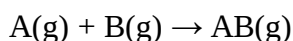


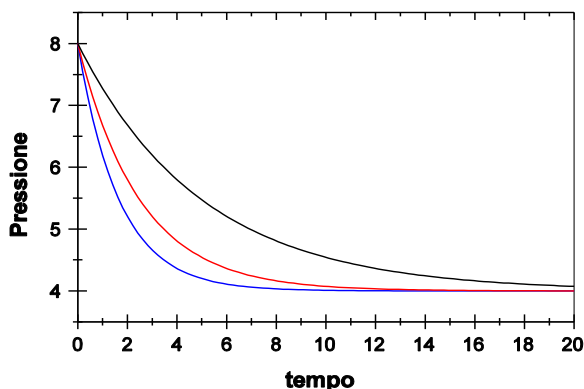
Cinetica Chimica

La cinetica chimica si interessa della velocità delle reazioni chimiche, ovvero di **quanto velocemente si raggiunge l'equilibrio chimico** a partire da certe concentrazioni iniziali delle sostanze che partecipano alla reazione. Questo argomento rappresenta quindi un naturale completamento della termodinamica dell'equilibrio chimico, che si interessa di stabilire quali sono le concentrazioni di equilibrio senza poter dare informazioni su quanto tempo sarà necessario per raggiungerlo.

Per misurare la velocità delle reazioni chimiche occorre identificare una grandezza termodinamica o non, che cambia durante la reazione chimica. Ad esempio per la reazione in fase gassosa



partendo da 4 moli di A e 4 di B (8 moli di gas) alla fine si otterranno 4 moli di AB. Se operiamo a $T, V = \text{cost}$ allora osserveremo una diminuzione della pressione durante l'avanzamento della reazione. Se invece operiamo a $P, T = \text{cost}$ allora osserveremo una diminuzione di volume fino alla metà del volume iniziale una volta che la reazione è giunta a completezza. L'andamento della pressione è mostrato nella figura sotto. I tre grafici rappresentano tre possibili andamenti della pressione nel tempo nell'ipotesi di mantenere V, T costanti tali che la pressione iniziale valga 8 atm. Tutte e tre le curve sono accettabili; ciò che le differenzia è la velocità con cui viene raggiunto l'equilibrio, che in questo caso immaginiamo spostata quasi completamente verso i prodotti. La curva inferiore corrisponde alla velocità. Maggiore.



Andamento della Pressione nel tempo durante lo svolgimento della reazione
 $A(g) + B(g) \rightarrow AB(g)$
Le tre curve si riferiscono a tre diverse velocità di reazione.

Vi sono altri modi di misurare la velocità delle reazioni. Se per esempio irradiamo la miscela di reazione con radiazione di lunghezza d'onda a cui assorbe solo la molecola AB, vedremo che l'assorbimento della radiazione crescerà nel tempo. La velocità di crescita indicherà la velocità della reazione.

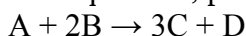
Oltre all'aspetto sperimentale (la misura della velocità delle reazioni) c'è anche un aspetto teorico in cui si cerca di fornire delle interpretazioni dei fenomeni osservati ipotizzando e verificando dei meccanismi di reazione che implicano una dipendenza della velocità dalle concentrazioni dei reagenti e prodotti.

Velocità di reazione

Definiamo la velocità di reazione di una sostanza come la derivata della sua concentrazione molare (numero di moli in un litro di soluzione) rispetto al tempo, cioè

$$v_A = \frac{d[A]}{dt} = \frac{1}{V} \frac{dn_A}{dt}$$

dove V è il volume espresso in litri. Se la concentrazione di A cresce nel tempo, la sua velocità sarà espressa da un numero positivo; viceversa se il numero di moli di A decresce nel tempo la sua velocità sarà negativa. Consideriamo una reazione qualsiasi, per esempio



Le velocità di scomparsa o di comparsa di due o più sostanze implicate non saranno indipendenti tra di loro, ma tutte le velocità saranno legate dai coefficienti stechiometrici. Ad esempio per una mole di A che scompare, devono scomparire due moli di B , formarsi tre moli di C e una di D . Perciò la velocità di scomparsa di B sarà doppia rispetto a quella di A . Inoltre la velocità di comparsa di C deve essere tre volte quella di scomparsa di A , quindi v_A e v_C dovranno avere segno diverso. Se la reazione procede da sinistra verso destra come indicato sopra, le velocità di A e B saranno negative, mentre quelle di C e D saranno positive. Quindi sussiste la relazione

$$v_A < 0 \quad v_B = 2v_A \quad v_C = -3v_A \quad v_D = -v_A$$

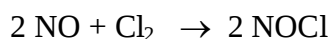
A questo punto si può generalizzare, scrivendo

$$\frac{v_A}{-1} = \frac{v_B}{-2} = \frac{v_C}{3} = \frac{v_D}{1}$$

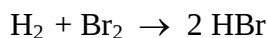
La relazione che lega le velocità appare evidente: al numeratore occorre inserire i coefficienti stechiometrici, cambiandone il segno per i reagenti.

