezione a bassa pressione (BP) contenente il

gas o i gas che devono reagire. Queste due sezioni sono separate da un sottile diaframma (D) costituito da un foglio metallico o di cellophane: il gas di trasporto viene riscaldato, si fora il diaframma e l'istantanea espansione del gas ad alta pressione produce un'onda shock la quale passa attraverso i gas reagenti comprimendoli verso il fondo del tubo dove i processi chimici possono essere seguiti in quanto lungo le pareti del tubo sono disposti diversi punti di osservazione (S). Pertanto seguendo la variazione di una proprietà della miscela al passaggio dell'onda, la reazione può essere caratterizzata cinematicamente.

Una delle prime reazioni studiate con tubi shock é stata la dissociazione di  $N_2O_4$ ; il gas nella sezione a bassa pressione era costituito da  $N_2O_4$  (1%) in azoto a 1 atmosfera, quello di trasporto nell'altra sezione da azoto a 2 atmosfere. L'onda shock ottenuta forando il diaframma era tale da provocare la dissociazione di  $N_2O_4$  in  $NO_2$ ; poiché quest'ultimo assorbe le radiazioni nel visibile, la sua

formazione é stata seguita a 4000 Å. Anche la dissociazione delle molecole degli alogeni é stata studiata con questa tecnica.

In alcuni casi si sono formati dei radicali di una specie molecolare e si é studiata la successiva formazione dei prodotti di questi con una seconda specie molecolare: le reazioni

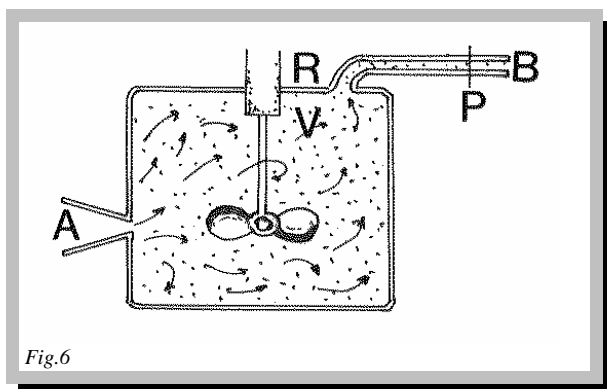


sono state studiate con questa tecnica giacché le molecole di bromo (in una miscela di  $Br_2$  e  $H_2$ ) e di idrogeno (in una miscela di  $H_2$  e di  $O_2$ ) possiedono le minori energie di dissociazione; per quanto riguarda la reazione  $Br_2$  e  $H_2$  si é potuto osservare che nel campo di temperatura 230-300°C le costanti cinetiche soddisfano l'equazione  $\log \chi = 10.68 - 17600/4.576 T$

### METODI DINAMICI

Uno dei primi metodi per seguire reazioni veloci (risale al 1920) é stato proposto per tentare di risolvere un problema di notevole interesse: determinare la velocità con cui l'ossigeno si combina con l'emoglobina. La tecnica utilizzata che va sotto il nome di metodo dinamico a flusso é stata notevolmente affinata in questi ultimi anni; in genere si usano reattori a flusso continuo o a flusso bloccato.

Con il metodo dinamico a flusso continuo i reagenti vengono introdotti in modo continuo nel reattore, mantenuto ad una appropriata temperatura, ed i prodotti formati vengono continuamente rimossi.



In Figura 6 viene schematizzato un tipo di reattore particolarmente adatto per lo studio di reazioni in fase liquida. I reagenti entrano attraverso A nel recipiente di reazione R in cui un agitatore assicura un rapido miscelamento: l'insieme dei reagenti e dei prodotti formati fuoriesce da B.

Questo metodo, oltre ad essere specifico per reazioni veloci, presenta il vantaggio di mantenere costante la composizione del sistema una volta raggiunto uno stato stazionario, il che permette la ripetizione delle determinazioni.

Nei casi in cui le reazioni non sono accompagnate da variazioni di volume, la relazione tra velocità e concentrazione può essere ricavata facilmente.

Se indichiamo con  $V$  il volume in litri del reattore e con  $D$  (litro  $\text{sec}^{-1}$ ) la velocità con cui reagenti e prodotti fuoriescono dal reattore, i reagenti permangono nel recipiente di reazione  $R$  per un tempo pari a  $V/D$  secondi, al quale si raggiunge lo stato stazionario.

In tali condizioni la velocità di fuoriuscita del prodotto  $D \cdot x$  (in cui  $x$  é la concentrazione stazionaria del prodotto formato, ottenuta misurando in genere la densità ottica e la conducibilità elettrica della soluzione ad una distanza fissa  $P$  dall'uscita del reattore) é uguale alla sua velocità di formazione  $V \cdot v$  (in cui  $v$  é la velocità istantanea) nelle

medesime condizioni.

