

Dall'affinità all'attivazione

La cinetica chimica tra il XVIII e il XX secolo

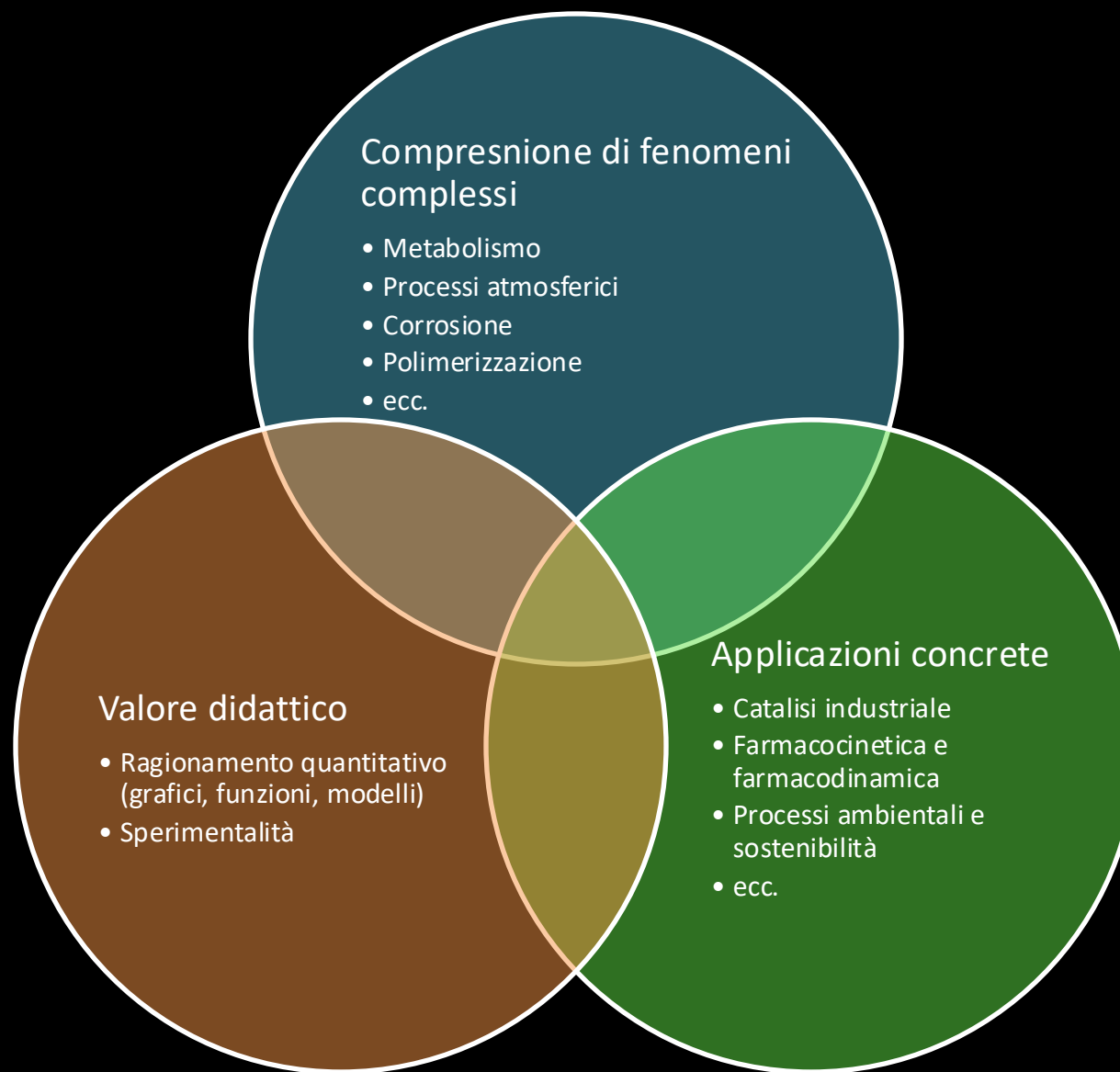
X Scuola Nazionale di Didattica della Chimica "Giuseppe Del Re"

Rimini 15 – 17 settembre 2025

Renato Lombardo



La cinetica come competenza chiave della chimica



Insegnare la cinetica chimica



Trattazione diretta

Fattori che influenzano la velocità

Catalisi ed energia di attivazione

Equazioni cinetiche elementari



Collegamenti in altri contesti

Chimica organica: meccanismi di reazione

Biochimica: catalisi enzimatica, regolazione, farmacocinetica

Scienze ambientali: cinetica di degradazione e inquinanti



Opportunità didattica

Collegare argomenti tra discipline diverse

Evidenziare la dimensione dinamica della chimica

Le difficoltà degli studenti



L'approccio storico nella didattica



Rende visibile la scienza come processo

Errori, revisioni e cambiamenti di paradigma
Parallelismi tra misconcezioni degli studenti e idee del passato



Favorisce la comprensione concettuale

Collega osservazioni, modelli e leggi matematiche
Aiuta a superare misconcezioni tramite il confronto con modelli storici



Mostra la natura collettiva della scienza

Conoscenza costruita dal consenso della comunità scientifica
La storia come processo culturale e sociale, non solo opera di geni isolati



Stimola riflessione critica e metacognizione

Invita gli studenti a riconoscere e discutere le proprie difficoltà concettuali



Richiede formazione degli insegnanti

L'approccio storico richiede docenti preparati anche nella storia e filosofia della chimica

Di cosa ci occuperemo

- Dalle prime idee di affinità alla teoria dello stato di transizione
- Evoluzione dei concetti interpretativi che descrivono come avvengono le reazioni

Focus sullo
sviluppo dei
modelli di reazione



- Evoluzione delle tecniche sperimentali
- Metodi di analisi dei dati
- Catalisi
- ...

Aspetti non trattati
(pur rilevanti)



L'affinità fra antichità e medio evo

- Modello antropomorfo
 - Le sostanze agiscono come esseri viventi, dotati di volontà
 - Risultato di “amore” o “odio” tra le sostanze
- Modello naturalistico
 - I corpi simili tendono a unirsi
 - Risultato della somiglianza tra i corpi o del bilancio fra somiglianze e differenze



Il modello corpuscolare dell'affinità

- Nasce con la diffusione dell'atomismo moderno
 - Intorno al XVII secolo
 - Cartesio, Gassendi, Boyle, Newton
- Le sostanze sono costituite da corpuscoli materiali
 - L'affinità dipende dalle caratteristiche specifiche delle particelle
 - La velocità riflette il grado di affinità tra i reagenti
- Modello qualitativo
 - Privo di capacità predittiva
 - Assenza di un linguaggio matematico e sperimentale condiviso

A portrait of Robert Boyle, a 17th-century natural philosopher, chemist, physicist, and inventor. He is shown from the chest up, wearing a dark, curly wig and a white cravat. The background is dark and indistinct.

Robert Boyle (1627 – 1691)
Visione meccanicistica

Corpuscoli che interagiscono per contatto

Affinità spiegata come compatibilità di forma, grandezza e disposizione

Prolungamento sperimentale dell'atomismo antico

A portrait of Isaac Newton, an English natural philosopher, mathematician, and scientist. He is shown from the chest up, wearing a dark, curly wig and a white cravat. The background is dark and indistinct.

