

TUTTE LE REAZIONI CHE SCRIVIAMO SULLA CARTA, POSSONO AVVENIRE REALMENTE?

ASPETTO TERMODINAMICO

- **REAZIONI SPONTANEE E COMPLETE**

reazioni “a favore dei prodotti”



- **REAZIONI CHE SPONTANEAMENTE RAGGIUNGONO L'EQUILIBRIO**



- **REAZIONI NON SPONTANEE**

reazioni “a favore dei reagenti”

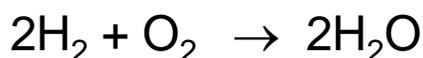


ASPETTO CINETICO

- **REAZIONI SPONTANEE E VELOCI**



- **REAZIONI SPONTANEE MA LENTE**



DUE ASPETTI: spontaneità e velocità.

TERMODINAMICA

esistono delle grandezze che permettono di prevedere se una trasformazione avverrà spontaneamente.....

..... **IN DETERMINATE CONDIZIONI ?**

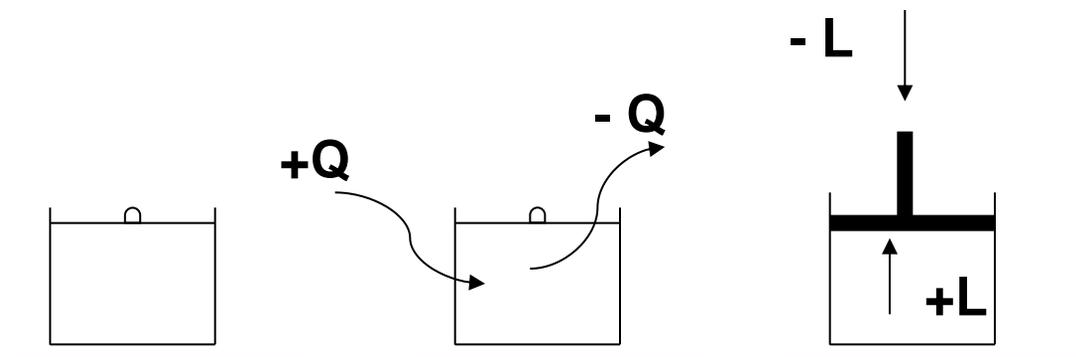
• SISTEMA

- **APERTO** può scambiare materia e energia
- **CHIUSO** può scambiare solo energia
- **ISOLATO** non può scambiare materia né energia

• AMBIENTE

Tutto ciò che è esterno al sistema

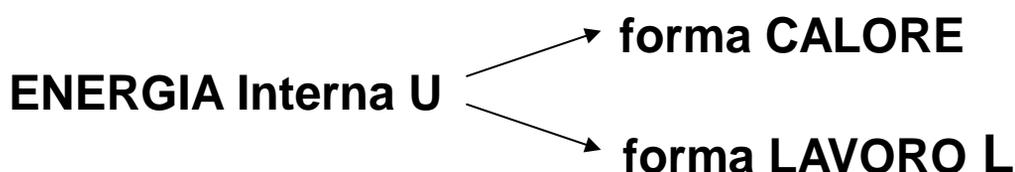
gli scambi di energia tra sistema e ambiente avvengono in forma di calore o di lavoro



1° principio della termodinamica

Un sistema ha una sua energia interna U : somma di tutti i tipi di energia

- In un sistema isolato l'energia interna U è costante.
- L'energia può essere trasformata da una forma ad un'altra, ma non creata né distrutta



$$U = Q + L$$

caloria

joule = $\text{Kg m}^2\text{sec}^{-2}$

1 caloria = 4.184 joule

esempi:

