

28. CINETICA CHIMICA

28.1. Velocità di reazione.

D. Già abbiamo incontrato, parlando dell'equilibrio chimico, il concetto di velocità di reazione. La *velocità media* di una reazione è la variazione della concentrazione di un reagente, o di un prodotto, in un intervallo di tempo t . Nel corso di una reazione la concentrazione dei reagenti diminuisce mentre aumenta quella dei prodotti. La velocità di una reazione, *nella sua fase iniziale*, quando il volume rimane costante, è misurata dalla diminuzione $- \Delta c$ della concentrazione di un reagente (o dall'aumento $+ \Delta c$ della concentrazione di un prodotto) in un intervallo di tempo Δt . In entrambi i casi la velocità viene espressa con un numero positivo

$$v = \frac{\Delta c}{\Delta t} \quad \text{L'unità di misura è la mole al litro al secondo (mol/l·s)}$$

R. Come si può misurare la velocità di una reazione?

D. La diminuzione della concentrazione di un reagente o l'aumento della concentrazione di un prodotto nel tempo si possono seguire misurando le variazioni di grandezze proporzionali quali il colore, la conduttività elettrica, il potere rotatorio e altre. Altri metodi sono la titolazione volumetrica o la misura del volume di gas sviluppato.

La velocità di una reazione dipende dalla *natura* dei reagenti, dal loro *stato di suddivisione*, dalla *posizione di particolari aggruppamenti* nelle loro particelle, dalla *concentrazione*, dalla *pressione*, dalla *temperatura* e dalla presenza di *catalizzatori*.

28.2. Suddivisione dei reagenti

D. La velocità di reazione è tanto maggiore quanto più le particelle dei reagenti sono suddivise, verificandosi maggiori possibilità di collisioni.

- Esempi.* a) Le reazioni tra gas e tra particelle in soluzione sono molto veloci.
b) Le reazioni tra molti ioni in soluzione, anche per l'attrazione coulombiana, sono pure molto veloci mentre sono più lente le reazioni tra molecole.
c) Le reazioni tra liquidi e solidi sono in genere lente; la velocità può essere aumentata riducendo i liquidi in goccioline e polverizzando i solidi.
d) Alcuni farmaci, per rendere meno sgradevole la somministrazione, contengono acido tartarico e sodio idrogenocarbonato; conservati in luogo asciutto, l'acido e la base non reagiscono mentre in acqua si manifesta una copiosa effervescenza dovuta allo sviluppo di diossido di carbonio.
e) La combustione del carbone in pezzi è lenta; nelle centrali a carbone il combustibile viene polverizzato per rendere la combustione più rapida.
f) L'acciaio e la ghisa arrugginiscono lentamente; il *ferro piroforico*, ottenuto riducendo con idrogeno l'ossido di ferro in polvere finissima, è in uno stato di suddivisione tale che si infiamma spontaneamente appena viene in contatto con l'aria.

28.3. Fattore sterico

D. La velocità di una reazione è legata alla forma delle particelle dei reagenti: per reagire non basta che le particelle dei reagenti collidano ma è necessario che la collisione avvenga nel posto giusto.

- Esempi.* a) La velocità della reazione tra due atomi di idrogeno, sferici, non dipende dalla loro forma e dalle posizioni reciproche.
b) L'urto tra una molecola di diossido di carbonio e una molecola di acqua è efficace soltanto se avviene dove si forma il legame, cioè tra gli atomi di carbonio del primo e gli atomi ossigeno della seconda.

28.4. Velocità di reazione e concentrazione

D. Un aumento della concentrazione, aumentando il numero delle particelle in un determinato volume, provoca un aumento delle collisioni e quindi un aumento della velocità di reazione.

Per *molecolarità* di una reazione si intende il numero totale delle specie chimiche partecipanti simultaneamente alla reazione.

