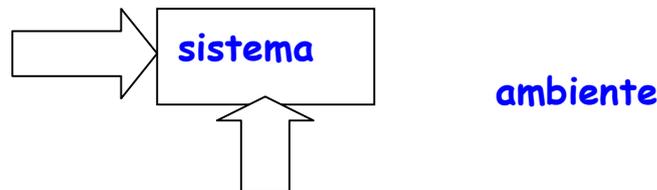


La termodinamica studia il calore e l'energia e le leggi che governano le trasformazioni dell'energia. L'energia in fisica è definita come la capacità di compiere lavoro e il calore è una forma di energia.

L'oggetto di studio della termodinamica è chiamato **sistema** (in chimica sarà ad es. un recipiente in cui avviene una reazione, una pila, una soluzione acquosa di ac. acetico, un pezzo di ferro, ecc). L'**ambiente** rappresenta tutto ciò che scambia energia ed interagisce con il sistema (è un inalterabile serbatoio di energia e calore).



Il sistema e l'ambiente costituiscono "l'universo".

La descrizione del sistema viene fatta attraverso i valori di alcune grandezze dette **funzioni di stato**, cioè proprietà dello stato attuale del sistema.

Nella equazione di stato dei gas le grandezze **P, V, T** (che sono state utilizzate per la descrizione dei gas) sono funzioni di stato, e l'**entalpia, H**, che descrive il calore svolto in una reazione a pressione costante è anche una funzione di stato.

- La **variazione delle funzioni di stato** dipende solo dallo stato iniziale e finale del sistema e **non** dal cammino percorso. Pertanto vengono calcolate variazioni delle funzioni di stato e in una reazione  $\Delta H$  indica la **variazione di entalpia (calore svolto o ceduto nella reazione)**

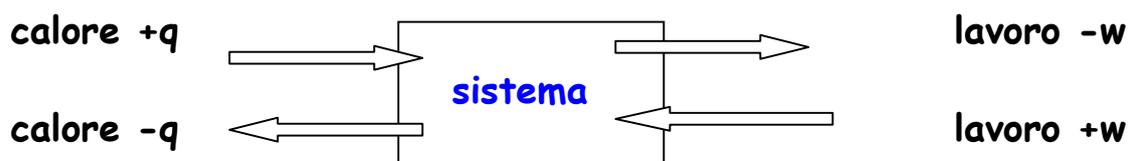
- Assegnando il valore ad alcune funzioni, si ricava il valore delle altre (vedi ad es. le grandezze nell'equazione di stato dei gas)

La **I<sup>a</sup> legge della termodinamica** deriva dalla legge di conservazione dell'energia e afferma che l'energia di un sistema isolato è costante. (**sistema isolato** è un sistema che non può scambiare energia o materia con l'ambiente)

Comunemente si può variare l'energia di un sistema per cessione/assorbimento di calore (**q**) o attraverso del lavoro (**w**) compiuto sul sistema o effettuato dal sistema

$$\Delta E = q + w$$

$\Delta E$  viene indicata come **energia interna**, (su molti testi  $\Delta U$ ) somma dell'energia potenziale e cinetica degli atomi, molecole o ioni nel sistema.



Convenzione dei segni : Nell'applicazione della legge, **q** e **w** sono positivi quando calore entra **nel** sistema e lavoro viene compiuto **sul** sistema. Sono negativi nelle direzioni opposte.

**La termochimica** studia il calore scambiato nelle reazioni chimiche.

L'unità di misura del calore nel sistema SI è il **Joule**, ma è ancora in uso la **caloria**

$$1 \text{ cal} = 4.184 \text{ J}$$

$$1 \text{ kcal} = 4184 \text{ J}$$

-La **caloria (cal)** è un'unità di misura dell'energia comunemente definita come l'energia necessaria per innalzare da 14,5 a 15,5 °C la temperatura di 1 g di acqua distillata alla pressione di 1 atm.

-Il **joule (J)** è un'unità di misura (del Sistema Internazionale) dell'energia, del lavoro e del calore, e dimensionalmente è  $\text{kg}\cdot\text{m}^2/\text{s}^2 = \text{Newton}\cdot\text{m}$

**Il calore q** è positivo (+) quando questo fluisce dall'ambiente al sistema e il processo è **endotermico**.

Come ad es. nell' evaporazione dell'acqua,  $\text{H}_2\text{O}_{(l)} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_{(g)}$

Nel processo  $\text{H}_2\text{O}_{(l)} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_{(g)}$  l'acqua allo stato di vapore ha un contenuto entalpico maggiore del liquido e il calore assorbito corrisponde a questa variazione di entalpia.

**Il calore q** è negativo (-) quando il calore fluisce dal sistema all'ambiente: il processo è **esotermico** come nelle reazioni di combustione, esempio



Nella  $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ , i prodotti hanno un contenuto termico (entalpia) inferiore ai reagenti e il decremento di entalpia corrisponde al calore ceduto all'ambiente. **Le reazioni di combustione sono esotermiche**.

