

# Sintesi - Capitolo 6

## Teoria della cinetica delle reazioni

### Equazione di Arrhenius

Da un punto di vista meccanicistico, un evento reattivo può essere assimilato a un **urto** efficace fra le molecole reagenti, cioè a un urto che avvenga con la sufficiente energia, **energia di attivazione** ( $E_a$ ), e con la giusta **orientazione** perché i vecchi legami si rompano e i nuovi legami possano formarsi.

Considerato che la maggior parte dell'energia di una molecola è energia cinetica, la quale, a sua volta, aumenta con la temperatura, si spiega la dipendenza della velocità di reazione da quest'ultima.

A tale proposito, Svante August Arrhenius propose l'equazione:

$$k = A e^{-E_a/RT}$$

dove  $k$  è la costante cinetica, e  $A$  una costante tipica della reazione, detta **fattore di frequenza**, che può essere determinata sperimentalmente scrivendo l'equazione in forma logaritmica:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R} \frac{1}{T}$$

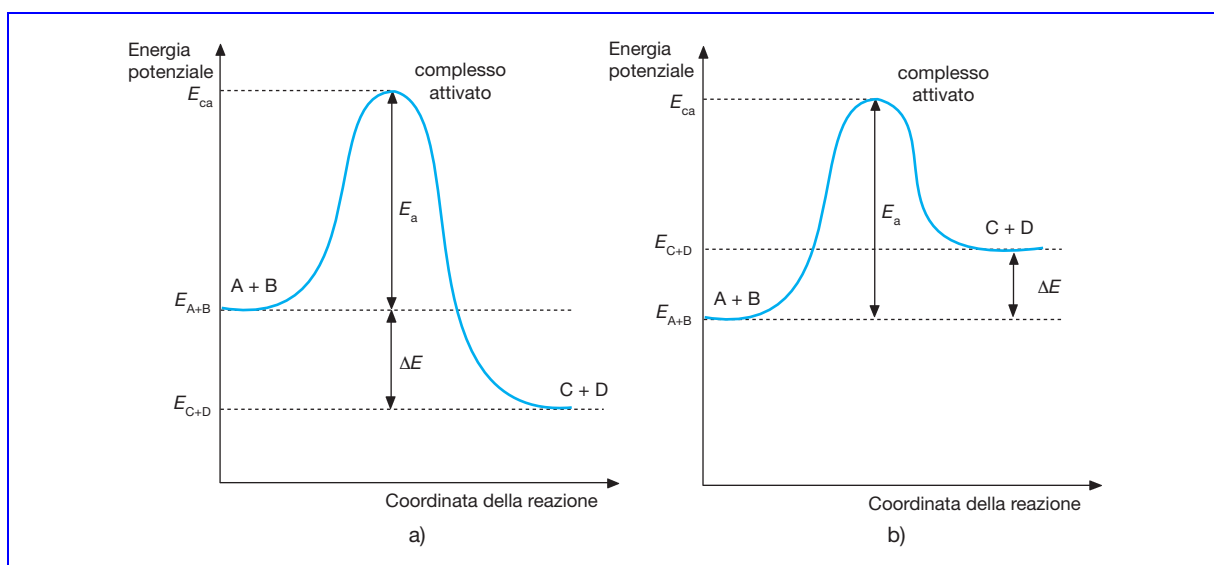
Costruendo un grafico  $\ln k$  in funzione di  $1/T$ , si ottiene una retta con pendenza  $-E_a/R$  e intercetta  $\ln A$ .

### Interpretazione cinetico-molecolare della velocità di reazione

Ricordando la teoria cinetica dei gas e la frequenza d'urto, la velocità di reazione può essere considerata come il prodotto del numero di urti che avvengono per unità di tempo e unità di volume moltiplicato per la frazione di essi, che possiede un'energia superiore o uguale a quella di attivazione.

Un'elaborazione matematica piuttosto complessa porta all'uguaglianza:

$$k = P \times \text{cost} \times \sqrt{T} e^{-E_a/RT}$$



**Figura 6.6** Variazione dell'energia potenziale delle molecole dei reagenti A e B, con il variare delle loro distanze interatomiche. a) Reazione esotermica; b) reazione endotermica.

dove la costante è legata al diametro di collisione, al peso molecolare e ad alcuni fattori numerici, mentre  $P$  è un **fattore sterico**, inferiore a 1, che dipende dalla geometria delle molecole reagenti e tiene conto del fatto che non tutti gli urti avvengono con l'orientazione giusta per far sì che la reazione abbia luogo.

## Teoria del complesso attivato

L'energia cinetica dei reagenti, durante il loro avvicinamento, viene progressivamente convertita in energia vibrazionale, che «allenta» i vecchi legami e porta alla formazione di un *complesso attivato* o *stato di transizione*, da cui poi si formano i prodotti della reazione.

Nei grafici in figura, che esemplificano tale serie di eventi, sull'asse delle ascisse è riportata la coordinata di reazione, il cui valore risulta legato, tra l'altro, alle distanze e agli angoli di legame fra gli atomi delle molecole reagenti. Se il livello energetico dei reagenti è superiore a quello dei prodotti, la differenza di energia viene liberata e la reazione è esotermica; in caso contrario, l'energia viene assorbita e la reazione è endotermica.

La reazione reversibile è, in un senso, esotermica e, nell'altro, endotermica.

L'effetto della temperatura sulla costante di equilibrio viene così interpretato dalla cinetica chimica come il risultato di un'influenza più o meno forte sulle costanti di velocità delle reazioni diretta e inversa: una reazione esotermica è inibita da un aumento di temperatura perché la costante cinetica della reazione inversa aumenta più di quanto aumenti quella della reazione diretta, mentre per una reazione endotermica vale il ragionamento opposto.