* Nelle reazioni *monomolecolari* una sola specie chimica A subisce una trasformazione: $A \rightarrow \text{prodotti}$.

* Nelle reazioni *bimolecolari* reagiscono due particelle: $A + B \rightarrow \text{prodotti}$ (o anche $A + A \rightarrow \text{prodotti}$).

Qual è la molecolarità delle seguenti reazioni: a) $\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{N}_2\text{O}_4 + \frac{1}{2}\text{O}_2$; $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightarrow 2\text{HI}$; $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$? .

R. La prima reazione è monomolecolare, a seconda bimolecolare e la terza trimolecolare.

D. L'*ordine* di una reazione è il numero di specie chimiche che con la loro concentrazione condizionano la cinetica della reazione. A volte coincide con la molecolarità ma a volte no e *può essere determinato soltanto sperimentalmente*. In maggioranza, le reazioni chimiche, così come vengono solitamente rappresentate (da determinati reagenti si ottengono determinati prodotti) sono la somma di due o più reazioni parziali, più o meno veloci; in altre parole, prima dei prodotti finali si formano composti intermedi poco stabili. Come la velocità di una catena di montaggio è condizionata dall'operazione più lenta, così la velocità totale di una reazione a più stadi è determinata dalla velocità dello stadio più lento.

R. Come nel film «Tempi moderni» di Charlie Chaplin!

D. Esempi. a) La reazione $\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{N}_2\text{O}_4 + \frac{1}{2}\text{O}_2$ è *monomolecolare* e anche di *ordine 1*; la sua velocità dipende dalla concentrazione del reagente, $v = k [\text{N}_2\text{O}_5]^1$.

b) La reazione di idrolisi del saccarosio a glucosio e fruttosio ($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$) è *bimolecolare* ma, con un eccesso di acqua, segue la cinetica di *ordine 1*, dipendendo soltanto dalla concentrazione del saccarosio, $v = k [\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}]^1$.

c) La velocità della reazione *bimolecolare* $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightarrow 2\text{HI}$, se la concentrazione dell'idrogeno (o dello iodio) viene mantenuta costante, raddoppia se si raddoppia la concentrazione dello iodio (o dell'idrogeno). La sua velocità dipende quindi dalle concentrazioni di entrambi reagenti, $v = k [\text{H}_2]^1 [\text{I}_2]^1$ per cui la reazione è di ordine 1 rispetto all'idrogeno, di ordine 1 rispetto allo iodio ma di *ordine 2* nel suo complesso.

d) La velocità della reazione $\text{H}_2 + \text{Br}_2 \rightarrow 2\text{HBr}$, simile alla reazione dell'esempio precedente ($\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightarrow 2\text{HI}$), è bimolecolare *ma non* di secondo ordine, poichè avviene secondo un meccanismo più complesso. L'esperienza dimostra infatti che la velocità della reazione è direttamente proporzionale alla concentrazione dell'idrogeno ma è direttamente proporzionale *alla radice quadrata* della concentrazione del bromo, $v = k [\text{H}_2] [\text{Br}_2]^{1/2}$; la reazione è di ordine 1 rispetto all'idrogeno, di ordine $\frac{1}{2}$ rispetto al bromo e di *ordine 1,5* nel suo complesso.

e) L'ossidazione dello ione ferro(II) da parte dello ione permanganato in soluzione acida ($5\text{Fe}^{2+} + \text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 5\text{Fe}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$) dovrebbe essere lenta, data la scarsa probabilità di uno «scontro» contemporaneo tra ben quattordici ioni. Viceversa è molto rapida per cui la reazione scritta non può essere che la somma di più reazioni intermedie veloci.

f) L'esperienza ha dimostrato che la reazione apparentemente semplice $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{NO}_2$ avviene in due stadi e la velocità totale è determinata dal secondo stadio, più lento:



risponda al QSM: la reazione $3\text{A} + 2\text{B} \rightarrow \text{A}_3\text{B}_2$ è di ordine 3 rispetto ad A, di ordine 2 rispetto a B e di ordine 5 nel suo complesso? a) Sì. b) No. c) L'ordine della reazione deve essere determinato sperimentalmente.