Isaac Newton (1642 – 1727)
Visione delle forze a distanza

Corpuscoli soggetti a forze di attrazione

Affinità assimilata a una forma particolare di gravità

Reazioni come effetti di leggi generali della natura

Geoffroy e le Tavole di Affinità

- Compila la prima *Tabula Affinitatum* nel 1718
- Ordina le sostanze secondo la loro forza di combinazione
- Antenato della tavola periodica



Un linguaggio visivo della reattività

↔	⊖	⊙	⊕	▽	⊖	⊕	SM	△	♀	♂	♀	☾	♂	☑	▽
⊖	2	♂	△	⊕	⊕	⊕	⊕	⊖	⊙	☾	♀	♂	☑	♂	V ^s
⊕	☑	♀	⊖	⊕	⊕	⊕	⊕	♂	☾	♀	PC	♀	☾	☾	⊖
▽	♀	♂	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	♀	♂						
SM	☾	♀	▽		⊕		⊕	♂	♀						
	♀	☾	♂		△			☾	☑						
			♀					☑	☑						
			☾					♀							
	⊙							⊙							

↔ Esprits acides.	▽ Terre absorbante.	♀ Cuivre.	△ Soufre mineral. [Principe.
⊖ Acide du sel marin.	SM Substances metalliques.	♂ Fer.	△ Principe huileux ou Soufre
⊙ Acide nitreux.	♀ Mercure.	♂ Plomb.	⊕ Esprit de vinaigre.
⊕ Acide vitriolique.	☑ Regule d'Antimoine.	2 Etain.	▽ Eau.
⊖ Sel alcali fixe.	⊙ Or.	☑ Zinc	⊖ Sel [denta
⊕ Sel alcali volatil.	☾ Argent.	PC Pierre Calaminaire.	V Esprit de vin et Esprits ar

Verso una visione dinamica

- Introduzione del tempo come variabile
 - La forza di un acido viene valutata dal tempo necessario alla neutralizzazione (Wilhelm Homberg, 1652–1715)
 - La rapidità del fenomeno chimico diventa criterio di confronto
- Prime relazioni quantitative
 - La rapidità della reazione varia con la quantità di acido disponibile (Carl Friedrich Wenzel, 1740–1793)
 - Anticipazione del concetto di velocità proporzionale alla quantità di sostanza
- Dipendenza dalle condizioni esterne
 - L'affinità non è assoluta, ma dipende da temperatura e stato fisico (Torbern Olof Bergman, 1735–1784)
 - Proposta di tavole di affinità diverse per condizioni differenti

Le reazioni sono reversibili

- Il corso di una reazione dipende dalle quantità dei reagenti (Claude Louis Berthollet, 1748–1822)
 - Ma non per i solidi
- Alcune reazioni possono invertirsi a seconda delle condizioni
- Prime intuizioni di equilibrio dinamico
 - Essai de statique chimique, 1803



La nascita della cinetica

- Wilhelmy studia l'inversione del saccarosio (1850)
- Per la prima volta il procedere di una reazione nel tempo è descritto con un'equazione differenziale

$$\frac{dZ}{dt} = MSZ$$

coefficiente di trasformazione

quantità di acido

quantità di saccarosio



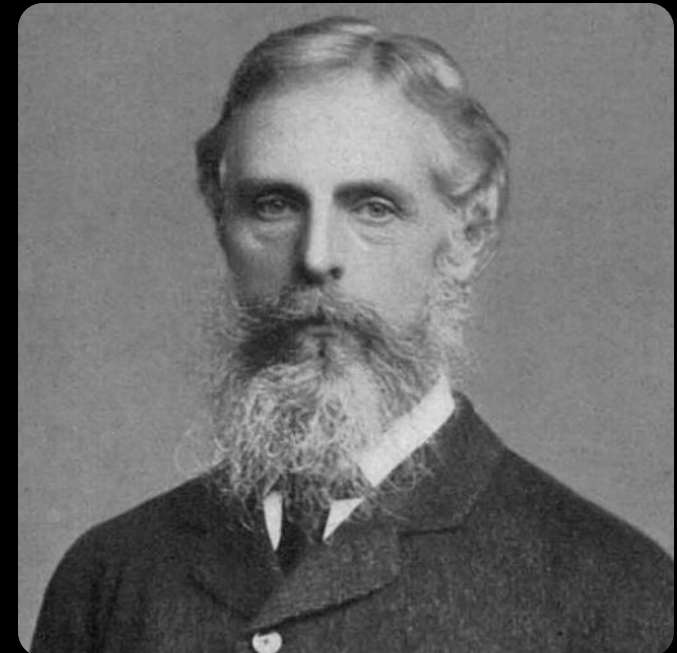
Dall'affinità alla legge di azione di massa

- Prime idee di reazioni reversibili e dipendenza dalle quantità
 - (Berthelot, Saint-Gilles, 1862)
 - Superamento del concetto statico di affinità
- Formulazione della legge di azione di massa
 - Guldberg & Waage (1864–79)
 - L'equilibrio come bilancio dinamico tra reazione diretta e inversa
 - Introduzione di strumenti matematici e quantitativi nello studio della cinetica



La velocità delle reazioni

- La velocità non è costante, ma varia nel tempo
 - Harcourt & Esson: prime misure sistematiche (1865)
- Introduzione della velocità istantanea
 - E delle basi dell'ordine di reazione
 - Uso di equazioni differenziali per descrivere l'andamento
 - La cinetica assume un carattere matematico e quantitativo



Études de dynamique chimique (1884)

- Van't Hoff estende i risultati di Wilhelmy, Harcourt e Esson
- Definizione chiara di ordine di reazione
 - Che però viene chiamato molecolarità
- Integrazione delle equazioni di velocità per ricavare leggi integrate
 - Introduzione del metodo differenziale per determinare l'ordine

$$v = kC^n \rightarrow \log v = \log k + n \log C$$

VARIABLE. ACTION DU BROME SUR L'ACIDE FUMARIQUE.
POLYMERISATION DE L'ACIDE CYANIQUE. TRANSFORMATION TRIMOLÉCULAIRE.