Quindi

$$v \cdot V = D \cdot x$$

da cui

$$v = (x D) / V$$

Con questo metodo si ottiene direttamente un valore della velocità istantanea: per ottenere più valori è sufficiente modificare le condizioni sperimentali ad esempio variando la velocità di flusso  $D$  o alterando il rapporto tra i reagenti.

E' da mettere in rilievo che i valori di velocità istantanea,  $v$ , determinati in tal modo, sono molto più accurati di quelli che si possono ottenere dalla pendenza delle curve concentrazione-tempo, in quanto tali valori sono soggetti all'errore che si compie nell'interpolazione dei dati sperimentali e nella valutazione della pendenza.

Un'importante applicazione del reattore a flusso continuo è rappresentata dallo studio delle specie transienti, la concentrazione delle quali in un sistema statico raggiunge facilmente un massimo e decresce poi a zero. Per esempio nella reazione tra  $Fe^{3+}$  e  $Na_2S_2O_3$  appare una colorazione violetta dovuta all'intermedio  $FeS_2O_3$  che scompare dopo circa un minuto. In un reattore a flusso continuo si possono scegliere le condizioni sperimentali in modo da rendere persistente la colorazione.

Nell'ambito delle reazioni in fase gassosa questa tecnica è stata usata per lo studio cinetico della reazione tra  $CO$  e  $O_3$  con formazione di  $CO_2$  e  $O_2$ , nel campo di temperatura 160-290°C. L'ozono non reagito veniva valutato facendo passare il gas attraverso una soluzione di  $KI$  e titolando lo iodio liberato; la concentrazione di  $CO_2$  nella restante miscela gassosa veniva determinata per via spettrofotometrica a 4,3  $\mu m$  di lunghezza d'onda.

Per quanto concerne le reazioni in soluzione in questi ultimi anni il metodo a flusso continuo è stato largamente soppiantato dal metodo a flusso bloccato che richiede una quantità di liquido notevolmente inferiore (0,1-0,2  $cm^3$ ).

Il processo di miscelamento dei reagenti è identico al precedente ma il flusso viene istantaneamente bloccato per alcuni millisecondi: la reazione viene seguita su un elemento di soluzione a circa un

centimetro dalla camera di miscelamento ad esempio effettuando osservazioni di tipo spettrofotometrico in questa zona.

L'apparecchiatura è mostrata in Figura 7.

Le soluzioni dei reagenti contenute nelle siringhe A vengono spinte nella camera di miscelamento e di qui passano nel tubo di

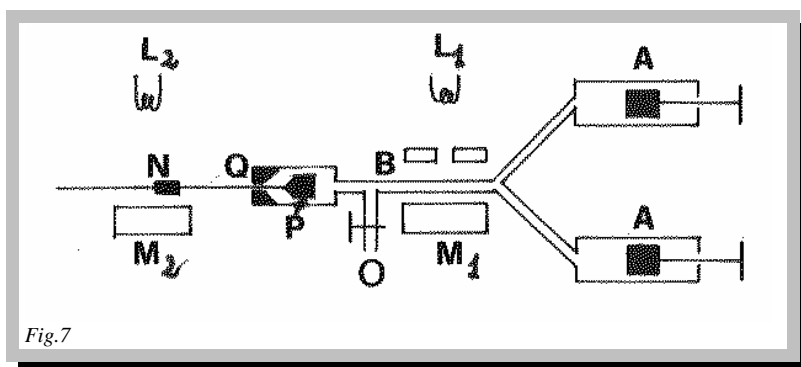


Fig.7

osservazione B. La soluzione spinge il pistone P nella sua sede Q ed in tal modo il flusso viene istantaneamente bloccato; il pistone, in

questa posizione blocca con il dispositivo  $N$  il passaggio di luce tra  $L_2$  ed un dispositivo elettronico  $M_2$  il quale dà inizio ad un processo di lettura di variazione delle proprietà ottiche della soluzione, stazionaria in  $B$ , tramite il complesso  $L_1$  e  $M_1$ ; i valori possono essere registrati fotograficamente impiegando metodi oscillografici. Le soluzioni a reazione avvenuta vengono rimosse attraverso  $O$ .