R. La risposta è c)..

28.5. Equazioni cinetiche

D. Le *equazioni cinetiche* sono equazioni che legano la velocità di reazione alla concentrazione dei reagenti.

* *Reazioni di primo ordine.* La loro velocità è direttamente proporzionale alla concentrazione di un reagente. Sono di ordine 1 le reazioni monomolecolari ma anche le reazioni bimolecolari la cui velocità è direttamente proporzionale alla concentrazione di un singolo reagente.

Per le reazioni di ordine 1 ($\text{A} \rightarrow \text{prodotti}$) l'equazione cinetica è

$$k = \frac{2,303}{t} \lg \frac{[\text{A}]_0}{[\text{A}]_t}$$

dove $[\text{A}]_0$ è la concentrazione iniziale del reagente, $[\text{A}]_t$ la concentrazione del reagente dopo il tempo t e k la *costante cinetica*, che dipende soltanto dalla natura dei reagenti e dalla temperatura.

Esempio. Una sostanza AB si decompone secondo la reazione: $\text{AB} \rightarrow \text{A} + \text{B}$; la sua concentrazione è stata misurata ad intervalli regolari di tempo ottenendo i seguenti risultati:

t (min)	0	10	20	30	40	40	60
$[AB]$ (g)	5,11	3,77	2,74	2,02	1,48	1,08	0,80

Volendo calcolare la costante cinetica conviene costruire una tabella come la seguente:

t	$2,303 / t$	$[AB]_0$	$[AB]_t$	$\lg [AB]_0 / [AB]_t$	k
10	0,2303	5,11	3,77	0,1321	0,0304
20	0,1151	5,11	2,74	0,2706	0,0311
30	0,0768	5,11	2,02	0,4031	0,0309
40	0,0576	5,11	1,48	0,5381	0,0309
50	0,0461	5,11	1,08	0,6750	0,0311
60	0,0384	5,11	0,80	0,8053	0,0309

Calcoli il tempo necessario affinché, nella reazione dell'esempio precedente, la concentrazione di AB si riduca alla metà.

$$\mathbf{R.} \quad t = \frac{2,303}{0,0309} \lg \frac{100}{50} = 22,4 \text{ min}$$

D. * Reazioni di secondo ordine. La loro velocità è direttamente proporzionale alle concentrazioni di entrambi i reagenti.

Per le reazioni di ordine 2 ($A + B \rightarrow$ prodotti) l'equazione cinetica è

$$k = \frac{2,303}{t ([A]_0 - [B]_0)} \lg \frac{[A]_t [B]_0}{[A]_0 [B]_t}$$

Esempio. Due sostanze A e B reagiscono formando una sostanza AB e la reazione è di secondo ordine. Si vuole calcolare la costante cinetica in base ai risultati

t (min)	0	6,5	11,1
$[A]$ (mol/l)	0,56	0,49	0,45
$[B]$ (mol/l)	0,31	0,23	0,19

$$\text{Dopo 6,5 min: } k = \frac{2,303}{6,5 (0,56 - 0,31)} \lg \frac{0,31 \times 0,49}{0,56 \times 0,23} \approx 0,1$$

$$\text{Dopo 11,1 min: } k \approx 0,1$$

28.6. Velocità di reazione e pressione

D. Nelle reazioni in fase gassosa, ad un aumento della pressione corrisponde una diminuzione del volume e quindi un aumento della concentrazione. La velocità di reazione *aumenta con l'aumentare della pressione.*

28.7. Velocità di reazione e temperatura

D. Ad un aumento della temperatura corrisponde un aumento della velocità, e quindi dell'energia cinetica, delle particelle in reazione: ne deriva un maggior numero di collisioni ed un *aumento della velocità di reazione*, calcolabile con *l'equazione di van't Hoff*

$$\frac{v_2}{v_1} = \gamma^{t_2/t_1}$$

dove v_1 è la velocità ad una temperatura t_1 , v_2 la velocità ad una temperatura t_2 e γ è un coefficiente compreso, per la maggioranza delle reazioni, tra 2 e 4.