Tandis que la méthode décrite pour déterminer le nombre des molécules, qui prennent part à une réaction, repose sur l'étude de la marche de la transformation sous volume constant, celle qui sera développée dans ce qui va suivre a pour point de départ l'influence de la variation du volume sur la vitesse de la transformation. En effet cette influence dépend du nombre des molécules qui y prennent part, comme cela résulte des équations suivantes:

$$-\frac{d \cdot C_i}{d \cdot t} = k C_i^n \quad \text{et} \quad -\frac{d \cdot C_{ii}}{d \cdot t} = k C_{ii}^n$$

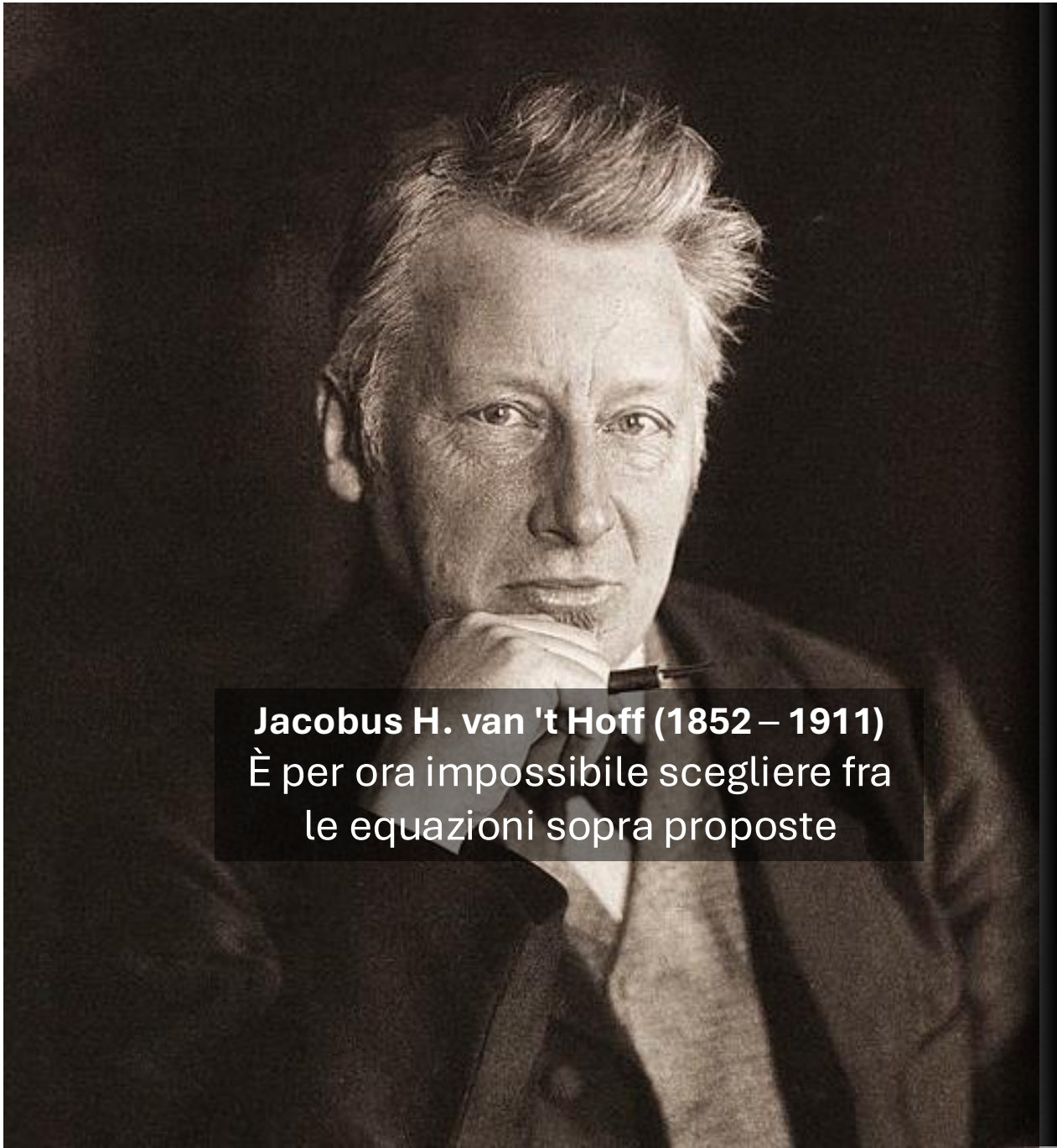
par conséquent:

$$\frac{d \cdot C_i}{d \cdot t} : \frac{d \cdot C_{ii}}{d \cdot t} = C_i^n : C_{ii}^n$$

L'effetto della temperatura

- Già dall'antichità si osserva che la temperatura accelera i processi chimici
- A partire dal XIX secolo si cerca una descrizione quantitativa
- Non è chiaro come la costante k dipenda da T
 - Vengono proposte varie formule empiriche
 - Non sono chiare neppure le motivazioni di tale dipendenza
 - La questione rimane aperta per decenni

Autore	Dipendenza	Linearizzazione
Berthelot, 1862	$k = Ae^{DT}$	$\ln k \div T$
van't Hoff 1884	$k = Ae^{-B/T}$	$\ln k \div 1/T$
Kooij 1893	$k = AT^C e^{-B/T}$	$\ln k/T^C \div 1/T$
Harcourt e Esson 1895	$k = AT^C$	$\ln k \div \ln T$
van't Hoff 1898	$k = AT^C e^{-(B+DT^2)/T}$	

A sepia-toned portrait of Jacobus H. van 't Hoff. He is an older man with light-colored, slightly wavy hair, looking directly at the camera with a serious expression. His right hand is resting under his chin, holding a dark pipe. He is wearing a dark suit jacket over a light-colored shirt and a dark tie.

Jacobus H. van 't Hoff (1852 – 1911)
È per ora impossibile scegliere fra
le equazioni sopra proposte

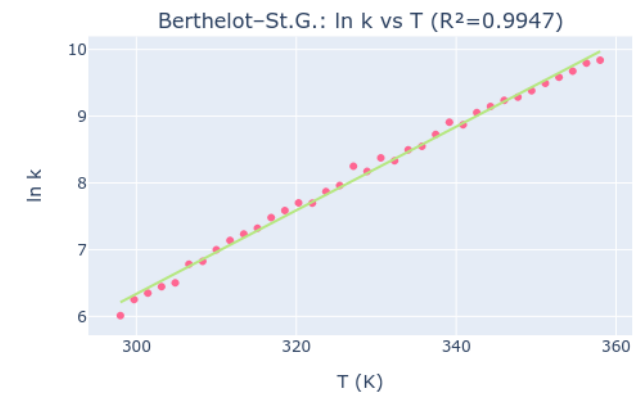
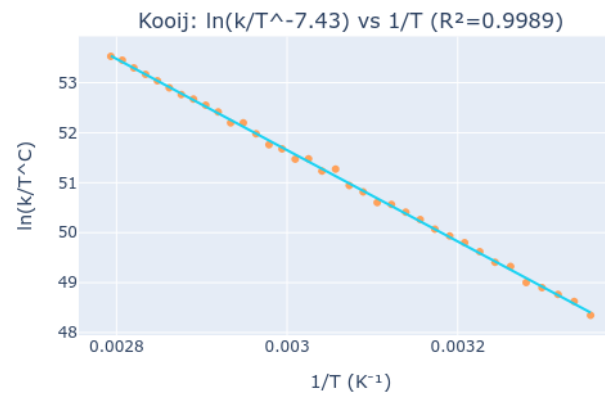
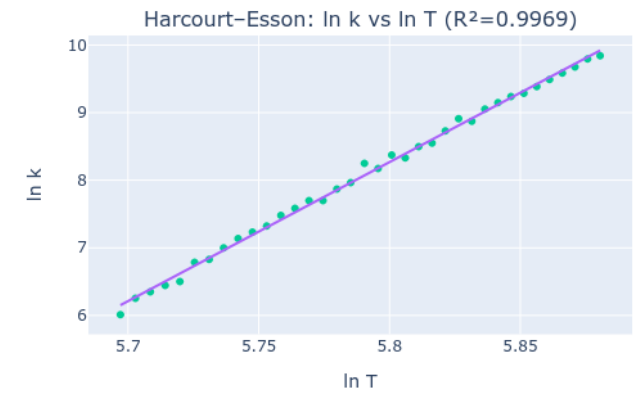
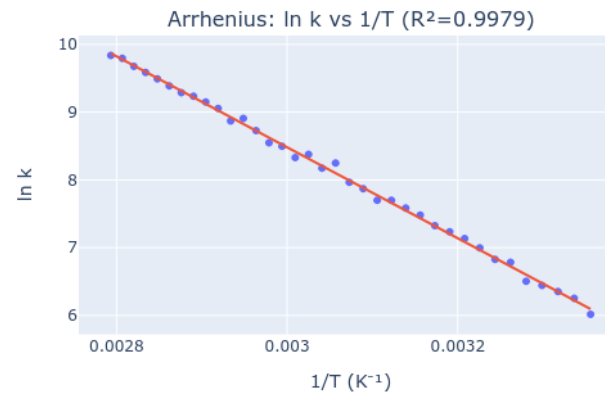
A black and white portrait of Wilhelm Ostwald. He is an older man with a full, dark beard and mustache, looking slightly to the left of the camera. He is wearing a dark suit jacket over a white shirt and a dark tie. On his head is a dark top hat with a wide brim.