Leggi cinetiche

Da una serie di misure è stato osservato che quasi sempre la velocità di reazione dipende dalle concentrazioni di una o più specie chimiche presenti. In particolare essa è proporzionale alle concentrazioni elevate a una certa potenza. L'equazione che esprime tale dipendenza si chiama legge cinetica (o equazione cinetica) e viene determinata sperimentalmente per ogni singola reazione. Per esempio

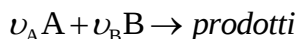


$$v = k [\text{NO}]^2 [\text{Cl}]$$



$$v = \frac{k [\text{H}_2][\text{Br}_2]^{3/2}}{[\text{Br}_2] + k' [\text{HBr}]}$$

Per i casi più semplici, si trova che per una reazione



la legge cinetica si può esprimere come

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

Può anche accadere che l'equazione cinetica includa una dipendenza dalla concentrazione dei prodotti. Occorre notare che gli esponenti dell'ultima equazione normalmente non coincidono con i coefficienti stechiometrici della reazione, anche se ciò può accadere. Quindi **LA STECHIOMETRIA DELLA REAZIONE NON PERMETTE DI RICAVERE LA LEGGE CINETICA**, che è invece determinata dalla successione di diverse reazioni elementari che costituiscono il cosiddetto *meccanismo di reazione*.

Gli esponenti $a, b, \dots$ che compaiono nella legge cinetica sono detti ordini di reazione per ciascuna specie. Per esempio se $a=2$ si dice che l'equazione è del secondo ordine rispetto alla sostanza A. La somma dei singoli ordini si chiama invece ordine totale della reazione

INTEGRAZIONE DI ALCUNE SEMPLICI EQUAZIONI CINETICHE

Integrazione dell'equazione del primo ordine

Nel decadimento radioattivo di molti nuclei pesanti e in molti processi di decomposizione chimica, si osservano cinetiche del primo ordine. La velocità è direttamente proporzionale alla concentrazione della specie reattiva

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]$$

Questa è una equazione differenziale (compare la derivata della concentrazione) che possiamo integrare per ricavare una espressione di $[A]$ in funzione del tempo. Separando le variabili

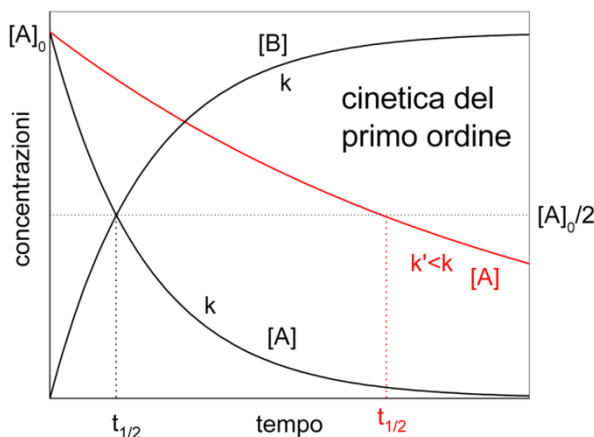
$$\frac{d[A]}{[A]} = -kdt$$

e integrando fra 0 e t si ottiene (sia $[A]_0$ la concentrazione a $t=0$)

$$\ln \frac{[A]}{[A]_0} = -kt$$

Che può anche essere scritta in forma di esponenziale $[A] = [A]_0 e^{-kt}$

Se la reazione è $A \rightarrow B$, ricordando che $[A] + [B] = [A]_0$, la concentrazione di B nel tempo è $[B] = [A]_0 (1 - e^{-kt})$



La relazione trovata esprime un decadimento esponenziale della concentrazione nel tempo. Le dimensioni di k sono l'inverso di un tempo. L'andamento della concentrazione nel tempo è riportato nella figura a fianco per la stessa concentrazione iniziale e due diversi valori della costante cinetica. Notare che più alto è il valore di k e più rapida è la diminuzione temporale del reagente.

Alcuni esempi di reazioni del primo ordine

$cis\text{-dimetil-etilene} \rightarrow trans\text{-dimetil-etilene}$	$k = 1.5 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$	$T = 700 \text{ K}$
$\text{saccarosio} \rightarrow \text{glucosio} + \text{fruttosio}$	$k = 6.0 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$	$T = 298 \text{ K}$
${}^{14}_6\text{C} \rightarrow {}^{14}_7\text{N} + {}^0_{-1}\beta$	$k = 1.2 \times 10^{-4} \text{ anni}^{-1}$	

Si definisce tempo di dimezzamento (o di semivita) $t_{1/2}$ il tempo necessario affinché la concentrazione diventi la metà di quella iniziale. Per una cinetica del primo ordine si pone $[A]_0/2 = [A]_0 e^{-kt_{1/2}}$ da cui si ricava che

$$t_{1/2} = (\ln 2)/k$$

($\ln 2 = 0.693$). Quindi **per una reazione del primo ordine il tempo di dimezzamento** è inversamente proporzionale alla costante cinetica, e (importante) **non dipende dalla concentrazione iniziale** per cui assegnare il $t_{1/2}$ è del tutto equivalente ad assegnare la costante cinetica.