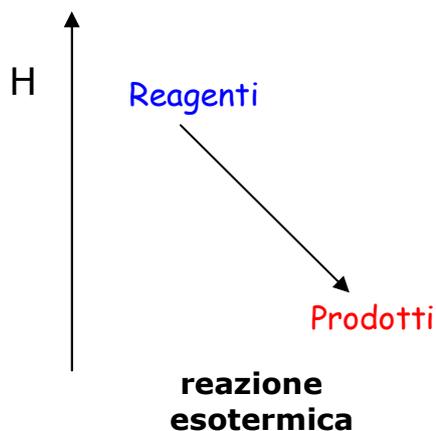
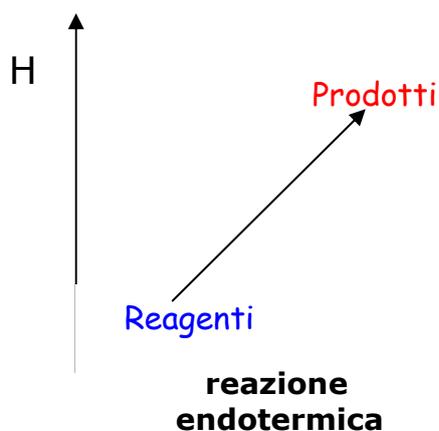
A differenza di **q** che indica uno scambio generico di calore, l'entalpia **H** (calore scambiato a pressione costante) è **una funzione di stato** utile perché i valori calcolati per  $\Delta\text{H}$  sono indipendenti dal cammino percorso.

reazione **endotermica**  $q = \Delta\text{H} > 0$

$$H_{\text{prodotti}} > H_{\text{reagenti}}$$

reazione **esotermica**  $q = \Delta\text{H} < 0$

$$H_{\text{prodotti}} < H_{\text{reagenti}}$$



**Non** siamo interessati a conoscere l'entalpia assoluta di un composto, bensì ci occuperemo delle variazioni di entalpia  $\Delta\text{H}$  che accompagnano un processo.

La quantità di calore per una reazione condotta a **pressione costante** corrisponde alla differenza di entalpia tra prodotti e reagenti,  $\Delta H$ :

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

Ad esempio

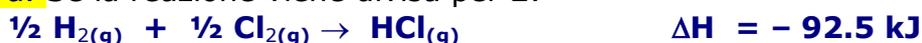


28.1 kJ rappresenta il calore assorbito per solubilizzare 1 mole di  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ .



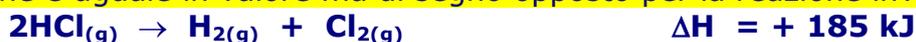
185 kJ rappresenta il calore svolto nella reazione

Il valore di  $\Delta H$  dipende dalla quantità di reagente e prodotti, cioè l'entalpia è una grandezza estensiva. Se la reazione viene divisa per 2:

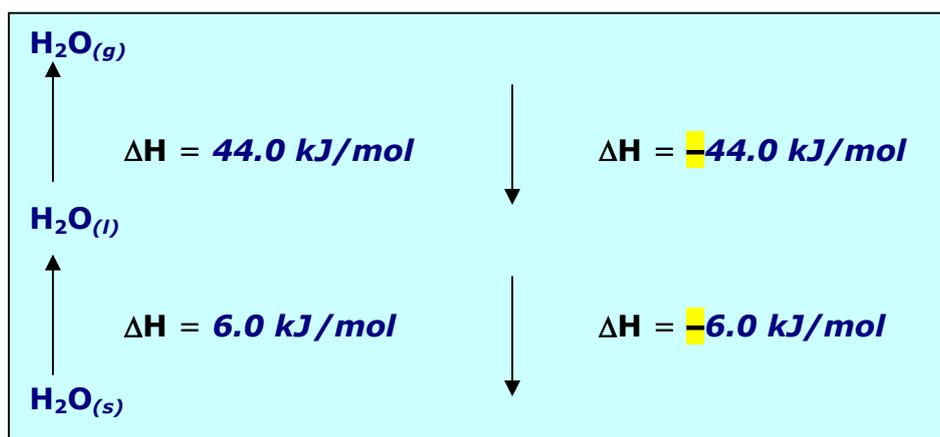


si ottiene il  $\Delta H$  per la sintesi di una mole di HCl.

Il  $\Delta H$  di una reazione è uguale in valore ma di segno opposto per la reazione inversa.



come indicato nei cambiamenti di stato dell'acqua:



Il  $\Delta H$  di una reazione è **indipendente** dal cammino percorso, cioè è uguale sia che avvenga in un unico passaggio sia in una serie di passaggi, (proprietà delle funzioni di stato).