Wilhelm Ostwald (1853 – 1932)
[La dipendenza dalla
temperatura] è uno dei
capitoli più oscuri della
meccanica chimica

Un problema sperimentale

- Nei ristretti intervalli di temperatura i diversi modelli descrivono bene i dati
 - Tutti gli andamenti lineari erano plausibili
- La questione rimase a lungo controversa
 - Solo serie di dati più ampie permisero di risolvere il problema

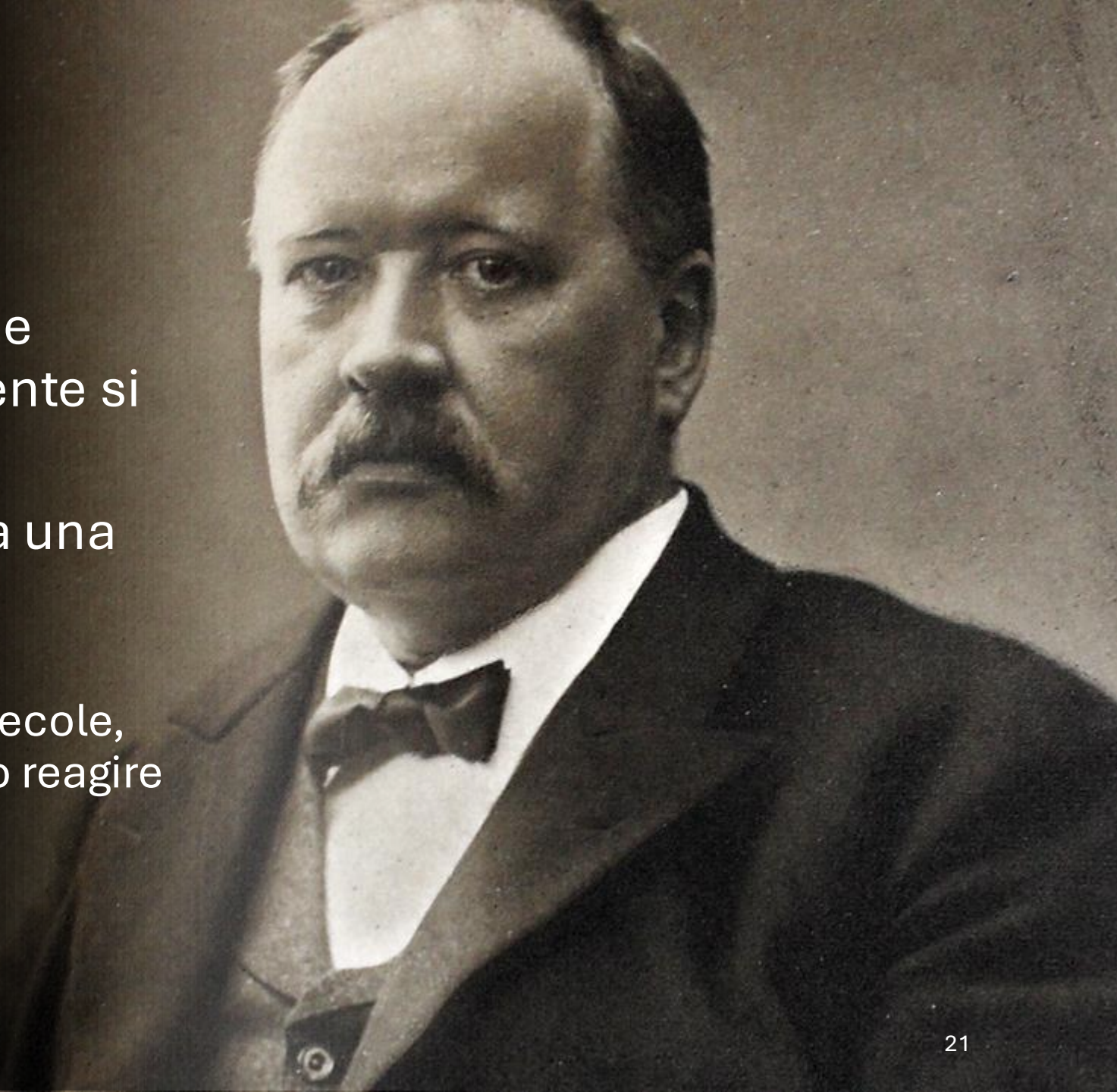
$k(T)$ da Arrhenius, $T \in [298, 358]$ K (rumore 5%) – Linearizzazioni storiche e fit