* combustioni idrocarburi: esotermica



* decomposizione termica bicarbonato di sodio: endotermica



* decomposizione di NH_3 negli elementi, compie lavoro di volume



CALORE

VARIAZIONE DI ENTALPIA ΔH DI UNA REAZIONE

$$\Delta H_{\text{reaz}} = H_{\text{prodotti}} - H_{\text{reagenti}}$$

CALORE TRA
I REAGENTI

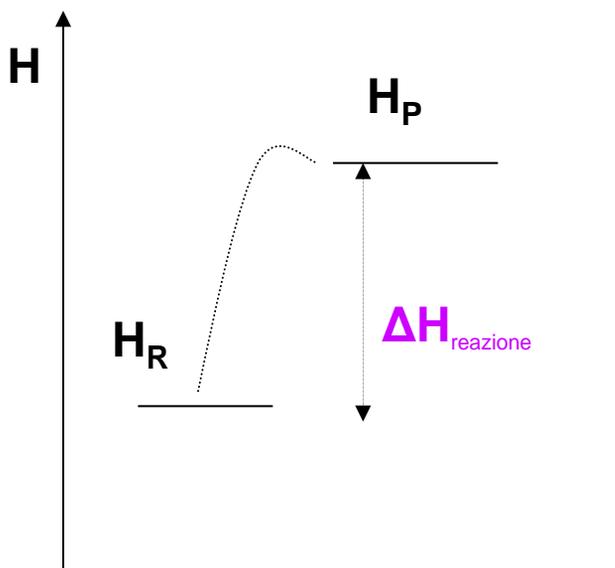


REAZIONE
ENDOTERMICA

CALORE TRA
I PRODOTTI



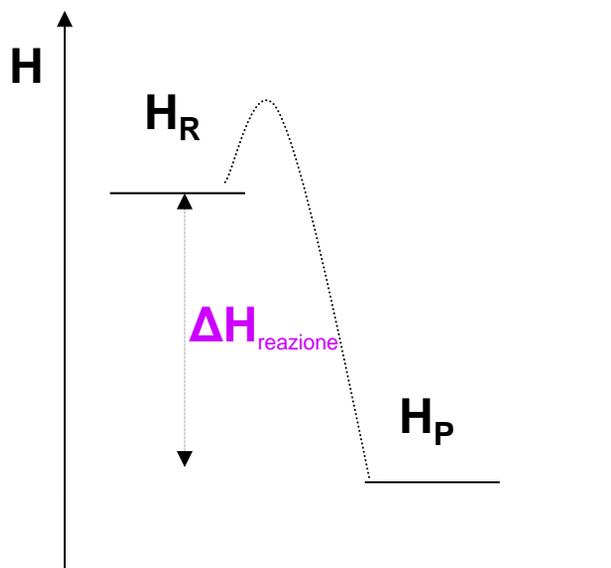
REAZIONE
ESOTERMICA



$$\Delta H_{\text{reaz}} = H_P - H_R$$

$$\Delta H_{\text{reaz}} = + \text{POSITIVO}$$

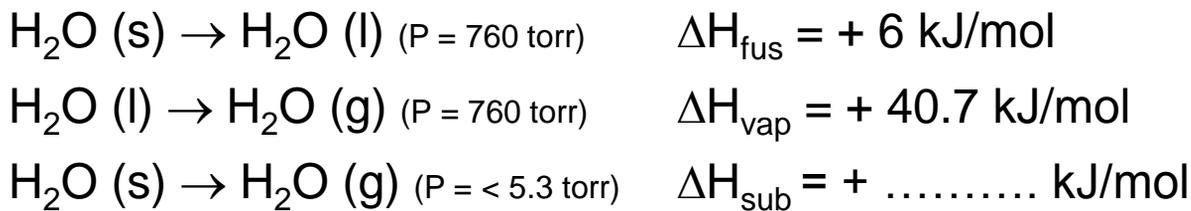
reaz. endotermica



$$\Delta H_{\text{reaz}} = H_P - H_R$$

$$\Delta H_{\text{reaz}} = - \text{NEGATIVO}$$

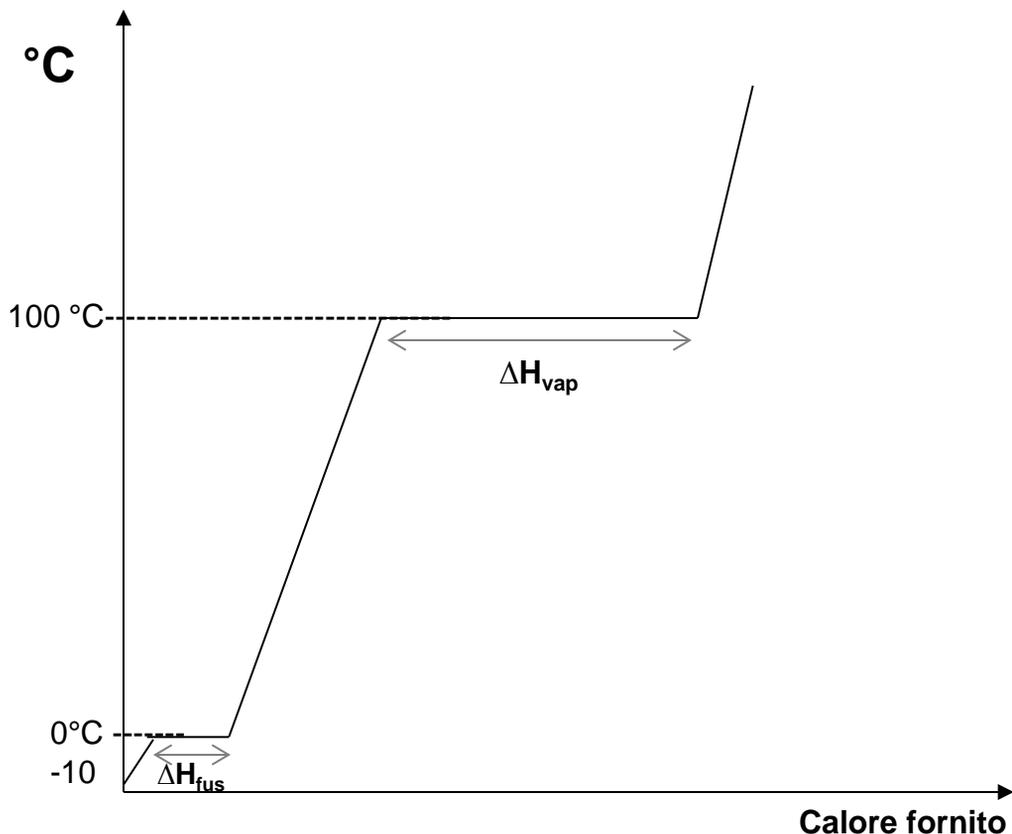
reaz. esotermica



**tutti PROCESSI ENDOTERMICI
i processi inversi sono esotermici**

ΔH è una funzione di stato

*Già vista: CURVA DI RISCALDAMENTO
dell'H₂O a 760 mmHg*



Torniamo al problema iniziale:
cerchiamo un critério di “spontaneità”
per le reazioni chimiche

E' possibile prevedere la spontaneità di una reazione dal suo ΔH ?

ciòè, possiamo dire:

$\Delta H - \Rightarrow$ spontanea

$\Delta H + \Rightarrow$ non spontanea ?

NO !!!!!!!!!!!!!

Un ΔH negativo è un fattore favorevole alla spontaneità di una reazione, ma non è sufficiente.

Es. $H_2O (sol) \rightarrow H_2O (liq) \quad \Delta H = +6 \text{ kJ/mol}$
 ΔH è positivo eppure il ghiaccio si scioglie a $25^\circ C$

OCCORRE TROVARE UN ALTRO CRITERIO !