Ad esempio è difficile misurare il  $\Delta H$  della reazione



Però conoscendo il  $\Delta H$  per i processi



Si può ricavare il bilancio termico in esame invertendo la seconda equazione, e sommando alla prima

$$\Delta H = - 393.5 + 283.0 = - 110.5 \text{ kJ}$$

Quanto descritto è un esempio della **legge di Hess**: il valore di  $\Delta H$  per una reazione è lo stesso sia che avvenga in un unico passaggio, sia in una serie di passaggi:

Se un processo è descritto attraverso una serie di equazioni

$$\text{Equazione di reazione} = \text{eq}(1) + \text{eq}(2) + \text{eq}(3) + \dots$$

Allora il  $\Delta H$  della reazione è la somma dell'entalpia  $\Delta H_i$  di ogni singolo passaggio

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 + \dots$$

Il **bilancio termico** globale (esotermico o endotermico) **di una reazione chimica** va ricercata nei processi che si verificano a livello molecolare durante la reazione, cioè:

- **rottura dei legami chimici** nelle molecole dei reagenti; e
- **formazione di nuovi legami chimici** tra gli atomi nei prodotti di reazione.

L'entalpia assume denominazioni diverse a seconda del processo a cui si riferisce.

### Entalpia di combustione:

è il  $\Delta H$  relativo all'ossidazione totale di un certo composto:



### Entalpia di legame

Definita come il  $\Delta H$  relativo alla rottura del legame in una molecola allo stato gassoso (usualmente una mole):



Notare che questi valori sono *positivi*: Si fornisce energia per rompere legami chimici !

**oppure** definita come energia che si libera a nella formazione del legame in una molecola (usualmente una mole):

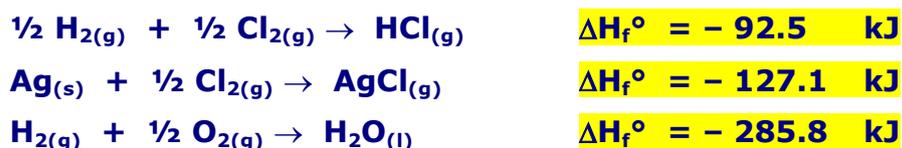


### Entalpia di fusione e di evaporazione

Il calore associato alla fusione di 1 mole di un solido e alla vaporizzazione di 1 mole di liquido. Sono stati indicati precedentemente gli esempi per l'acqua.

### Entalpia standard di formazione, $\Delta H_f^\circ$

L'entalpia standard di formazione di un composto  $\Delta H_f^\circ$  è **la variazione di entalpia per la formazione di una mole di composto a partire dai suoi elementi nello stato standard** (25°C e alla pressione di 1 atm, quindi  $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$  allo stato gassoso, metalli allo stato solido etc...)



Per convenzione si l'entalpia di formazione per un elemento nello stato standard è zero:  $\Delta H_f^\circ \text{O}_2(g) = 0$ ;  $\Delta H_f^\circ \text{Ag}(s) = 0$ ;  $\Delta H_f^\circ \text{H}_2(g) = 0$ , ecc.

I valori delle entalpie standard di formazione  $\Delta H_f^\circ$  sono riportati in **tabelle**. Usando questi valori si possono determinare le variazioni di entalpia associate alle varie reazioni con la seguente

$$\Delta H^\circ (\text{reazione}) = \Sigma \Delta H_f^\circ (\text{prodotti}) - \Sigma \Delta H_f^\circ (\text{reagenti})$$

Esempio 1, il  $\Delta H$  per la reazione:



Dalle tabelle si ricava:

$$\Delta H_f^\circ \text{HN}_3(l) = 264, \text{NO}(g) = 90.25, \text{H}_2\text{O}_2(l) = -187, \text{N}_2(g) = 0 \text{ kJ/mol}$$

NOTA: Il calcolo deve tener conto del segno di  $\Delta H_f^\circ$  e dei coefficienti stechiometrici !

$$\Delta H^\circ = [-187 + 4 \times 0] - [2 \times 264 + 2 \times 90.25] = -896.3 \text{ kJ/mol}$$

Il segno ottenuto per  $\Delta H$  indica che il processo a 25°C (stato standard) è esotermico. ( $\text{HN}_3$  è stato studiato quale carburante per razzi).

Esempio 2, il  $\Delta H$  per la reazione di combustione del saccarosio:



Dalle tabelle si ricava:

$$\Delta H_f^\circ \text{H}_2\text{O}(l) = -285.8, \text{CO}_2(g) = -393.5, \text{O}_2(g) = 0, \text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}(s) = -2222.3 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H^\circ = [11 \times (-285.8) + 12 \times (-393.5)] - [12 \times 0 + -2222] = -5645 \text{ kJ/mol}$$

**Qual'è la variazione di entalpia per la combustione di 5 g di saccarosio?**

$$\text{moli saccarosio} = 5 \text{ g} / 342.3 \text{ g/mol} = 1.46 \times 10^{-2} \text{ moli}$$

$$\Delta H^\circ (\text{per 5 g}) = 1.46 \times 10^{-2} \text{ moli} \times (-5645 \text{ kJ/mol}) = -82.4 \text{ kJ}$$

Esempio 3, il  $\Delta H$  per la reazione di combustione dell'etanolo:



Dalle tabelle si ricava:

$$\Delta H_f^\circ \text{H}_2\text{O}(l) = -285.8, \text{CO}_2(g) = -393.5, \text{O}_2(g) = 0, \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(l) = -277.0 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H^\circ = [3 \times (-285.8) + 2 \times (-393.5)] - [3 \times 0 + -277] = -1367.4 \text{ kJ/mol}$$

## Spontaneità di una reazione - Entropia

Un cubetto di ghiaccio a temperatura ambiente in un bicchier d'acqua si scioglie, un pezzo di ferro esposto all'aria si ossida, questi sono tipici esempi di processi spontanei. Però il valore di  $\Delta H$  non è sufficiente (non permette cioè) di definire la spontaneità di una reazione. Infatti una reazione **non** è sempre associata ad una diminuzione di energia.