La velocità di una reazione aumenta con l'aumentare della temperatura: a) Per le reazioni endotermiche. b) Per le reazioni esotermiche. c) Per tutte le reazioni chimiche.

R. La risposta è c).

D. a) Perché nelle pentole a pressione la cottura dei cibi è più rapida? b) Perché molti alimenti devono essere conservati in frigorifero?

R. a) Perché la pressione aumenta la temperatura. b) Perché il raffreddamento diminuisce la velocità delle reazioni che provocano l'alterazione dei cibi.

D. Calcoli il coefficiente di temperatura per una reazione la cui velocità aumenta 15,6 volte per un aumento di temperatura di 30 °C.

R. $v_2 / v_1 = \gamma^{30/10}$ $15,6 = \gamma^3$ $\gamma = \sqrt[3]{15,6} = 2,5$

D. Calcoli ora l'aumento della velocità di una reazione per un incremento della temperatura di 25 °C, se $\gamma = 2,3$.

$$\mathbf{R.} \quad v_2 / v_1 = 2,3^{2,5} \quad v_2 / v_1 = 2,5 \times \lg 2,3 = 0,904 \quad \text{antlg} \approx 8$$

La velocità di reazione aumenta circa otto volte.

D. Una reazione chimica, alla temperatura di 150 °C, è completa in 16 min. Calcoli il tempo che impiegherà alla temperatura di 200 °C se $\gamma = 2,5$.

R. I tempi sono inversamente proporzionali alle velocità e poichè $\Delta t = 50$ °C si può scrivere

$$t_1 / t_2 = \gamma^5 \quad 16 \text{ min} / t_2 = 2,5^5 \quad t_2 = 16 / 97,66 = 0,164 \text{ min} \times 60 = 9,8 \text{ s}$$

28.8. Energia di attivazione

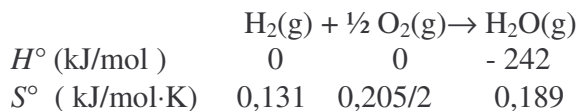
D. L'energia di un sistema è la media delle energie delle particelle che lo compongono: la maggioranza delle molecole, quando si urtano, «rimbalzano» per la repulsione degli elettroni periferici; poche molecole, più ricche di energia, entrano in reazione. In una reazione chimica, nel brevissimo periodo in cui non tutti i legami dei reagenti sono completamente spezzati e non tutti i legami dei prodotti si sono stabiliti, si formano composti labili (*complesso attivato*). Ne deriva che, affinché inizi una reazione chimica occorre superare una barriera di energia somministrando una piccola quantità di energia, detta *energia di attivazione*, che è la differenza tra l'energia dei reagenti e l'energia del complesso attivato.

* *Reazioni endotermiche.* Richiedono energia (differenza ΔH tra le entalpie dei prodotti e quelle dei reagenti) e un supplemento di energia, l'energia di attivazione E_a , affinché gli urti tra le particelle diventino efficaci.

* *Reazioni esotermiche.* Producono energia ma richiedono anch'esse, per iniziare, un apporto di energia sotto forma di calore, scariche elettriche, radiazioni elettromagnetiche, per superare la barriera di energia necessaria per la formazione del complesso attivato. L'*innesco* provoca la formazione di poche molecole «attive» sufficienti per iniziare la reazione esotermica

che poi procede da sè; parte dell'energia sviluppata serve per «attivare» nuove molecole.