ENTROPIA S

L'unica previsione attendibile di spontaneità di un fenomeno si basa su:

2° PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA
*sono spontanee le trasformazioni che avvengono
con aumento dell'entropia totale dell'universo*

**Poco utilizzabile per considerazioni pratiche
e determinazioni quantitative, in questa forma.**

1° + 2° PRINCIPIO:

Considerando l'universo un sistema isolato,

- l'energia totale è costante
- l'entropia totale aumenta

ENTROPIA S

grandezza che rappresenta
il grado di disordine di un sistema.

SISTEMA → universo oppure
→ “porzione di materia”, es la sede della reazione (reattore)

S GRANDE → grande disordine

S PICCOLO → quanto più il sistema è ordinato

S ZERO → ordine perfetto

esempi di trasformazioni

in cui S della “porzione di materia” aumenta:

* solido → liquido → gas

* H₂O fredda → H₂O calda

* 2NH₃ (g) → N₂(g) + 3H₂(g)

* C₁₂H₂₂O₁₁(s) + 12O₂(g) → 12CO₂(g) + 11H₂O(g)

* CaCO₃(s) → CaO(s) + CO₂(g)

* soluto + solvente → soluzione

ENTROPIA E PROBABILITA': 3° principio

$$S = k \ln p$$

S = entropia

p = n. di modi in cui gli atomi possono disporsi in un campione

k = costante di Boltzmann (Joule/Kelvin)

Quando $p = 1$, $S = 0$.

Questo accade solo in un cristallo perfetto allo zero assoluto:

c'è un'unica disposizione possibile per gli atomi,

l'entropia è uguale a zero

ENTROPIA E CALORE

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T}$$

ΔS di una sostanza (sistema) è il **calore assorbito** diviso per la **temperatura** a cui è assorbito.

$$\Delta S_{\text{reazione}} = S_{\text{prodotti}} - S_{\text{reagenti}}$$

Cosa ci dice il ΔS sulla spontaneità di una reazione?

Se ΔS di reazione è positivo + , significa che l'entropia aumenta passando da reagenti a prodotti:

fattore favorevole alla spontaneità.

Variazione di entropia positiva: fa ben sperare riguardo alla spontaneità della reazione, **ma non basta!**

**UNICO CRITERIO di valutazione della
SPONTANEITA' DELLE REAZIONI :**

2° PRINCIPIO

**ENTROPIA
UNIVERSO**

=

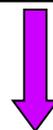
**ENTROPIA
SISTEMA**

+

**ENTROPIA
AMBIENTE**



la reazione



L'ambiente in cui avviene

**Questa è difficile
da misurare !!!!**

*Occorre trovare una forma più utilizzabile
del secondo principio della termodinamica:
la forma precedente è stata trasformata in questa:*

$$\Delta G_{\text{reazione}} = \Delta H_{\text{reazione}} - T \Delta S_{\text{reazione}}$$

a T cost e P cost

ENERGIA LIBERA G

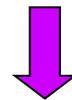
**UNA REAZIONE E' SPONTANEA
QUANDO L'ENERGIA LIBERA DIMINUISCE**

ΔG (kJ/mol) è una funzione di stato

$$\Delta G_{\text{reazione}} = G_{\text{prodotti}} - G_{\text{reagenti}}$$

Perchè si chiama “energia libera”?

libera = non impegnata, disponibile per compiere lavoro



MASSIMO LAVORO UTILE

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

energia tot
del sistema

fetta di energia
“impegnata” per
aumentare il
disordine
dell'universo

ΔG NEGATIVO \rightarrow reazione spontanea

ΔG POSITIVO \rightarrow reazione non spontanea

ΔG ZERO \rightarrow reazione all'equilibrio

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

in quali casi ΔG risulta negativo/positivo?

- ▶ **ΔG è negativo se $\Delta H -$ e $\Delta S +$**
- ▶ **ΔG è positivo se $\Delta H +$ e $\Delta S -$**
- ▶ **Se ΔH e ΔS hanno lo stesso segno, dipende dalla temperatura**

ASPETTO TERMODINAMICO: CONCLUSIONE

Il numero che mi dà informazioni sulla **SPONTANEITA'** di una reazione è il **ΔG**

ΔG è *calcolabile (da dati tabulati)*
è *misurabile (per reazioni nuove)*

ΔG contiene due aspetti:

- 1) **Aspetto entalpico** (entalpia = calore)
- 2) **Aspetto entropico** (entropia = disordine)

La spontaneità di un processo è determinata dalla combinazione di questi due fattori.