Esiste un'altra tendenza: la natura tende a muoversi spontaneamente da uno stato ordinato a uno più disordinato. L'**entropia**,  $S$  è una funzione di stato che è associata al **disordine molecolare**. L'unità di misura dell'entropia è Joule/K

La **II<sup>a</sup> legge della termodinamica** afferma che i processi irreversibili (spontanei) sono accompagnati da un aumento di **entropia** dell'universo.

$$\Delta S_{\text{universo}} > 0$$
$$(\Delta S_{\text{ambiente}} + \Delta S_{\text{sistema}}) > 0 \quad \text{processo spontaneo}$$

e quindi trasformazioni (reazioni) spontanee tendono a verificarsi in direzione di entropia crescente.

Nei cambiamenti di stato lo stato gassoso ha un'entropia più alta di quella del liquido dal quale deriva e il liquido ha un'entropia più alta di quella del solido.

$$S_{(\text{gas})} > S_{(\text{liq})} > S_{(\text{solido})}$$

Infatti nel gas le molecole hanno gran libertà di movimento, mentre nel liquido la struttura è più disordinata di quella del solido cristallino.

**III<sup>a</sup> legge della termodinamica** dice che allo zero assoluto (0 K) un solido cristallino presenta entropia zero (ordine perfetto).

In base alla 3<sup>o</sup> legge l'entropia di una sostanza può essere calcolata in valore assoluto.

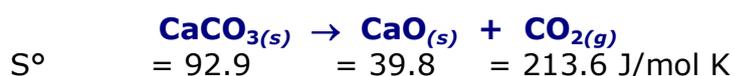
Si definisce così l'**entropia molare standard  $S^\circ$**  (espressa in J/mol K) di una mole di sostanza come l'entropia posseduta a 25°C e 1 atm. Questi dati sono riportati in tabelle assieme alle entalpie standard di formazione  $\Delta H_f^\circ$ , esempi:

$$S^\circ \text{CH}_4(\text{g}) = 186.2 \quad \text{J/mol K}$$
$$S^\circ \text{NH}_3(\text{g}) = 192.0 \quad \text{J/mol K}$$

Usando i valori dalle tabelle, si possono determinare le variazioni di entropia associate alle varie reazioni.

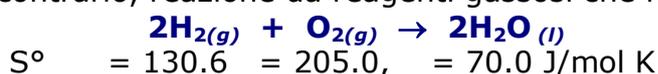
$$\Delta S^\circ (\text{reazione}) = \sum S^\circ (\text{prodotti}) - \sum S^\circ (\text{reagenti})$$

In generale una reazione associata ad un aumento di moli di gas comporta un aumento di entropia, ad esempio:



Da questi valori si può calcolare la variazione di entropia per la reazione  $\Delta S = [213.6 + 39.8] - [92.9] = \mathbf{+160.5} \text{ J/mol K}$

Al contrario, reazione da reagenti gassosi che formano un liquido



$$\Delta S = [2 \times 70.0] - [2 \times 130.6 + 205.0] = -326.2 \quad \text{J/mol K}$$

### Energia libera

Nel valutare la spontaneità delle reazioni l'uso della funzione entropia non è sempre facile, perché si deve considerare la variazione totale di entropia,  $\Delta S$  (del sistema e dell'ambiente).

Pertanto si è trovato utile introdurre una nuova funzione di stato **l'energia libera, G** che fa riferimento al solo sistema:

$$G = H - TS$$

**G = energia libera** (G, dal nome del chimico fisico Gibbs)

**H = entalpia** (H, da heat, calore)

**T = temperatura assoluta** (espressa in gradi Kelvin)

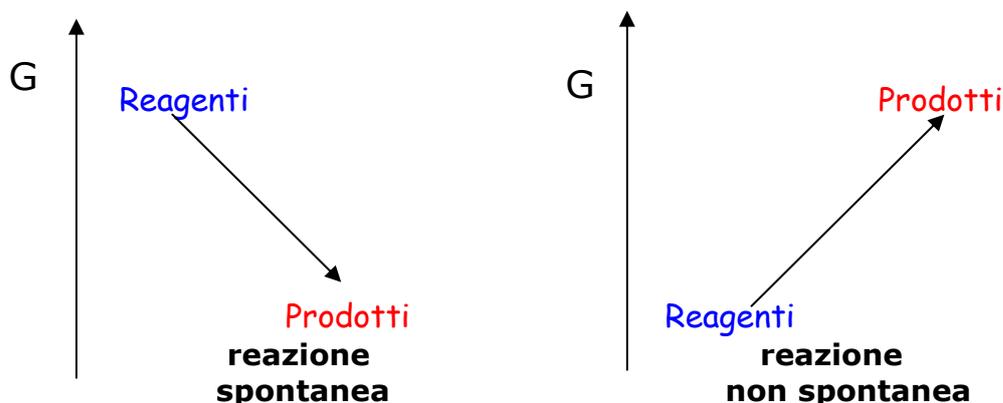
**S = entropia**

Dall'equazione che definisce l'energia libera, ne segue che **variazioni di energia libera** si calcolano con la relazione

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

In questa relazione **tutte le grandezze si riferiscono al sistema !**

**Ogni trasformazione spontanea**, a p e T costanti, è associata ad una **diminuzione dell'energia libera di Gibbs (G)** del sistema.