Un parametro alternativo (ma equivalente a $t_{1/2}$) è il *tempo di rilassamento* τ , definito come il reciproco della costante di velocità, $\tau = 1/k$. Questo è il tempo che occorre perché la concentrazione si riduca a $1/e$ (cioè al 36.8%) del valore iniziale e come si vede anche τ non dipende dalla concentrazione di riferimento a cui si inizia a contare il tempo.

Come esemplificato nella tabella sopra, le reazioni nucleari seguono una cinetica del primo ordine, dato che ogni nucleo decade secondo una certa probabilità in modo del tutto indipendente dalla presenza di altri nuclei. Quindi la velocità di decadimento sarà proporzionale al numero di nuclei N secondo la formula

$$-\frac{dN}{dt} = kN$$

che è equivalente alla equazione differenziale della cinetica del primo ordine.

Reazioni del primo ordine vicine all'equilibrio

Finora abbiamo considerato reazioni in una unica direzione (da reagenti a prodotti) ma sappiamo che, dopo un tempo più o meno lungo, reagenti e prodotti saranno in equilibrio chimico. È chiaro che in tale condizione occorre considerare anche la reazione opposta (da prodotti a reagenti) in quanto non è ipotizzabile che la velocità si annulli e che il sistema rimanga immobilizzato. In realtà vedremo che all'equilibrio le velocità diretta e inversa si devono eguagliare e l'equilibrio sarà, come sempre, un equilibrio dinamico.

Consideriamo un semplice equilibrio di isomerizzazione



con una reazione diretta caratterizzata dalla costante cinetica k e la sua reazione opposta caratterizzata dalla costante k' . Se entrambe sono del primo ordine avremo



La velocità di scomparsa di A è data dalla somma dei due termini

$$\frac{d[A]}{dt} = -k[A] + k'[B]$$

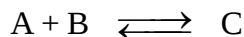
Quando viene raggiunto l'equilibrio le concentrazioni non cambiano ulteriormente per cui la velocità di scomparsa di A (ed anche di B) dovrà essere nulla. Quindi

$$k[A]_{eq} = k'[B]_{eq}$$

da cui si ricava una relazione interessante che mette in relazione una quantità termodinamica con quantità cinetiche (apparentemente non legate all'equilibrio chimico)

$$K_{eq} = \frac{[A]_{eq}}{[B]_{eq}} = \frac{k}{k'}$$

Una relazione tra le costanti cinetiche e la costante di equilibrio può essere ottenuta anche per reazioni più complicate



Se la cinetica segue l'ordine dettato dai coefficienti stechiometrici

$$\frac{d[A]}{dt} = -k[A][B] + k'[C]$$

si ottiene facilmente

$$K_{eq} = \frac{[C]_{eq}}{[A]_{eq}[B]_{eq}} = \frac{k}{k'}$$

Ogni volta che gli ordini di reazione coincidono con i coefficienti stechiometrici la relazione tra le costanti cinetiche e termodinamiche è del tipo sopra scritto. Nel caso questo non avvenga come per esempio se

$$\frac{d[A]}{dt} = -k[A]^2[B] + k'[C]$$

allora la relazione tra le costanti cinetiche e di equilibrio coinvolge anche la concentrazione di una o più sostanze all'equilibrio

$$K_{eq} = \frac{[C]_{eq}}{[A]_{eq}[B]_{eq}} = \frac{k}{k'} \frac{1}{[A]_{eq}}$$

La conclusione di questa sezione è la seguente:

Quando la reazione è decorsa per un certo tempo e le concentrazioni delle sostanze sono vicine a quelle di equilibrio, è necessario considerare sia la reazione diretta, che la reazione inversa.

MECCANISMI DI REAZIONE

Dipendenza delle velocità dalla temperatura

La velocità della maggioranza delle reazioni aumenta al crescere della temperatura. Una regola approssimata ma significativa è che la velocità di reazione raddoppia per ogni aumento di temperatura di 10°C. La relazione empirica che esprime come la costante di velocità dipende dalla temperatura è contenuta nella formula di Arrhenius

$$k = Ae^{-E_a/RT}$$

in cui compare l'energia di attivazione della reazione E_a (positiva o nulla) ed il fattore di frequenza (o fattore pre-esponenziale) A . Eseguendo la derivata dk/dT si può verificare che essa è positiva per cui k aumenta all'aumentare di T . È anche chiaro che più alta è l'energia di attivazione e più bassa sarà la costante cinetica.