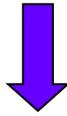
CINETICA

- ***VELOCITA' DI REAZIONE - definizione***
- ***DA COSA DIPENDE ?***
- ***TEORIA DELLE COLLISIONI***
- ***TEORIA DEL COMPLESSO ATTIVATO***
- ***CATALISI***

CINETICA

Studio della velocità con cui avvengono le trasformazioni chimiche

es. Reagente A + Reagente B



sembra che non succeda nulla !

- * *spiegazione termodinamica*
- * *spiegazione cinetica*

L'equazione di reazione non dà informazioni

- sull'aspetto termodinamico
- né sull'aspetto cinetico

Da dove vengono le informazioni sull'aspetto cinetico e termodinamico di una reazione?

- **DATI SPERIMENTALI**
- **TABELLE DI DATI**

Il problema oggetto della cinetica è:

Dati i reagenti :

Quanto tempo impiega la reazione ad arrivare alla “**fine**” cioè:

- ▶ **alla completa trasformazione dei reagenti nei prodotti**
oppure
- ▶ **a raggiungere uno stato di equilibrio**

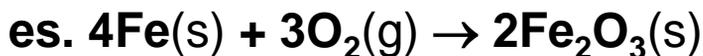
(questa distinzione è in realtà falsa....vedremo)

ESISTONO REAZIONI CON VELOCITA' MOLTO DIVERSE

- **REAZIONI VELOCI**



- **REAZIONI LENTE**



- **REAZIONI COSI' LENTE**

che sembrano non avvenire



COS'E' la velocita' di reazione?

È la diminuzione della concentrazione del reagente nell'unità di tempo, ovvero l'aumento di concentrazione del prodotto nell'unità di tempo

$$\text{Velocità} = \frac{\Delta \text{conc}}{\Delta t}$$

PROBLEMI CINETICI PRATICI:

- ▶ Come si può aumentare la velocità di una reazione lenta? Es. cottura cibi

- ▶ Come si può moderare la velocità di reazioni troppo veloci? Es. corrosione metalli

**DA COSA DIPENDE
LA VELOCITA' DI UNA REAZIONE?**

- 1) dalla struttura chimica dei reagenti**
- 2) dal contatto tra i reagenti**
- 3) dalla concentrazione dei reagenti**
- 4) dalla temperatura**
- 5) dalla presenza di catalizzatori o inibitori**

1) VELOCITA' E STRUTTURA CHIMICA

es. F_2 molto reattivo

N_2 poco reattivo **perché?**

Na molto reattivo

Au poco reattivo **perché?**

Dipende dal tipo di legame, dalla configurazione elettronica ecc.

2) VELOCITA' E CONTATTO TRA I REAGENTI

La velocità di reazione dipende anche dalla **superficie di contatto** tra i reagenti e dalla loro **miscibilità**.

Reazioni tra gas o tra liquidi miscibili sono più veloci delle reazioni che coinvolgono solidi.

Reazioni in soluzione sono spesso più veloci

3) VELOCITA' E CONCENTRAZIONE

- La velocità di reazione non è costante nel tempo, ma diminuisce man mano che si consumano i reagenti
- La velocità di reazione al tempo t dipende dalla concentrazione dei reagenti al tempo t

*C'e' sempre una RELAZIONE
tra la VELOCITA' di reazione
e la CONCENTRAZIONE REAGENTI*

*Legge cinetica della reazione
(sono molteplici)*

RELAZIONE tra la VELOCITA' di reazione e la CONCENTRAZIONE dei REAGENTI

Non esiste una relazione generale

→ dipende dalla reazione

1) ci sono reazioni per le quali raddoppiando la concentrazione raddoppia la velocità.