Esempi. a) Una miscela di idrogeno e ossigeno a temperatura ambiente può rimanere inalterata per secoli senza che avvenga la reazione che conduce ad acqua. Eppure la reazione è termodinamicamente possibile. Infatti:



$$\Delta H = - 242 \text{ kJ/mol} \quad \Delta S = 0,189 - (0,131 + 0,1025) = - 0,0445 \text{ kJ/mol}\cdot\text{K}$$

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S = 242 - 298 (- 0,0445) = - 228,8 \text{ kJ/mol} \times 0,24 \approx - 55 \text{ kcal/mol}$$

La reazione può procedere spontaneamente ma è così lenta che in pratica non avviene quando i due gas sono semplicemente miscelati. E' però sufficiente una scintilla elettrica per fornire l'energia di attivazione: una volta innescata, la reazione procede rapidamente e può diventare esplosiva. Per lo stesso motivo, quando si apre il rubinetto del gas, il metano non reagisce con l'ossigeno dell'aria mentre si accende e continua a bruciare quando si avvicina all'orificio un fiammifero acceso o si fa scoccare una scintilla da un accendino.

- b) Uno zolfanello non si accende spontaneamente alla temperatura ambiente; si accende quando è riscaldato o quando alla miscela della capocchia viene fornita l'energia di attivazione come calore prodotto dall'attrito contro una superficie ruvida.
 c) La miscela vapori di benzina-aria prodotta nel carburatore non si incendia anche se compressa nei cilindri del motore; esplose quando scocca la scintilla della candela.

Un abbassamento dell'energia di attivazione produce un aumento della velocità di reazione. La costante cinetica k , la temperatura T e l'energia di attivazione E sono legate dall'equazione di Arrhenius

$$k = e^{-E/RT}$$

dove e è la base dei logaritmi naturali. Quando l'energia di attivazione di una reazione varia (per esempio viene abbassata per la presenza di un catalizzatore) la costante cinetica passa da un valore k ad un valore k' e si ha

$$\frac{k'}{k} = \frac{e^{-E'/RT}}{e^{-E/RT}} \quad \text{ovvero} \quad \lg \frac{k'}{k} = \frac{E - E'}{2,3 RT}$$

R. Come si ricava la seconda equazione?

D. Ricordando che $\ln e = 1$, si ricava nel modo seguente

$$\ln \frac{k'}{k} = \frac{-E'/RT \ln e}{-E/RT \ln e} \quad \ln \frac{k'}{k} = -E'/RT - (-E/RT) \quad \ln \frac{k'}{k} = \frac{E - E'}{RT}$$

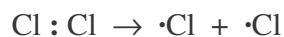
Passando ai logaritmi decimali si ha

$$2,3 \lg \frac{k'}{k} = \frac{E - E'}{RT} \quad \text{ovvero} \quad \lg \frac{k'}{k} = \frac{E - E'}{2,3 RT}$$

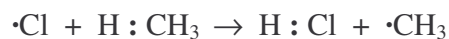
28.9. Reazioni radicaliche

D. Le reazioni *radicaliche*, o *omolitiche*, sono reazioni chimiche in cui una molecola A:B si spezza in due radicali $\cdot A$ e $\cdot B$ (*omolisi*) che possono unirsi con altri radicali (*colligazione*).

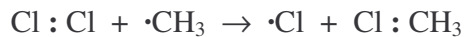
Esempi. a) Metano e cloro, per azione delle radiazioni UV, reagiscono formando vari prodotti tra cui clorometano CH_3Cl e acido cloridrico. Le radiazioni UV forniscono l'energia di attivazione necessaria per rompere il legame di poche molecole di cloro, con formazione di radicali liberi $\cdot\text{Cl}$ contenenti un elettrone spaiato, quindi molto reattivi