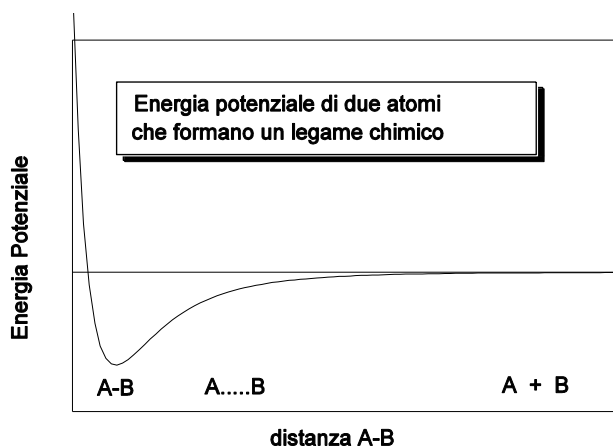
Il parametro A è legato alla dinamica del meccanismo di reazione e va considerato come un parametro empirico caratteristico di ogni reazione. Il significato fisico dell'energia di attivazione può invece essere spiegato in termini abbastanza semplici.

La coordinata di reazione e l'energia di attivazione

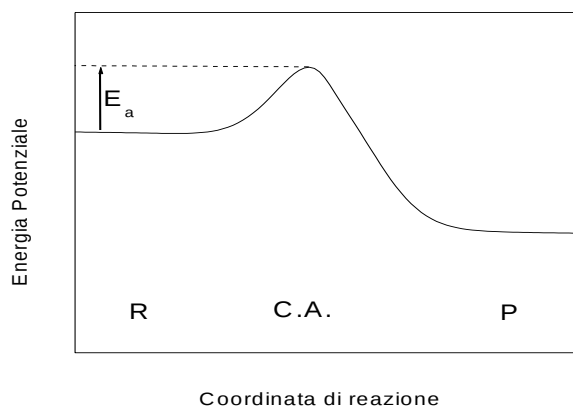
Per dare un'interpretazione fisica del concetto di energia di attivazione, consideriamo ciò che avviene durante un urto reattivo in cui dei reagenti sono trasformati in prodotti. Consideriamo la semplice reazione di sostituzione di un atomo d'idrogeno con un atomo di deuterio $D+HF \rightarrow DF+H$. Le fasi principali della reazione sono

$D \xrightarrow{v} F-H$	$D \cdots \cdots F \cdots \cdots H$	$D-F \quad H \xrightarrow{v}$
REAGENTI	COMPLESSO ATTIVATO	PRODOTTI
D ha una velocità relativa ad HF tale che si dirige verso F. F e H sono alla loro distanza di legame (formano una molecola stabile).	D si è avvicinato a F e le distanze F-H e D-F sono circa uguali tra loro, ma superiori alla distanza di legame. Si sta formando il legame D-F e si sta rompendo il legame F-H. F non può formare due legami.	D è riuscito ad allontanare H perché F non può formare due legami chimici. Si è formato un nuovo legame, D e F sono alla distanza di legame. Il legame F-H si è rotto.

Sia i reagenti che i prodotti hanno un legame chimico stabile che abbassa l'energia potenziale, mentre il **complesso attivato** (o stato di transizione) corrisponde ad una energia più alta dato che non include alcun legame stabile, ma una situazione intermedia tra reagenti e prodotti. Da un punto di vista geometrico, la reazione chimica altro non è che un riarrangiamento spaziale degli atomi: nei reagenti ogni atomo F ha vicino un atomo H, mentre nei prodotti sono gli atomi D che stanno vicini agli atomi di fluoro. Il grafico dell'energia potenziale di due atomi (A e B) capaci di formare un legame chimico, in funzione della loro distanza è mostrato nella figura accanto. Il minimo di energia si ha alla distanza di equilibrio, mentre per grandi distanze l'energia di interazione è nulla.



Si definisce **coordinata di reazione** come l'insieme dei cambiamenti geometrici (distanze e angoli di legame) che, a partire dai reagenti, evolvono a formare i prodotti. Nel caso preso in esame la coordinata di reazione può essere pensata come la distanza F-H, intendendo che la distanza F-D varia in maniera concertata rispetto alla prima. Il grafico dell'energia potenziale lungo la coordinata di reazione da reagenti (R) a prodotti (P) attraverso lo stato di transizione è mostrato qui a fianco. L'energia necessaria ai reagenti per superare la barriera energetica è l'energia di attivazione E_a , che quindi rappresenta l'energia cinetica minima che i reagenti devono avere per potersi trasformare in prodotti.



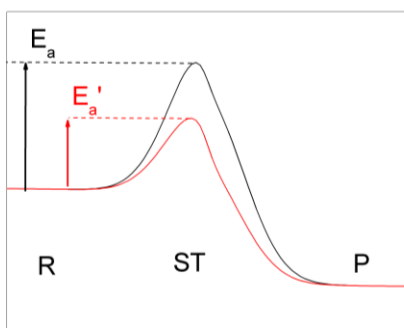
Quindi appare chiaro che all'aumentare della temperatura la frazione di molecole che avran-

no energia cinetica sufficiente a superare la barriera sarà sempre maggiore, ovvero la costante cinetica aumenta con T , in accordo con l'espressione di Arrhenius. Queste considerazioni fatte per la semplice reazione vista sono valide anche per reazioni più complicate, che coinvolgono la simultanea rottura e formazione di più legami chimici. Per esempio la reazione $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{HCl}$ procede attraverso il seguente meccanismo.