L'attivazione

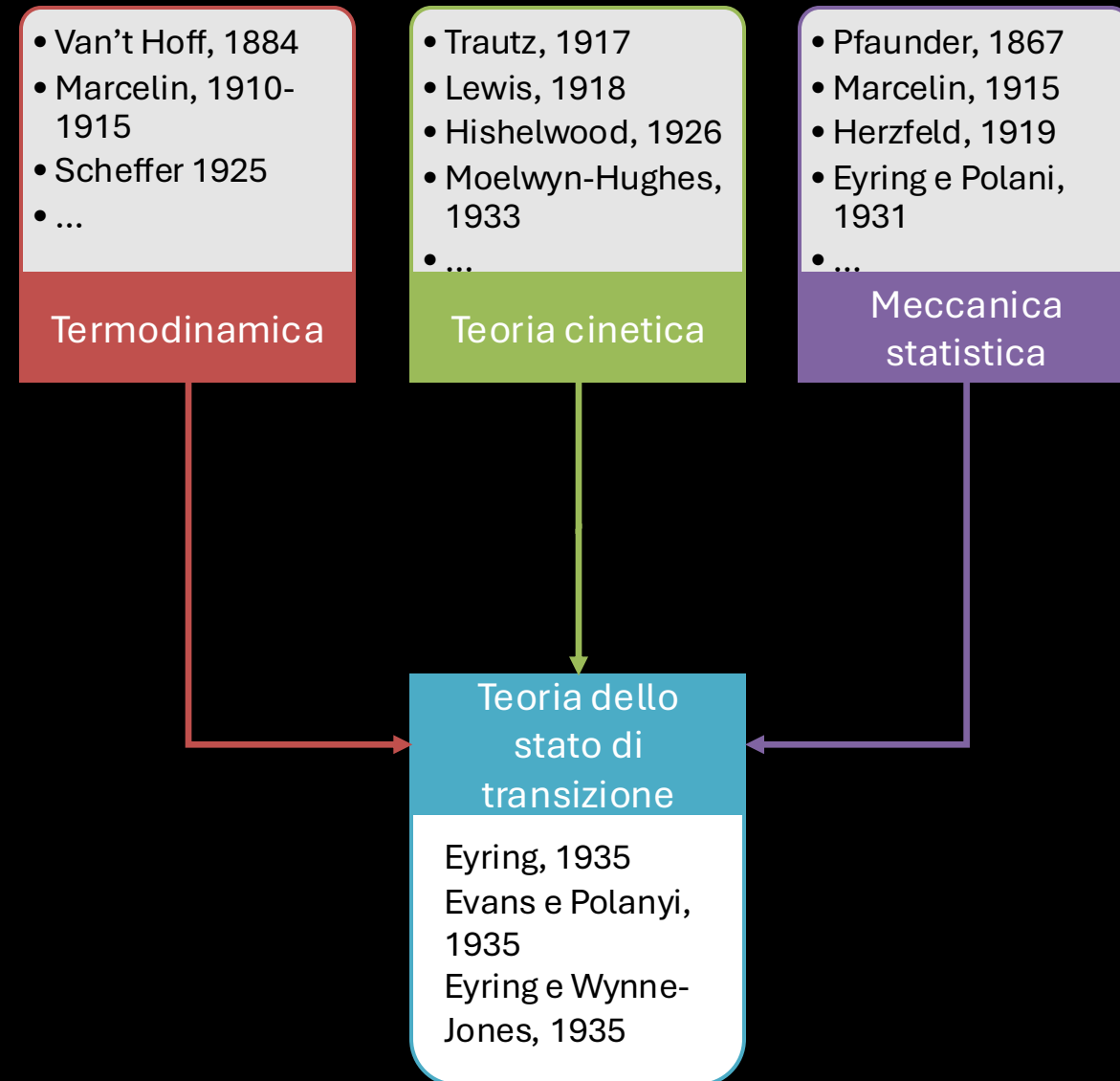
- La decisione su quale fosse l'equazione più soddisfacente si basò su argomenti teorici
- Arrhenius (1889) trasforma una legge empirica in modello interpretativo
 - Solo una frazione delle molecole, con energia sufficiente, può reagire

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



Nuove domande e nuove risposte

- L'equazione di Arrhenius rimane una equazione empirica
 - Il significato dei parametri non è ben spiegato
- Energia di attivazione
 - A cosa corrisponde fisicamente?
 - Come viene acquisita dalle molecole?
 - È possibile calcolarla da principi generali?
- Fattore pre-esponenziale
 - Qual è il suo significato?
 - Perché varia da reazione a reazione?



Termodinamica

- Energia di Gibbs al posto dell'energia di attivazione
 - Marcelin (1910 -15), Sheffer (1911-26)

$$k = \nu^{\#} e^{-\Delta G^{\#}/RT}$$

- Non viene spiegato il fattore $\nu^{\#}$ uguale per tutte le reazioni
- Entalpia ed entropia di attivazione

$$k = \nu^{\#} e^{\Delta S^{\#}/R} e^{-\Delta H^{\#}/RT}$$

ics. — “*Thermodynamic potential and velocities of reaction.*”
By Prof. P. KOHNSTAMM and Dr. F. E. C. SCHEFFER. (Com-
municated by Prof. J. D. VAN DER WAALS).

(Communicated in the meeting of December 24, 1910).

In the preceeding communication one of us has shown that
number of molecules of a substance in a homogeneous phase
is able to escape from the attraction of this phase in the
of time is indicated by the expression:

$$N = C \sqrt{T} e^{\frac{\mu'}{RT}}, \quad (1)$$

which μ' represents the thermodynamic potential of this substance
at phase deprived of its mere temperature functions, and R the
molecular gas constant. This formula was applied there to find the
of the stationary state, in which an equal number of
enter a solution as leave it through a semi-permeable mem-
but another use of this formula is conceivable. We may,
ly, put the question: When there is no equilibrium of exchange
solution and solvent through the membrane how many

Teoria delle collisioni

- Il fattore pre-esponenziale e il termine esponenziale potevano essere spiegati dalla teoria delle collisioni
 - Trautz (1916-18), W. McC. Lewis (1916-18)
 - A Coincide con il fattore di frequenza delle collisioni, z
 - Il fattore di Boltzmann è proporzionale agli urti con energia sufficiente
- Successivamente si introduce un fattore di correzione, ρ ,
 - Legato all'orientamento relativo
 - Hishelwood (1926)

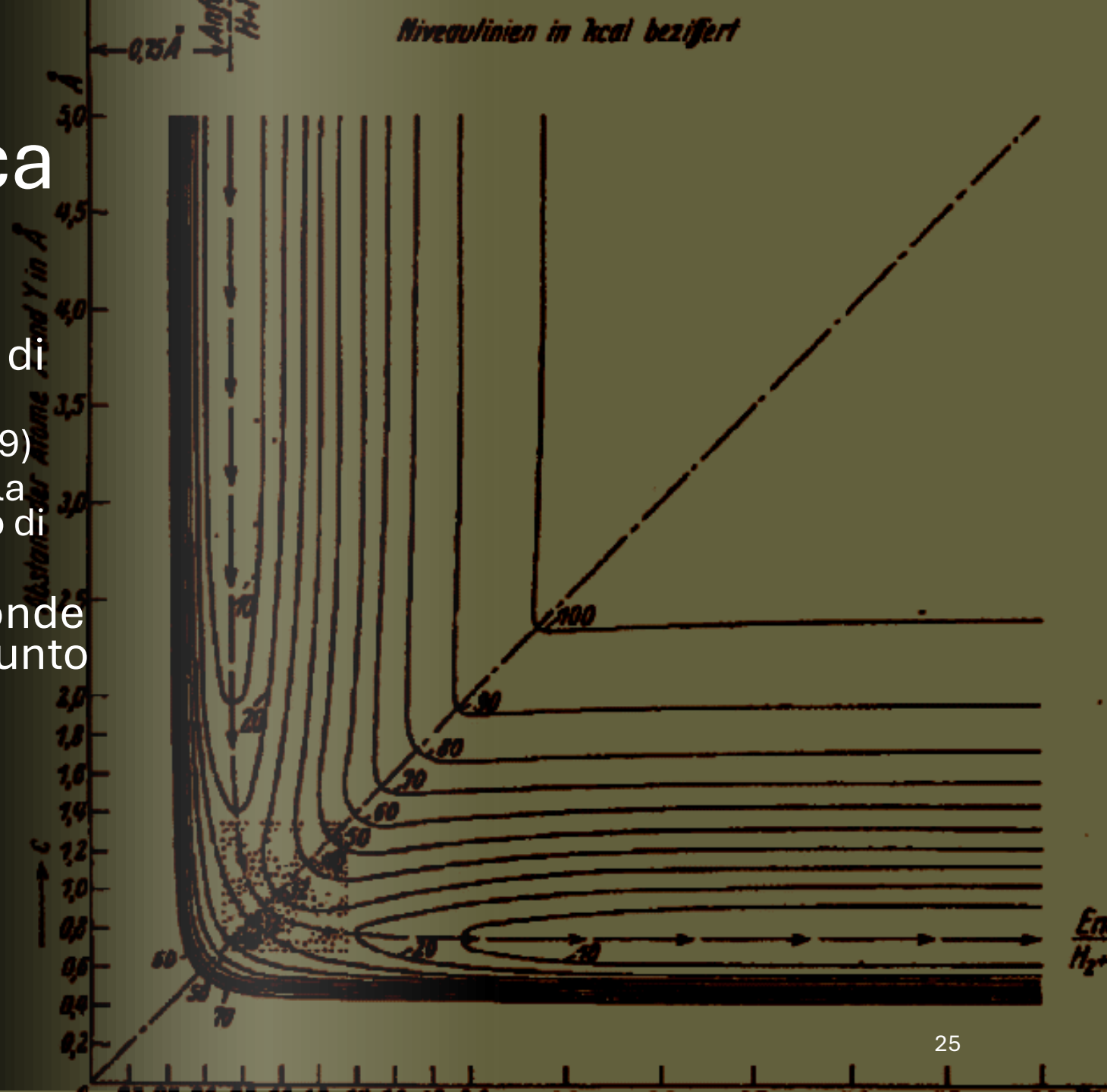
$$A = z_{ij} = N_A d_{ij}^2 \sqrt{\frac{8 \pi k_B T}{\mu_{ij}}}$$