Quindi se  $\Delta G < 0$  la reazione è spontanea  
 $\Delta G = 0$  il sistema è all'equilibrio  
 $\Delta G > 0$  la reazione non avviene spontaneamente

**Il segno di  $\Delta G$  determina la spontaneità di una reazione !**

Una reazione che avviene con diminuzione di energia libera,  $\Delta G < 0$ , è detta **esoergonica**.

Una reazione che avviene con aumento di energia libera,  $\Delta G > 0$ , è detta **endoergonica**.

Dalla relazione sull'energia libera  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ , si può dedurre che: una reazione **esotermica** ( $\Delta H$  negativa), associata ad una **entropia positiva** ( $T\Delta S$  sarà negativo), è **sempre spontanea** poiché  $\Delta G$  sarà minore di zero.

Al contrario una reazione **endotermica** ( $\Delta H$  positiva), associata ad una **entropia negativa** ( $T\Delta S$  è positivo), non è **mai** spontanea a nessuna temperatura, poiché  $\Delta G > 0$ .

Per valutare la spontaneità delle reazioni è conveniente calcolare  $\Delta G$  utilizzando i valori di  $\Delta H_f^\circ$  e  $S^\circ$  riportati nelle tabelle

$$\Delta G^\circ = \Delta H_f^\circ - T\Delta S^\circ$$

La relazione indicata permette di calcolare **l'energia libera standard di formazione**  $\Delta G_f^\circ$ , che corrisponde alla variazione di energia libera per la formazione di una mole di composto a partire dai suoi elementi nello stato standard, a **25°C** e alla pressione di **1 atm** (stato standard).

$$\Delta G_f^\circ = \Delta H_f^\circ - T\Delta S^\circ$$

I valori di  $\Delta G_f^\circ$  per vari composti sono riportati in tabelle, accanto a quelli dell'entalpia standard di formazione  $\Delta H_f^\circ$  e dell'entropia molare standard  $S^\circ$ .

E' possibile quindi valutare la spontaneità di una reazione (a 25°C)

$$\Delta G^\circ (\text{reazione}) = \sum \Delta G_f^\circ (\text{prodotti}) - \sum \Delta G_f^\circ (\text{reagenti})$$

**esempi**



$\Delta G^\circ = +130.4$  kJ, e il processo non è spontaneo a 25 °C



$\Delta G^\circ = +55.7$  kJ, e il processo **non** è spontaneo a 25 °C

Infatti AgCl (vedi prodotto di solubilità, Kps) è un sale poco solubile !



e il processo è **spontaneo** in condizioni standard !



$\Delta G^\circ (\Delta H^\circ - T\Delta S^\circ) = (285.83 - 241.83) - [373.15 \text{ K} \times (188 - 84 - 69.95)]/1000 = 0$   
a 100 °C il processo è all'equilibrio.

**NOTA** : Spontaneo non è sinonimo di immediato! Spontaneo significa "capace di procedere nella direzione diretta".

Negli **organismi viventi** un ruolo importante nei processi di trasferimento di energia è svolto dalle molecole **ATP** (adenosina trifosfato).

La formazione (sintesi) di queste molecole ha un  $\Delta G = + 30$  kJ/mol (processo non spontaneo). Pertanto come si possono produrre molecole di ATP ?

Le reazioni non spontanee possono svolgersi accoppiandole con reazioni spontanee caratterizzate da variazioni di energia libera più negativa di  $-30$  kJ/mol (negli organismi viventi attraverso l'ossidazione di carboidrati).

Tale accoppiamento viene ampiamente sfruttato nei processi biologici.

## Relazione tra $\Delta G$ e costante di equilibrio K

La variazione di energia libera in condizioni diverse dalle condizioni standard si ricava con la relazione

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q$$

**NB.**  $\Delta G^\circ$  indica la variazione di energia libera standard, *ln* indica logaritmi naturali, e la quantità Q è il quoziente di reazione, definito dalla

$$Q = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

nella quale le concentrazioni o le pressioni (per i gas) sono quelle iniziali (**non** quelle all'equilibrio).

La relazione indicata permette di ricavare una semplice relazione tra l'energia libera e la costante di equilibrio. Infatti per  $\Delta G = 0$ ,  $Q = K$ , e si ricava

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K$$

Matematicamente si può valutare che per una semplice reazione  $A \leftrightarrow B$ , a 25 °C se  $\Delta G^\circ$  è < 0, la K è grande (>1) e, si ha conversione completa di A in B. Se  $\Delta G^\circ$  è > 0, la K è molto piccola e la reazione non avviene.