$\begin{array}{ccc} \text{H} & & \text{Cl} \\ & \xrightarrow{\nu} & \\ \text{H} & & \text{Cl} \end{array}$	$\begin{array}{ccc} \text{H} \cdots \cdots \text{Cl} \\ & & \\ \text{H} \cdots \cdots \text{Cl} \end{array}$	$\begin{array}{ccc} \text{H}-\text{Cl} & & \\ & & \\ \text{H}-\text{Cl} & & \end{array}$
REAGENTI Due molecole si avvicinano in modo tale da realizzare un urto reattivo. Nei reagenti ci sono due legami stabili.	COMPLESSO ATTIVATO I quattro atomi formano per un breve tempo un complesso a 4 atomi in cui tutti gli atomi sono relativamente vicini, ma sempre a distanza ben superiore alla distanza di legame.	PRODOTTI I legami H-H e Cl-Cl si sono allungati mentre i due legami H-Cl si sono formati.

Il ruolo della catalisi

Il catalizzatore è una sostanza capace di modificare la velocità di una reazione chimica, senza modificare le concentrazioni di equilibrio dei reagenti e dei prodotti. Esso agisce sullo stato di transizione in modo da diminuirne l'energia, ma non influenza l'energia libera dei reagenti e prodotti. Quindi l'energia libera standard di reazione ΔG° e la costante di equilibrio chimico rimangono inalterate, mentre la costante cinetica, che aumenta col diminuire dell'energia di attivazione (formula di Arrhenius), risulta aumentata.



Il catalizzatore agisce anche in concentrazioni piccole rispetto alle concentrazioni delle sostanze reagenti, giusto perché non viene consumato durante la reazione. Poiché il ruolo del catalizzatore è di stabilizzare lo stato di transizione, che è specifico di ogni reazione, evidentemente per ogni reazione sarà efficace uno o più catalizzatori che in generale non avranno effetto su altre reazioni.

Nel grafico si mostra una reazione non catalizzata e catalizzata con energie di attivazione E_a e E'_a che risulta essere minore per l'effetto del catalizzatore. Va però sottolineato che questo schema è eccessivamente semplificato, in quanto in molte reazioni il ruolo del catalizzatore è più complicato e può aumentare la velocità attivando cammini di reazione alternativi. Una reazione catalizzata può essere schematizzata come



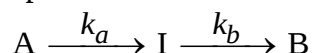
Dove RCP indica uno stato di transizione in cui partecipa anche il catalizzatore C, che viene poi rigenerato.

Il catalizzatore può essere presente nella fase della miscela di reazione, oppure in una fase distinta: nel primo caso si parla di catalisi *omogenea*, nel secondo di catalisi *eterogenea*, in cui l'azione catalitica si svolge all'interfaccia tra le due fasi.

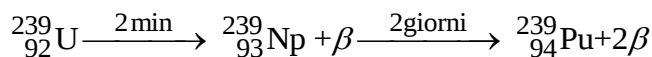
Il caso più importante di catalisi in fase liquida riguarda la catalisi generale acida o basica. Un acido AH cede ioni idrogeno mentre una base B accetta ioni idrogeno. Quindi nello stadio iniziale della catalisi acida il reagente R accetta ioni idrogeno dal catalizzatore mentre nella catalisi basica il reagente cede ioni idrogeno al catalizzatore. In entrambi i casi lo stato di transizione viene stabilizzato. Un altro importante caso è la catalisi enzimatica, che riguarda l'azione degli *enzimi* sulla velocità delle reazioni di interesse biologico che avvengono nelle cellule animali. Gli enzimi sono in genere macromolecole proteiche di massa molecolare fino a 10^6 g mol^{-1} (fino a 50'000 atomi). La loro azione è basata sulla loro capacità di formare dei legami con la molecola reagente e di mantenerla in un orientamento tale che possa facilmente reagire. Molte sostanze organiche che inquinano l'ambiente sono *biodegradabili*, cioè possono subire delle trasformazioni chimiche ad opera di microorganismi, fino alla formazione di specie inorganiche, come acqua, anidride carbonica e sali minerali.