velocità v è proporzionale a $[A]$

dove **$[A]$ = conc. reagente A in mol/l**

$$v = k[A]$$

2) ci sono reazioni per le quali raddoppiando la concentrazione, la velocità v aumenta di 4 volte

$$v = k[A]^2$$

3) ci sono reazioni la cui velocità v non dipende dalla concentrazione del reagente

$$v = k$$

LEGGE CINETICA DI UNA REAZIONE

E' la **relazione che lega**

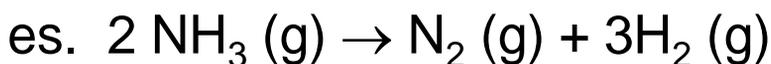
velocità – concentrazione reagenti.

In generale:

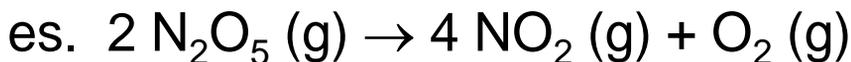
$$v = k[A]^x[B]^y$$

ordine di reazione $x + y$

• reazione di ordine zero: **$v = k$**

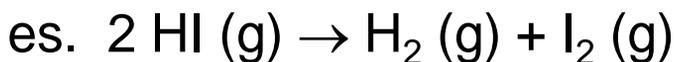


• reazione di primo ordine: **$v = k [A]$**



• reazione di secondo ordine:

$$v = k [A]^2 \quad \text{oppure} \quad v = k[A][B]$$



ORDINE DI REAZIONE

$$v = k [A]^x[B]^y$$

ordine di reazione = x + y

- * sempre determinato sperimentalmente
- * x e y possono essere i coefficienti stechiometrici oppure no.

COSTANTE CINETICA k

- * **k** è caratteristica di ogni reazione
- * **k** è sempre determinata sperimentalmente
- * **k** dipende dalla temperatura

4) VELOCITA' E TEMPERATURA

La velocità delle reazioni chimiche aumenta all'aumentare della temperatura

QUINDI:

Una reazione è tanto più veloce

- quanto più alta è la concentrazione dei reagenti***
- quanto più grande è il contatto tra i reagenti***
- quanto più alta è la temperatura***

Perchè la velocità di reazione dipende da:

- CONCENTRAZIONE REAGENTI
- CONTATTO REAGENTI
- TEMPERATURA

?????

TEORIA DELLE COLLISIONI

I reagenti A e B devono collidere, cioè scontrarsi, per reagire



- più collisioni si verificano, maggiore risulta la velocità di reazione.
- più i reagenti sono concentrati, più la collisione diventa probabile, più numerose saranno le collisioni.

$$\text{velocità} \propto [\text{NO}_2\text{Cl}] [\text{Cl}]$$

Non tutte le collisioni sono produttive.

Per essere produttive devono avere:

- 1) energia maggiore di un valore soglia: **ENERGIA di ATTIVAZIONE**
- 2) **ORIENTAZIONE** giusta.

Più grande è la concentrazione e più frazionata è la sostanza, più l'urto è probabile.

Più alta è la temperatura, più l'urto avverrà con energia.

CATALIZZATORI

- **aumentano la velocità di reazione, sia della reazione diretta che dell'inversa.**
- **non influenzano il grado di avanzamento della reazione.**
- **si recuperano invariati**
- **catalisi omogenea e catalisi eterogenea**

QUESTIONI CINETICHE

- **processi industriali, velocità di produzione**
- **problemi ambientali. Marmitta catalitica**
- **catalisi in natura: gli enzimi**
- **gli inibitori: diminuire la velocità di un processo**
 - es. corrosione
 - invecchiamento
 - deterioramento cibi
 - replicazione cellule tumorali
- **dalla cinetica: informazioni sul meccanismo di reazione**
- **premessa per il concetto di**
EQUILIBRIO DINAMICO