## Tabelle termodinamiche per alcune sostanze

|                                       | $\Delta H_f^\circ$ (kJ/mol) | $\Delta G_f^\circ$ (kJ/mol) | $S^\circ$ J/mol K |
|---------------------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-------------------|
| H <sub>2</sub> O(l)                   | -285.8                      | -237.1                      | 70.8              |
| H <sub>2</sub> O(g)                   | -241.8                      | -228.6                      | 188.8             |
| NH <sub>3</sub> (g)                   | -45.9                       | -16.4                       | 192.8             |
| CO <sub>2</sub> (g)                   | -393.5                      | -394.4                      | 117.6             |
| O <sub>2</sub> (g)                    | 0.                          | 0.                          | 205.2             |
| CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH(l) | -277.6                      | -174.8                      | 160.7             |
| CuCl <sub>2</sub> (s)                 | -220.1                      | -175.7                      | 108.1             |

ecc.....

**NOTA:** L'entalpia standard di formazione  $\Delta H_f^\circ$  e l'energia libera standard di formazione  $\Delta G_f^\circ$  per un elemento è zero (es O<sub>2</sub> in tabella)

## Cap.14

## Cinetica chimica

Scopo della **cinetica chimica** è quello di studiare l'influenza dei diversi fattori quali

- la concentrazione dei reagenti
- la temperatura
- i catalizzatori
- le radiazioni, ecc.

che influiscono sulla velocità di reazione, al fine di interpretare i meccanismi di reazione, cioè l'insieme dei processi elementari.

Alcune reazioni avvengono in un tempo dell'ordine di  $10^{-7}$  sec, come



mentre altre sono così lente che in pratica si considerano non avvengono, come la



Infatti, a T ambiente, metà molecole si combinano dopo  $10^{10}$  anni !

Per la combustione dell'etanolo



dai valori di  $\Delta G^\circ_f$  dei componenti si ricava  $\Delta G^\circ = \text{circa. } -1300 \text{ kJ}$   
ma a 298 K la reazione non avviene spontaneamente !

Si dice che è termodinamicamente **favorita** ma cineticamente **inerte**.

**La termodinamica** ci permette di valutare **la spontaneità di una reazione**, ma **non** le condizioni per farla avvenire

In una generica reazione, man mano che i prodotti vengono formati, questi reagiscono a ridare i reagenti. Pertanto all'**inizio della reazione**, la velocità con la quale la reazione procede può essere indicata dalla

$$V_{\text{Reaz netta}} = V_{\text{Proc diretto}} - V_{\text{Proc inverso}}$$

E all'equilibrio la velocità netta è nulla,  $V_{\text{Proc diretto}} = V_{\text{Proc inverso}}$

La **velocità di una reazione v** è normalmente definita come la diminuzione nel tempo **della concentrazione** di A (o B), oppure come l'aumento **della concentrazione** dei prodotti C (o D) **nell'unità di tempo**.

Per una generica reazione:  $a \text{A} + b \text{B} \leftrightarrow c \text{C} + d \text{D}$

la velocità di reazione è definita da una di queste relazioni:

$$v = -\frac{1}{a} \frac{d[\text{A}]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[\text{B}]}{dt} = +\frac{1}{c} \frac{d[\text{C}]}{dt} = +\frac{1}{d} \frac{d[\text{D}]}{dt}$$

Se si controlla la variazione di concentrazione di un reagente, la variazione sarà negativa ( $-d[\text{A}]/dt$ ), se si controlla quella di un prodotto, sarà positiva ( $+d[\text{C}]/dt$ ); ma la velocità che misuriamo deve essere sempre positiva.

Nella reazione di formazione dell'ammoniaca:



La velocità della reazione è quindi definita come:

$$V = - \frac{\Delta[N_2]}{\Delta t} = - \frac{\Delta[H_2]}{3 \Delta t} = + \frac{\Delta[NH_3]}{2\Delta t} \quad \frac{\text{mol/L}}{\text{sec}}$$

In questo modo la velocità è indipendente dalla specie che stiamo considerando. L'unità di misura della  $v$  è definita come  $\frac{\text{mol/L}}{\text{sec}}$ , cioè **concentrazione/secondo**

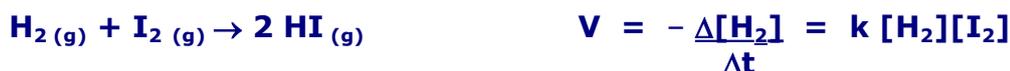
La velocità di reazione dipende dalle concentrazioni dei reagenti secondo la:

$$V = k [A]^m [B]^n$$

Nella quale: **m** rappresenta l'**ordine della reazione** rispetto ad A  
**n** rappresenta l'**ordine della reazione** rispetto ad B  
**(m+n)** rappresenta l'**ordine totale della reazione**.  
**k** è detta **costante di velocità** o **velocità specifica di reazione**.