APPROSSIMAZIONE DELLO STATO STAZIONARIO

In molte reazioni, dette reazioni consecutive, si forma una sostanza intermedia tra reagenti e prodotti. Non si tratta dello stato di transizione che coincide col massimo di energia potenziale lungo la coordinata di reazione, ma di specie relativamente stabili corrispondenti a un minimo di energia potenziale (e anche di energia libera) la cui concentrazione può essere anche elevata durante lo svolgimento della reazione. Il caso più semplice è il caso di un unico intermedio



Un esempio è la reazione nucleare di decadimento radioattivo dell'uranio a nettunio e plutonio:



Le equazioni cinetiche, nell'ipotesi di reazioni del primo ordine, sono

$$\begin{aligned}\frac{d[A]}{dt} &= -k_a[A] \\ \frac{d[I]}{dt} &= k_a[A] - k_b[I] \\ \frac{d[B]}{dt} &= k_b[I]\end{aligned}$$

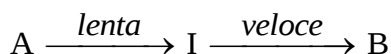
La prima equazione si può risolvere, in quanto non accoppiata dalle altre due

$$[A] = [A]_0 e^{-k_a t}$$

e inserendo il risultato nella seconda si ottiene

$$\frac{d[I]}{dt} = k_a[A]_0 e^{-k_a t} - k_b[I]$$

Supponiamo che in una reazione consecutiva come quella vista precedentemente (a due stadi) la prima reazione sia molto più lenta della seconda



per cui $k_a \ll k_b$. In questo caso si può ragionevolmente supporre che la quantità di I ad ogni tempo sia molto piccola, poiché esso si forma lentamente ma scompare velocemente per cui non avrà il tempo di accumularsi. Uno schema plausibile dell'energia lungo la coordinata di reazione è mostrato nella figura. Si noti come la prima energia di attivazione sia molto più grande della seconda, con-

sistentemente con l'assunzione che $k_a \ll k_b$. L'approssimazione dello stato stazionario assume che la concentrazione degli intermedi sia sempre molto piccola e cambi poco nel tempo (eccetto per una crescita iniziale) per cui

$$\frac{d[I]}{dt} \approx 0 = k_a[A]_0 e^{-k_a t} - k_b[I] \approx 0$$

da cui si può ricavare la concentrazione di I nel tempo

$$[I] = \frac{k_a}{k_b} [A]_0 e^{-k_a t}$$

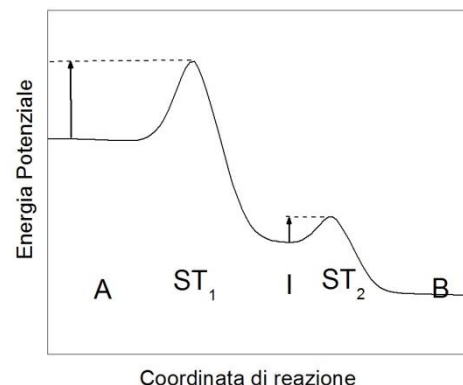
Questa espressione può essere sostituita nell'equazione cinetica differenziale di B ed integrata

$$\begin{aligned} \frac{d[B]}{dt} &= k_b[I] = k_a[A]_0 e^{-k_a t} \\ \int_0^{[B]} dB &= k_a[A]_0 \int_0^t dt e^{-k_a t} = k_a[A]_0 \left. \frac{e^{-k_a t}}{-k_a} \right|_0^t = k_a[A]_0 \left(-\frac{e^{-k_a t}}{k_a} + \frac{1}{k_a} \right) \end{aligned}$$

Da questa si ricava la formula finale di [B] in funzione del tempo

$$[B] = [A]_0 \left(1 - e^{-k_a t} \right)$$

Questa espressione indica che la concentrazione di B dipende dalla costante di velocità k_a del primo stadio lento $A \rightarrow I$ e non da quella del secondo stadio veloce $I \rightarrow B$. Per questa ragione la trasformazione $A \rightarrow I$ viene chiamata **STADIO CINETICAMENTE DETERMINANTE** della reazione complessiva. Notare che questa equazione è identica all'equazione di [B] nell'equazione cinetica del primo ordine, considerata precedentemente, la qual cosa significa che l'effetto dell'intermedio sul prodotto è insignificante.



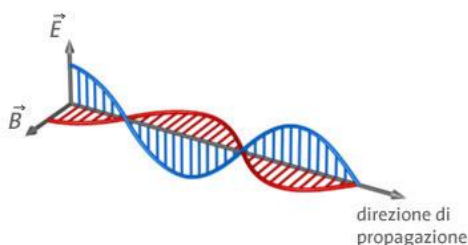
REAZIONI FOTOCHIMICHE

Le reazioni fotochimiche rivestono una grande importanza nella chimica ambientale e in diverse reazioni che coinvolgono il materiale biologico esposto a radiazione solare. Alcune di queste reazioni si risolvono nel riscaldamento dell'atmosfera, altre, come la fotosintesi clorofilliana, sono fondamentali per la vita delle piante e la composizione chimica dei gas nell'atmosfera. Una reazione fotochimica è una reazione che può avvenire solo in presenza di radiazione elettromagnetica, che viene assorbita da almeno uno dei reagenti che passano così in uno 'stato' con un eccesso di energia, sufficiente a provocare la loro conversione in prodotti.

Prima di discutere alcuni aspetti di questo argomento vediamo brevemente che cosa è la radiazione elettromagnetica e diamo qualche cenno di interazione luce-materia.