$$k = z_{ij} e^{-E_a/RT}$$

$$k = z_{ij} \rho e^{-E_a/RT}$$

Meccanica statistica

- La reazione chimica come spostamento su una superficie di energia potenziale (PES)
 - Marcelin (1910-11), Herzfeld (1919)
 - Calcolo della densità di punti sulla superficie in prossimità del punto di sella
- L'energia di attivazione corrisponde alla differenza di energia fra il punto di sella e l'energia media delle molecole di reagente
 - Tolman (1920)
- Calcolo della prima PES
 - Eyring e Polanyi (1931)





Henry Eyring (1901 – 1981)

Le forze tra gli atomi dipendono dal moto e dalla distribuzione degli elettroni e devono quindi essere calcolate utilizzando la meccanica quantistica. Tuttavia, una volta fatto ciò, si può assumere che i nuclei stessi si muovano sotto l'influenza di queste forze secondo la meccanica classica. Deve quindi essere possibile calcolare le velocità di reazione con i metodi della meccanica statistica (o della teoria cinetica), assumendo note le suddette forze.

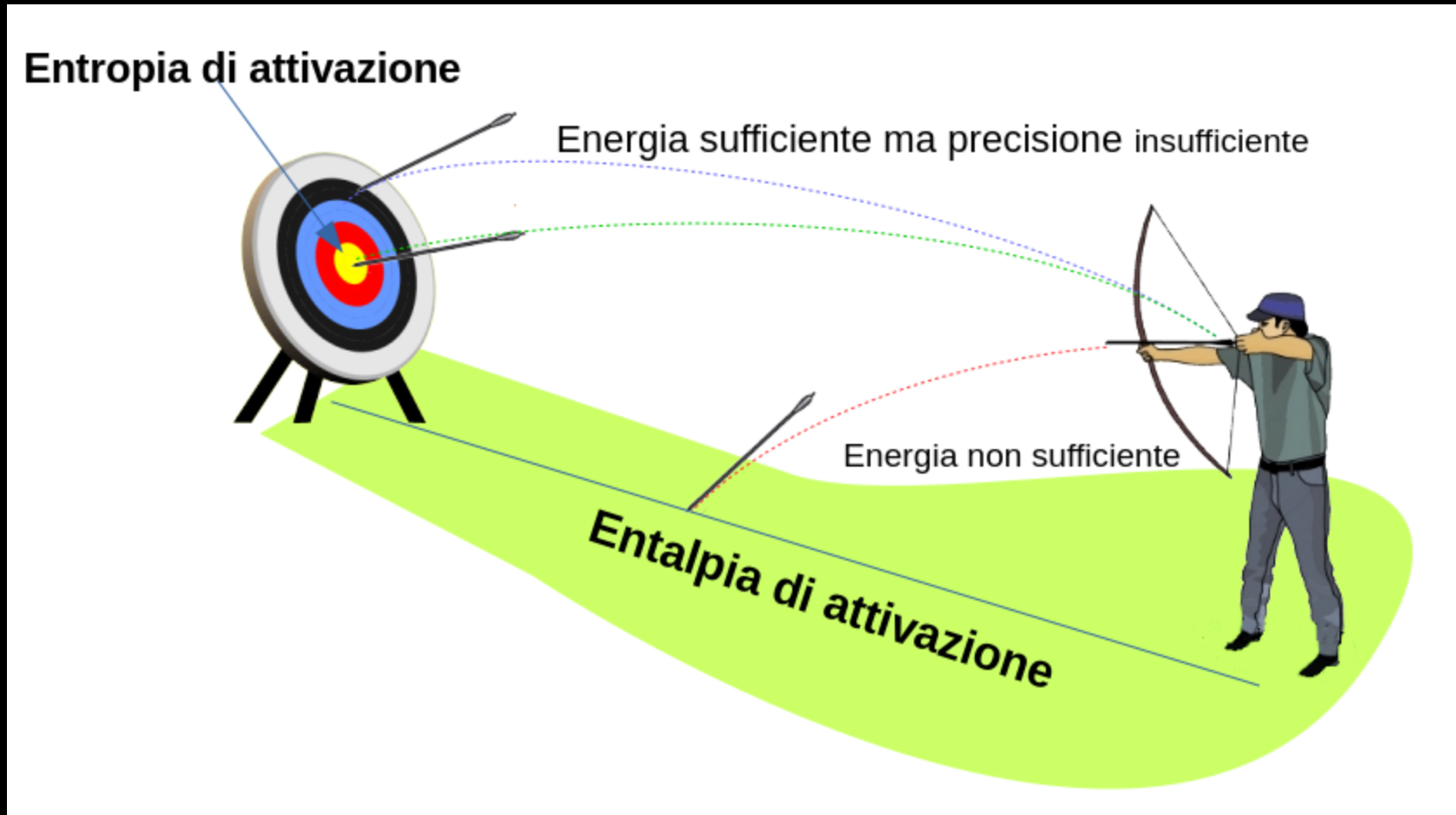
La teoria dello stato di transizione

- La sintesi dei tre approcci porta a una teoria unica
 - Eyring (1935), Evans e Polanyi (1935)
- La velocità è ricavabile guardando al punto di sella sulla PES
 - Si può calcolare k dalla densità sul punto di sella e dalla velocità di attraversamento
- Il complesso attivato è in (quasi) equilibrio con i reagenti
 - L'energia del punto di sella definisce ΔG
- Il percorso della reazione sulla PES viene trattato come un moto traslazionale
 - Secondo la teoria cinetica
- Si perviene a una equazione che permette di calcolare le velocità in modo «assoluto»
 - Ma anche questa a volte va corretta...