Per  $m=1$  la reazione è detta di **ordine 1**,  $m=2$ , di **ordine 2**, ecc.

Gli ordini di reazione possono essere dedotti **solo sperimentalmente** (in taluni casi possono essere anche zero,  $m=0$ ) e **non** coincidono necessariamente con i coefficienti stechiometrici della reazione  $a$  e  $b$ .



ma per la reazione:



Le due **reazioni**, apparentemente analoghe, che coinvolgono  $H_2$  e gli alogeni  $I_2$  (o  $Br_2$ ), presentano una espressione della velocità di reazione differente, e quindi procedono con un **meccanismo diverso**.

E' utile conoscere come le concentrazioni variano nel tempo.

### Reazioni del I° ordine nelle quali $v = k[A]$

Sono reazioni del 1° ordine le reazioni di decadimento radioattivo

Per queste reazioni la velocità di reazione è proporzionale alla concentrazione di A

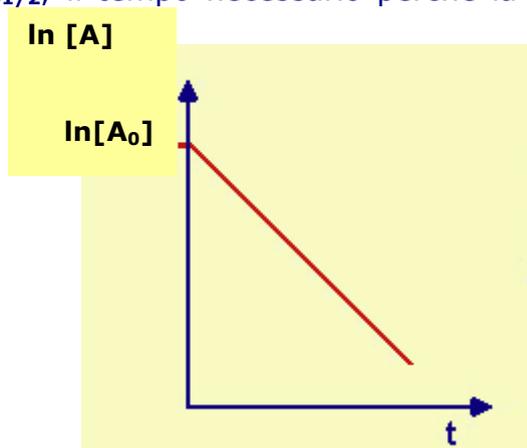
$$V = - \frac{\Delta[A]}{\Delta t} = k [A]$$

e con semplici passaggi matematici si ottiene:  $\ln \frac{[A]}{[A_0]} = -k t$

(**ln** indica logaritmi naturali)

Grafico **ln [A]** contro **t** per una reazione del I° ordine.

Nella valutazione della velocità si usa spesso indicare il **tempo di dimezzamento**  $t_{1/2}$ , il tempo necessario perché la concentrazione iniziale di un reagente sia ridotta della metà.



Per una reazione del 1° ordine:

$$T_{1/2} = 0.693 / k$$

Un esempio di applicazione è quello relativo alla datazione dei reperti archeologici con la misura della variazione del  $^{14}\text{C}$  ( $t_{1/2} = 5730$  anni).

### Reazioni del II° ordine nelle quali $v = k[A]^2$

Ad esempio decomposizione dell'acetaldeide: 1)  $\text{CH}_3\text{CHO (g)} \rightarrow \text{CH}_4\text{(g)} + \text{CO (g)}$

$$v = -\frac{\Delta[A]}{\Delta t} = k[A]^2$$

Con semplici passaggi matematici si ottiene :

$$\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A_0]} = k t$$

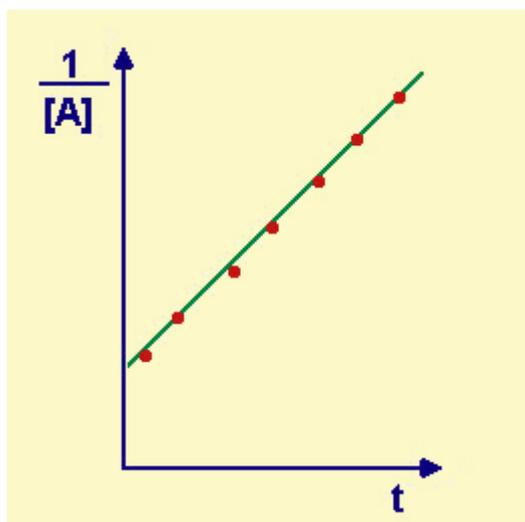


Grafico  $1/[A]$  contro  $t$  per una reazione del II° ordine. I puntini rossi rappresentano coppie di misure di concentrazione a tempi diversi di reazione.

Se i punti sperimentali stanno ragionevolmente sulla retta, allora la reazione è del II° ordine rispetto ad A.

Per la reazione del II° ordine,

$$t_{1/2} = 1 / k [A_0]$$

ad indicare che il tempo di dimezzamento  $t_{1/2}$  **dipende** dalla concentrazione iniziale di A.

### Reazioni di ordine 0, nelle quali $v = k[A]^0$

Se  $m=0$ ,  $[A]^0 = 1$ , e la  $v$  della reazione **non** dipende dalla concentrazione di A. La reazione procede con la medesima velocità qualsiasi sia la concentrazione di A.

## Meccanismi di reazione

L'equazione bilanciata di una reazione indica le sostanze reagenti all'inizio e al termine del processo, ma non dice nulla sulla maniera in cui il processo si svolge.

Nella redox,



è altamente improbabile che 16 ioni ossonio (protoni), 2 ioni  $\text{MnO}_4^-$  e 5 molecole  $\text{H}_2\text{O}_2$  collidano **simultaneamente** a far avvenire la reazione.