La radiazione elettromagnetica e i fotoni

La radiazione elettro-magnetica (e.m.) è composta da campi elettrici e magnetici che si muovono nello spazio in una certa direzione alla velocità della luce¹ $c = 3 \cdot 10^8 \text{ m/s} = 300\,000 \text{ km/s}$. L'andamento di questi campi e.m. è mostrato nella figura. I campi elettrico e magnetico associati alla radiazione sono sempre perpendicolari alla direzione di propagazione (vedere la figura sotto), perpendicolari tra di loro ed in fase. Inoltre entrambi cambiano il loro modulo e verso (non la direzione) in modo oscillante durante la propagazione nello spazio, cioè dopo un certo spazio (ed un certo tempo) assumono gli stessi valori (moto periodico). In questo andamento ondulatorio la lunghezza (o l'intensità) del vettore campo elettrico obbedisce ad un funzione periodica del tipo $\cos(kr)$ cioè varia in modo sinusale nella direzione di propagazione.



Rappresentazione spaziale di una radiazione Elettromagnetica che si propaga in una direzione

I vettori campo elettrico E (linee blu) e campo magnetico B (linee rosse) sono entrambi perpendicolari al vettore di propagazione. La lunghezza massima dei due vettori al quadrato è proporzionale all'intensità della radiazione. La distanza tra due massimi consecutivi si chiama lunghezza d'onda e il tempo necessario per arrivare dal primo al secondo si chiama periodo.

In un punto dello spazio interessato al passaggio di un'onda e.m. si osserva un campo elettrico periodico che cambia nel tempo in modo sinusale, mediante la formula $E(t) = E_0 \sin(2\pi t/T)$ dove T è il periodo, cioè il tempo dopo il quale $E(t)$ assume lo stesso valore.

Dalla relazione $\text{spazio} = \text{velocità} \cdot \text{tempo}$ si possono ricavare le seguenti relazioni

$$\lambda = cT \quad \nu = 1/T \quad \nu = c/\lambda$$

Dove

- λ è la lunghezza d'onda, ovvero lo spazio in cui la funzione assume lo stesso valore (nella figura è la distanza tra due massimi consecutivi del vettore campo elettrico)
- c è la velocità della luce con cui l'onda si propaga nello spazio

¹ Questo è esatto nel vuoto; nella materia la velocità della radiazione è lievemente inferiore.

- T è il periodo, ovvero il tempo in cui l'onda e.m. percorre lo spazio di una lunghezza d'onda
- ν è la frequenza di oscillazione, ovvero il numero di oscillazioni nell'unità di tempo. Si misura in Hertz (1Hz = 1 ciclo/s). Essa è inversamente proporzionale a λ per cui ad onde di lunghezza d'onda elevata corrispondono frequenze basse, e viceversa.

La massima lunghezza del vettore campo elettrico (e campo magnetico) che l'onda assume nello spazio viene detta ampiezza dell'onda e il suo quadrato è in relazione con l'intensità della radiazione. Lo spettro delle radiazioni e.m., è molto vasto ed è riassunto nella tabella sotto.

Dalla teoria quantistica le onde e.m. sono identificate come delle particelle (con massa a riposo nulla) chiamate *fotoni* per cui qualsiasi fascio di onde e.m. può essere visto come un insieme di fotoni. Il fotone è l'unità elementare (indivisibile) della radiazione e.m. L'energia di un singolo fotone è determinata univocamente e solamente dalla sua frequenza temporale secondo la formula di Planck

$$E = h\nu$$

Transizioni molecolari	radiazione	λ	ν (Hz)
rotazionali	Radio		10^9
	Micro onde	10 cm	
		1 mm	10^{10}
vibrazionali	Lontano IR		10^{11}
	Vicino IR	10^{-5} m	
		700 nm	
Elettroniche valenza	Visibile		10^{14}
		420 nm	
	UV	100 nm	
Elett. inter-nucleari	UV vuoto	1 nm	
	Raggi X		10^{18}
		1 pm	
	Raggi Y		
		0.1 pm	
	Raggi cosmici		

Dove h è la costante di Planck che vale $6.636 \cdot 10^{-34}$ J·s e ha le unità di misura di un'azione. Come si vede essa è molto piccola per cui ogni fotone porta con sé una quantità minuscola di energia e una radiazione percepibile è l'insieme di un numero enorme di fotoni. Un fotone quindi è caratterizzato da una direzione di propagazione e soprattutto da una definita frequenza.