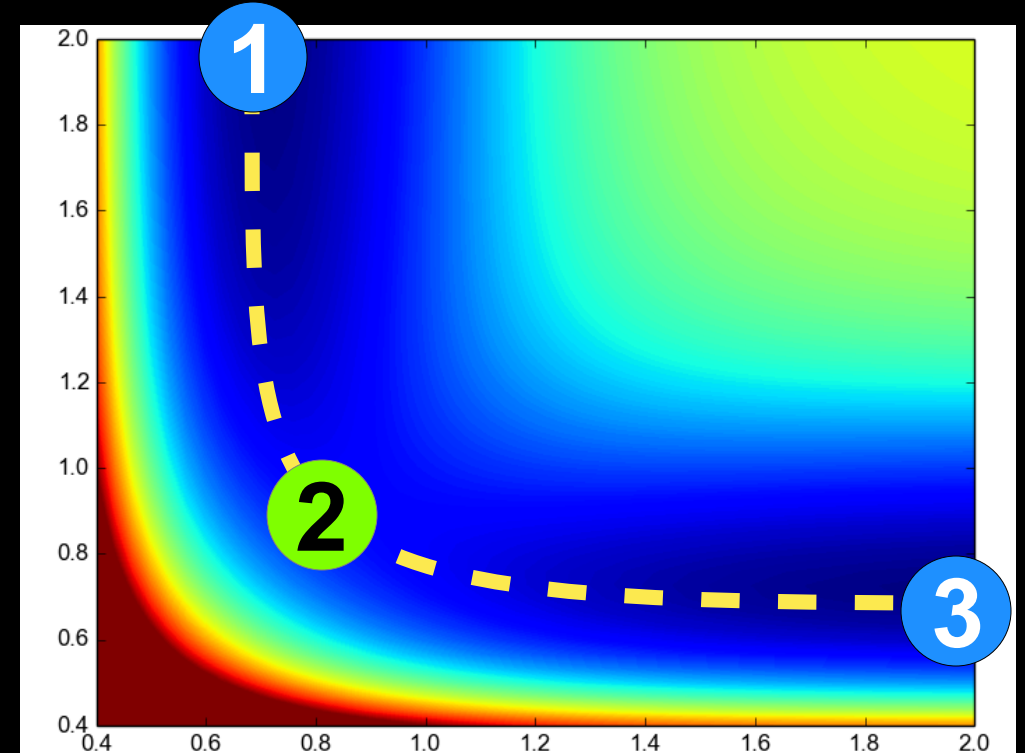
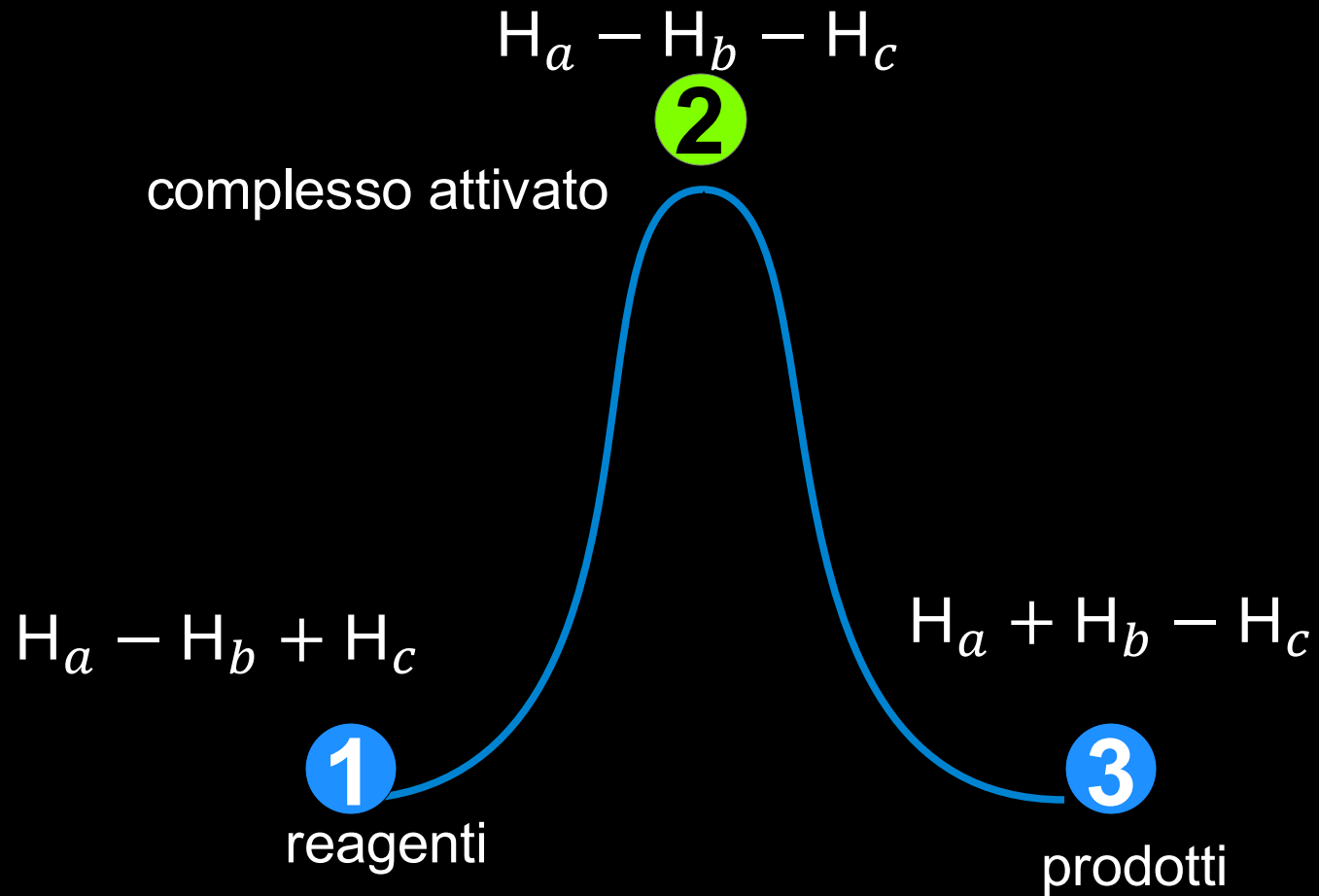
$$k = \frac{k_B T}{h} e^{-\Delta G^\# / RT}$$