Questo primo stadio della reazione è lento. Alcuni radicali $\cdot\text{Cl}$ «aggrediscono» alcune molecole di metano sottraendo loro un atomo di idrogeno



e si formano radicali liberi metile $\cdot\text{CH}_3$ i quali, reagendo con molecole di cloro, formano altri radicali liberi $\cdot\text{Cl}$



Come vede, avviene una *reazione a catena* che può interrompersi quando, per qualche motivo, i radicali liberi reagiscono senza produrne altri.

b) Con i mezzi tradizionali un incendio viene combattuto cercando di abbassare la temperatura e di isolare il materiale in fiamme dal contatto con l'aria; entrambe le condizioni si verificano, ad esempio, usando estintori ad anidride carbonica liquida: il getto in parte vaporizza per cui, oltre all'abbassamento di temperatura, si forma uno strato pesante di CO_2 gassoso tra il materiale in fiamme e l'aria. Molto più efficaci sono gli estintori al *fluobrene*, un fluorobromoidrocarburo che, ad alta temperatura, forma radicali liberi capaci di «catturare» i radicali liberi $\cdot\text{H}$, $\cdot\text{OH}$ e altri a cui deve la propagazione della fiamma.

28.10. Catalizzatori

D. I catalizzatori sono sostanze capaci di aumentare, senza apparentemente partecipare alla reazione, e in quantità molto piccola, la velocità di una reazione. Ciò è dovuto alla formazione di complessi attivati aventi energia di attivazione più bassa del complesso attivato che si forma in assenza del catalizzatore.

Esistono anche catalizzatori negativi, o *inibitori*, che diminuiscono la velocità di una reazione.

Esempio. La sintesi dell'ammoniaca ($\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$), reazione lentissima, è realizzabile industrialmente soltanto facendo passare i due gas, ad alta pressione, su catalizzatori a base di ferro.

I catalizzatori posseggono *azione selettiva*, aumentando la velocità di determinate reazioni e non di altre.

Esempi. Ossido di carbonio e idrogeno, ad alta temperatura e pressione:

a) in presenza di catalizzatori a base di *nichelio* reagiscono formando metano e vapor d'acqua: $\text{CO} + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$;

b) in presenza di catalizzatori a base di *ossidi di zinco e cromo* formano metanolo: $\text{CO} + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}$.

R. Nelle marmitte catalitiche quali reazioni vengono catalizzate?

D. Le marmitte catalitiche contengono metalli del gruppo del platino i quali, ad alta temperatura, accelerano la combustione dell'ossido di carbonio ($2\text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}_2$) e degli idrocarburi incombusti del motore. Catalizzano anche la riduzione degli ossidi di azoto ad azoto da parte dell'ossido di carbonio.

Nella *catalisi omogenea* il catalizzatore è intimamente mescolato con i reagenti; nella *catalisi eterogenea* il catalizzatore costituisce una fase solida separata.

D. In presenza di un catalizzatore è possibile che avvenga una reazione avente energia libera di Gibbs positiva?

R. No, un catalizzatore può soltanto aumentare la velocità di una reazione termodinamicamente possibile.

R. Un catalizzatore è in grado di spostare l'equilibrio di una reazione?

D. No! La concentrazione delle sostanze in una reazione di equilibrio *non viene* modificata dalla presenza di un catalizzatore; il catalizzatore permette soltanto di *raggiungere più velocemente l'equilibrio*, aumentando la velocità della reazione tanto in un senso quanto nel senso contrario.

28.11. Enzimi

D. Nelle cellule degli organismi viventi avvengono reazioni tra grosse molecole che, *in vitro*, richiederebbero tempi lunghi e alte temperature. Sono invece molto rapide per la presenza di piccolissime quantità di sostanze prodotte dalle cellule, gli *enzimi*, biocatalizzatori altamente specifici.

La chimica degli enzimi si è recentemente sviluppata con l'avvento degli *abzimi* (contrazione di *a(nti)b(od)y(en)zymes*), prodotti artificialmente.