Interazione materia radiazione

Sappiamo che le sostanze, se irradiate con luce, possono subire delle modificazioni, per cui è chiaro che esiste un'interazione tra luce e materia. Basta osservare come un corpo al sole si riscalda. Poiché la radiazione porta con sé dei campi elettrici e la materia è costituita da particelle cariche (elettroni e nuclei) accadrà che quando un fotone arriva in prossimità di una molecola, i suoi elettroni e nuclei subiranno delle forze, e quindi delle accelerazioni. Secondo la teoria quantistica dell'interazione luce-materia **un fotone può essere assorbito da una molecola** (e scomparire). In questo caso cede *tutta* la sua energia $h\nu$ alla molecola, che acquista un eccesso di energia e passa in uno stato eccitato. Non tutti i fotoni avranno

però la stessa probabilità di essere assorbiti da una molecola. In particolare, affinché un fotone possa essere assorbito, devono essere rispettate due condizioni:

- A) poiché l'energia si conserva, l'energia $h\nu$ deve corrispondere approssimativamente alla differenza di energia tra lo stato fondamentale (prima dell'assorbimento) ed uno stato eccitato. Se E_0 era l'energia prima dell'assorbimento, allora deve esistere uno stato eccitato di energia $E \approx E_0 + h\nu$. Ora poiché le energie delle singole molecole sono 'quantizzate', cioè non tutte sono permesse, questa condizione si realizzerà solo per radiazioni di particolari frequenze.
- B) Il momento di dipolo dello stato eccitato deve essere diverso da quello dello stato fondamentale. Un momento di dipolo si ha quando il baricentro delle cariche positive (nuclei) non coincide con quello delle cariche negative (elettroni). La formula precisa è $\mu = d \cdot q$ dove d è la distanza tra i due baricentri e q è la carica totale positiva e negativa (molecola neutra).

Le molecole hanno molti livelli energetici di diversa spaziatura a seconda del tipo di moti coinvolti, che possono essere classificati in: rotazionali (la molecola ruota nello spazio), vibrazionali (i nuclei vibrano attorno alle loro posizioni di equilibrio con moti periodici) ed elettronici (gli elettroni sono localizzati più o meno vicini ai nuclei). La spaziatura tra i livelli determina l'energia che deve avere un fotone per poter essere assorbito dalla molecola.

Eccitazioni rotazionali:	microonde	$\lambda = 10^4 - 10^6$ nm
Eccitazioni vibrazionali:	IR	$\lambda = 1000 - 50000$ nm
Eccitazioni elettroniche:	UV, vis	$\lambda = 100 - 700$ nm

Quindi la molecola che ha assorbito un fotone si trova in uno stato eccitato con un eccesso di energia che ne aumenta la reattività, ovvero l'instabilità. L'energia in eccesso ΔE può essere dispersa in vari modi (ne elenchiamo solo alcuni)

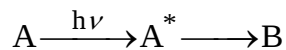
- 1) ΔE si distribuisce sui vari moti vibrazionali, rotazionali e traslazionali: *la molecola si scalda* e può cedere questa energia termica alle altre molecole negli urti
- 2) la molecola emette un fotone (non necessariamente della stessa frequenza di quello assorbito): *fluorescenza e fosforescenza*
- 3) la molecola può reagire con un'altra molecola, dato l'eccesso di energia che facilita il superamento della barriera energetica dello stato di transizione: *reazione fotochimica*. La molecola può anche ionizzarsi e trasferire elettroni a un'altra molecola.

Nota sulla pericolosità dell'esposizione a radiazioni

Un'ultima considerazione sulla pericolosità dell'esposizione a radiazioni, legata all'indivisibilità del fotone, come particella elementare contenente energia. Se un organismo assorbe una certa quantità di energia sotto forma di radiazione e.m. gli effetti biologici sono più dannosi se questa energia è provenuta da pochi fotoni ad alta energia (bassa lunghezza d'onda) e meno dannosi se invece l'organismo ha assorbito molti fotoni a bassa energia (alta lunghezza d'onda). Nel primo caso poche molecole hanno assorbito fotoni ad alta energia e hanno potuto dar luogo a reazioni biologicamente dannose, come per esempio ionizzazioni. Nel secondo caso molte molecole hanno assorbito fotoni di bassa energia e hanno disperso questa energia in modo termico, cioè scaldandosi, senza nessun danno biologico. Queste molecole non hanno la possibilità di originare reazioni dannose, perché non sono sufficientemente eccitate. Il punto cruciale è che solo una molecola molto eccitata può dar luogo a reazioni biologicamente indesiderate. Per esempio nelle radiografie si usano i raggi X (molto energetici) da cui occorre proteggerci con schermi al piombo. Se invece una molecola assorbe ad esempio un fotone IR (eccitazioni vibrazionali) raramente darà luogo a reazioni dannose, ma disperderà il debole eccesso di energia negli urti con le altre molecole, senza causare danni biologici.

Reazioni fotochimiche

Nel caso in cui la molecola diventa reattiva e riesce a superare la barriera di attivazione dello stato di transizione, si parla di reazioni fotochimiche (punto 3), ovvero reazioni che avvengono solo in presenza di radiazione di opportuna lunghezza d'onda.



Poiché altri processi possono essere attivati dall'assorbimento di una radiazione (come appena visto) si definisce una resa quantica

$$\text{resa quantica} = \frac{n. \text{ di molecole che reagiscono}}{n. \text{ di fotoni assorbiti}}$$

Che definisce la frazione di molecole che, una volta eccitate dalla radiazione, danno luogo alla reazione considerata.