$$k = \kappa \frac{k_B T}{h} e^{-\Delta G^\# / RT}$$

Una analogia

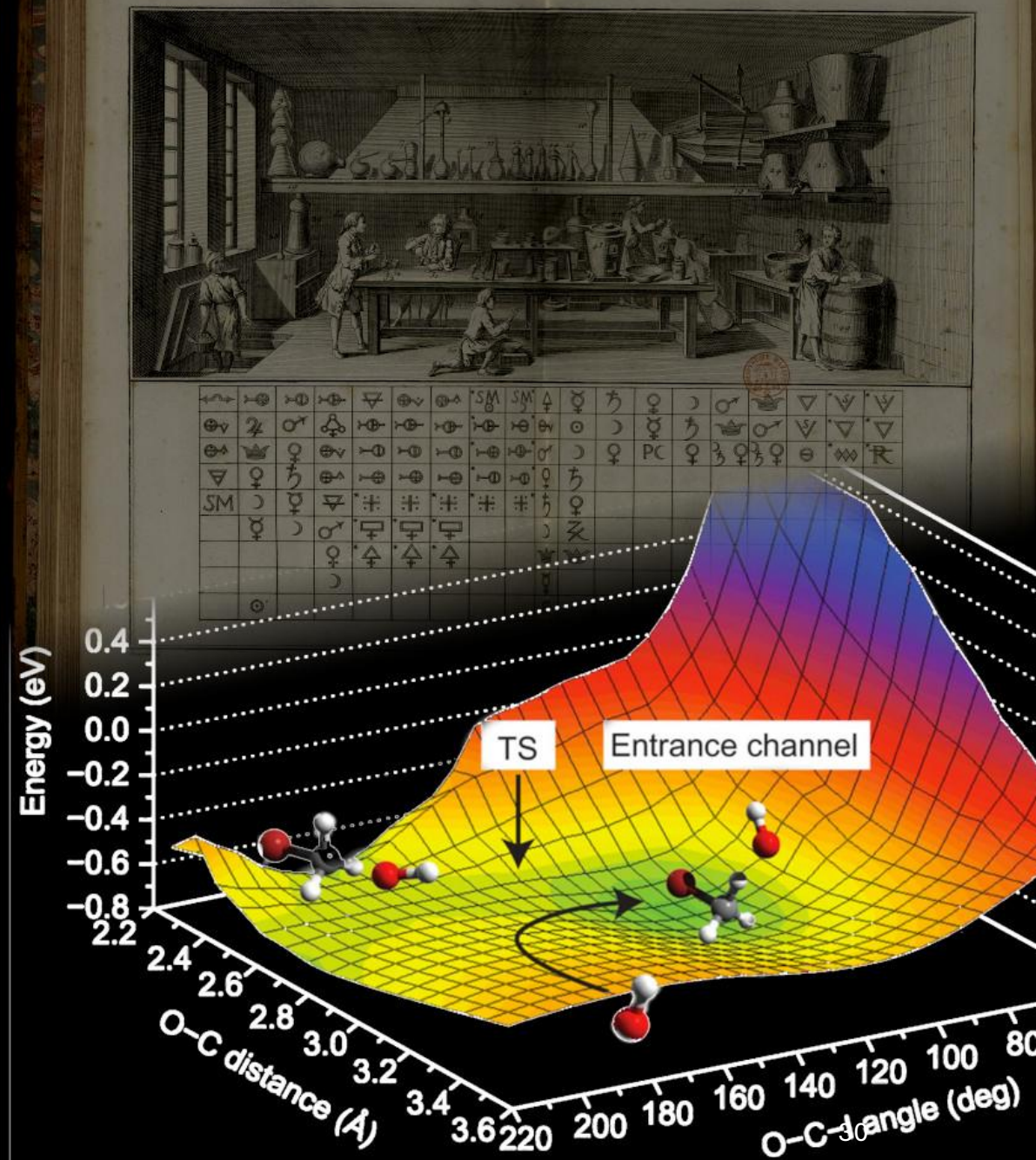


La coordinata di reazione



La cinetica chimica in prospettiva

- Il cammino della scienza verso la cinetica moderna è stato lungo e a volte tortuoso
 - Dalle idee di affinità e di “prontezza” dei reagenti alle prime relazioni quantitative.
 - La nascita del concetto di equilibrio e della legge di azione di massa.
 - Il passaggio alla dimensione microscopica: van't Hoff, Arrhenius, collision theory, teoria dello stato di transizione.
- Ogni modello ha portato progresso, ma anche dibattiti e critiche
- La ricerca non si è fermata: nuove tecniche sperimentali, nuove idee e nuovi protagonisti continuano ad avanzare la conoscenza
- Guardare alla storia aiuta a comprendere il presente, a formare spirito critico e ad immaginare il futuro



Suggerimenti bibliografici

1. Bent, H. A. Uses of History in Teaching Chemistry. J. Chem. Educ. 1977, 54 (8), 462. <https://doi.org/10.1021/ed054p462>.
2. Laidler, K. J.; King, M. C. Development of Transition-State Theory. J. Phys. Chem. 1983, 87 (15), 2657–2664. <https://doi.org/10.1021/j100238a002>.
3. Laidler, K. J. The World of Physical Chemistry, Reprint edizione.; Oxford University Press: Oxford ; New York, 1995.
4. Justi, R.; Gilbert, J. K. History and Philosophy of Science through Models: The Case of Chemical Kinetics. Science & Education 1999, 8 (3), 287–307. <https://doi.org/10.1023/A:1008645714002>.
5. Zambelli, S. Chemical Kinetics, an Historical Introduction. In Chemical Kinetics; IntechOpen, 2012. <https://doi.org/10.5772/37081>.
6. Ptáček, P.; Opravil, T.; Šoukal, F.; Ptáček, P.; Opravil, T.; Šoukal, F. A Brief Introduction to the History of Chemical Kinetics. In Introducing the Effective Mass of Activated Complex and the Discussion on the Wave Function of this Instanton; IntechOpen, 2018. <https://doi.org/10.5772/intechopen.78704>.
7. Ptáček, P.; Šoukal, F.; Opravil, T.; Ptáček, P.; Šoukal, F.; Opravil, T. Introduction to the Transition State Theory. In Introducing the Effective Mass of Activated Complex and the Discussion on the Wave Function of this Instanton; IntechOpen, 2018. <https://doi.org/10.5772/intechopen.78705>.
8. Cervellati, R. Storia delle superfici di energia potenziale e dello stato di transizione. CnS 2021, No. 1.

Contatti

- Renato Lombardo
- Dipartimento di Scienze e Tecnologie Biologiche, Chimiche e Molecolari (STEBICEF), Università degli Studi di Palermo
- e-mail: renato.lombardo@unipa.it
- Home page:
<https://www.unipa.it/renato.lombardo>



Cannizzaro 2026



[HOME](#) [ABOUT](#) [PROGRAM](#) [CALL FOR PAPERS](#) [REGISTRATION](#) [VENUE AND TRAVEL](#) [NEWS](#) [CONTACT US](#)



**Università
degli Studi
di Palermo**



**Cannizzaro
2026** April 14 - 17
Palermo Italy

1826 – 2026: Celebrating 200 Years of Stanislao Cannizzaro

Join us to explore the scientific, cultural, and political legacy of one of the most influential chemists and intellectuals of 19th-century Europe. [Learn more...](#)

The University of Palermo is proud to host an international congress on the bicentenary of Stanislao Cannizzaro's birth. The event will bring together historians of science, chemists, philosophers, and scholars from across the world to reflect on Cannizzaro's work and his time.

The congress will be held in several historic [venues in Palermo](#) from April 14 to 17, 2026.



<https://cannizzaro2026.unipa.it>