R. Biocatalizzatori significa microorganismi viventi?

D. No. Gli enzimi (suffisso *-asi*) sono proteine, quindi sostanze chimiche; molte sono prodotte da microorganismi, quali ad esempio il lievito di birra o la «madre» dell'aceto. Infatti, enzima deriva dal greco *en*, dentro e *zýme*, fermento.

Esempi. Nella panificazione, nella produzione del vino, dell'aceto e della birra avvengono reazioni catalizzate da enzimi prodotti da microorganismi.

R. Quando si disinfetta una ferita con acqua ossigenata si nota lo sviluppo di bollicine gassose. Di quale gas si tratta e come si produce?

D. Nel sangue è presente un enzima (*catalasi*) che accelera la dismutazione del perossido di idrogeno ($2\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$).

Alcuni enzimi (in parentesi i reagenti e i prodotti della reazione catalizzata): *alcolossidasi* (etanolo \rightarrow acido acetico) *amilasi* o *diastasi* (amilosio \rightarrow maltosio); *colinesterasi* (acetilcolina \rightarrow colina + acido acetico); *erepsina* (polipeptidi \rightarrow amminoacidi); *fosfatasi* (esteri fosforici \rightarrow alcoli + acido fosforico); *glicogenasi* (glicogeno \rightarrow glucosio) *lattacidasi* (glucosio \rightarrow acido lattico); *lattasi* (lattosio \rightarrow galattosio); *lipasi* (lipidi \rightarrow acidi grassi + glicerolo); *maltasi* (maltosio \rightarrow glucosio); *pepsina* (proteine \rightarrow peptoni); *saccarasi* o *invertasi* (saccarosio \rightarrow glucosio + fruttosio); *tirosinasi* (tirosina \rightarrow melanina).

Tab. 28/1. Classificazione degli enzimi secondo l'UIB (Unione Internazionale di biochimica).

enzimi	catalizzano
<i>ossidasi</i>	ossidoriduzioni
<i>transferasi</i>	trasferimento di aggruppamenti atomici
<i>idrolasi</i>	idrolisi
<i>liasi</i>	rimozione di un aggruppamento atomico
<i>isomerasi</i>	conversione di una sostanza in un suo isomero
<i>ligasi</i>	sintesi tra molecole

R. Biodetergente significa detergente biodegradabile?

D. No. I biodetergenti sono detersivi contenenti piccole quantità (0,3÷0,6 %) di enzimi, prodotti da culture di *bacillus subtilis*, i quali agiscono come catalizzatori nelle reazioni di demolizione delle proteine

delle macchie di cibo, sangue, feci, ecc., difficilmente eliminabili con il lavaggio anche ad alta temperatura. I biode detergenti «lavorano» a temperature modeste, intorno a 50 °C, e sono poco stabili. Non contengono candeggianti: gli enzimi verrebbero distrutti.

28.12. Reazioni fotochimiche

Le *reazioni fotochimiche* sono reazioni catalizzate dalla luce o da altre radiazioni elettromagnetiche.

Esempio a) Idrogeno e cloro, al buio, reagiscono molto lentamente formando acido cloridrico; se la miscela dei due gas è illuminata dalla luce solare la reazione è veloce e può diventare esplosiva. L'energia radiante spezza alcune molecole di cloro Cl_2 in due radicali liberi $\cdot\text{Cl}$ iniziando una reazione radicalica.

b) Le pellicole fotografiche in bianco e nero sono rivestite da una gelatina contenente alogenuri di argento; la luce provoca la trasformazione dei sali di argento in composti non ben definiti e la pellicola impressionata sembra non aver subito modificazioni. Se però viene immersa in una *bagno di sviluppo* le zone colpite dalla luce anneriscono per formazione di argento metallico. Allo sviluppo segue il *fissaggio*, lavaggio del negativo con soluzioni complessanti, per eliminare i sali di argento rimasti inalterati.