Con tale dispositivo si sono misurate costanti di velocità del secondo ordine, a temperatura ambiente, comprese tra  $10^2$  e  $10^8$  litro mole<sup>-1</sup> sec<sup>-1</sup>

## FASCI MOLECOLARI

Le tecniche basate sull'uso dei fasci molecolari per lo studio cinetico delle reazioni veloci vanno assumendo un'importanza ed uno sviluppo sempre crescenti. Il pregio maggiore di tale tecnica è quello di permettere di seguire lo sviluppo della reazione direttamente attraverso l'interazione di singole specie.

Il fascio molecolare consiste di un flusso di molecole uguali che si muovono con velocità molto vicine senza collidere fra di loro. Per

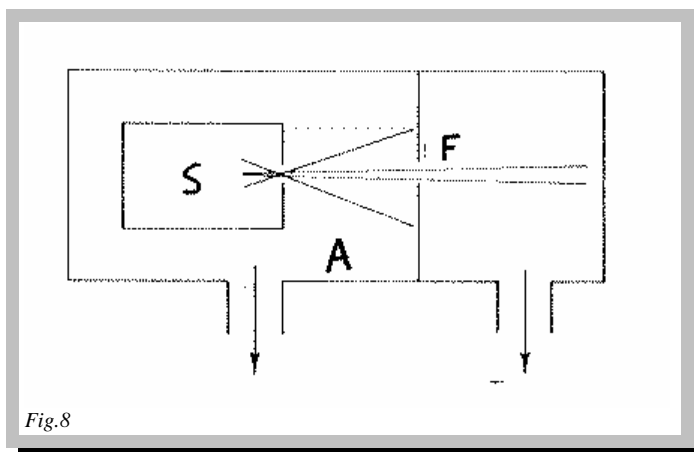


Fig.8

ottenere un tale fascio si usa l'apparecchiatura schematizzata in figura 8.

Le molecole abbandonano la sorgente  $S$  attraverso una fenditura ed entrano nella camera  $A$  detta "forno" in quanto le molecole che compongono il fascio in genere vengono prodotte per evaporazione di un solido; di tutte le molecole che escono dalla sorgente con diverse traiettorie vengono utilizzate solo quelle che compongono il fascio che

attraversa la seconda fenditura  $F$ .

È possibile inoltre selezionare le molecole in modo che posseggano energie traslazionali e quindi velocità molto vicine lungo la direzione di propagazione del fascio. Ciò viene fatto ponendo tra la fenditura ed il collimatore  $D$  un dispositivo costituito da due o più dischi forati solidali con un albero rotante (vedi

Figura 9)

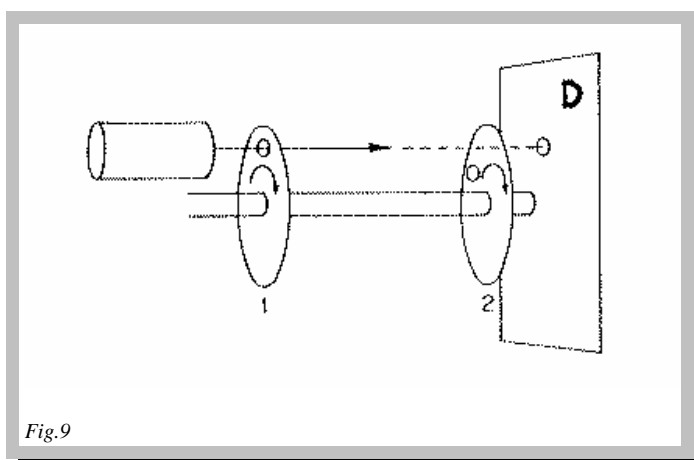


Fig.9

Se due fasci così prodotti vengono disposti in modo che si intersechino, le molecole possono collidere. Poiché i fasci sono costituiti da un numero di molecole non elevato le specie prodotte dall'urto nell'unità di tempo (sec) non superano 10000 unità. Tale bassa concentrazione escludendo l'uso delle normali tecniche analitiche rende problematica la determinazione quantitativa; a ciò

si aggiunge la difficoltà, per tali bassi valori di concentrazione, di distinguere le molecole di reagente da quelle di prodotto e di determinarne il numero.

Fino ad ora solo per alcuni casi particolari é stato possibile predisporre un rilevatore con le caratteristiche richieste.

Ad esempio atomi di metalli alcalini in presenza di loro sali sono stati rilevati impiegando un detector a ionizzazione superficiale; tale detector era costituito da due filamenti paralleli di tungsteno che in particolari condizioni possono ionizzare sia i metalli sia i loro sali. Per distinguere le due specie tali filamenti venivano preriscaldati in atmosfere diverse; si é osservato infatti che preriscaldando un filamento in ossigeno entrambe le specie venivano ionizzate completamente mentre facendo il preriscaldamento in metano il filamento era in grado di ionizzare esclusivamente gli atomi di metallo.