Per ottenere una **descrizione chimica completa** di come le molecole reagiscono, in un processo è necessario determinare il **meccanismo di reazione**, che descrive la successione particolareggiata della scissione e formazione dei legami e il mutamento di posizione relativa degli atomi nel corso della reazione.

Ogni reazione è costituita da uno o più **stadi** tra loro concatenati. Ogni stadio (o processo elementare) è classificato in base alla **molecolarità** o numero di molecole coinvolte.

Esempi:

| stadio         | reazione   |
|----------------|--|
| monomolecolare | $\text{A} \rightarrow \text{C} + \text{D}$   |
| bimolecolare   | $\text{A} + \text{A} \rightarrow \text{C} + \text{D}$<br>$\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{C} + \text{D}$ |
| trimolecolare  | $\text{A} + \text{B} + \text{C} \rightarrow \text{D} + \text{E}$   |

Molecolarità superiori a 3 sono altamente improbabili, dato che già un urto triplo (che esige l'incontro contemporaneo di 3 specie diverse) risulta molto improbabile.

La **molecolarità non è un dato sperimentale** (come è invece l'ordine di reazione), ma un **concetto teorico** mediante il quale viene proposto uno stadio del meccanismo di reazione.

La somma dei vari stadi fornisce l'equazione chimica complessiva.

Spesso uno stadio è molto più lento degli altri e **lo stadio lento è quello che determina la velocità**.

Se è noto il meccanismo per una reazione a molti stadi, è possibile ricavare la corrispondente espressione della velocità di reazione. La reazione



avviene con un meccanismo a due stadi a bassa temperatura:



**lento**  
**veloce**



$\text{NO}_3$  che viene formato nel 1° stadio e consumato nel 2°, rappresenta un **intermedio di reazione**.

Poiché il primo stadio è lento, esso rappresenta lo stadio che determina la velocità e questa viene espressa da:

$$v = k [\text{NO}_2]^2$$

Se la reazione avvenisse in un unico stadio come scritta, l'espressione della velocità sarebbe:

$$v = k [\text{CO}][\text{NO}_2]$$

Per semplici reazioni si è potuto metter in evidenza che **la costante di velocità  $k$  dipende** da:

- **frequenza delle collisioni**, cioè dal numero delle collisioni nell'unità di tempo
- **fattore sterico**, le molecole devono collidere secondo certe orientazioni.  
Solo alcune collisioni sono efficaci. E' un termine significativo nel caso di grosse molecole organiche o biologiche.
- **energia di attivazione**, energia soglia affinché la reazione avvenga.

### Energia di attivazione

Arrhenius propose una equazione che lega la **costante di velocità  $k$**  della reazione con la temperatura, che è valida per molti processi in fase gassosa o in soluzione.

$$k = A \exp (-E_a / RT)$$

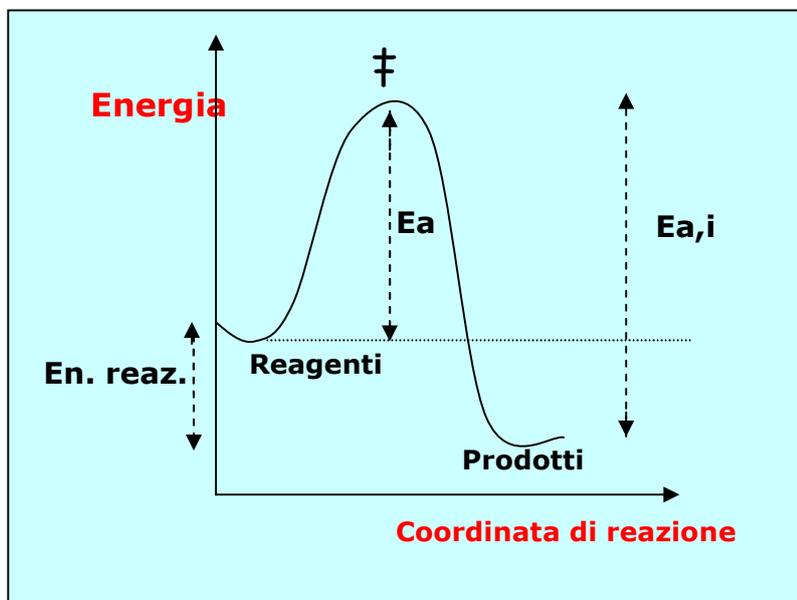
ovvero

$$\ln k = \ln A - E_a / RT$$

in cui:

**$k$**  rappresenta la costante specifica di velocità ( $\ln$  =logaritmi naturali);  **$A$**  una costante specifica della reazione;  **$E_a$**  l'energia di attivazione;  **$R$**  la costante universale dei gas;  **$T$**  la temperatura assoluta

Arrhenius ipotizzò che portassero alla reazione solo gli urti fra le molecole aventi una energia superiore o uguale a  **$E_a$  (energia di attivazione)**.



Schema di profilo di una reazione **esotermica**.

La specie che si forma al massimo di energia del profilo è detto complesso attivato  $\ddagger$ .

Ad esempio nella reazione  
 $F + H_2 \rightarrow HF + H$

il complesso attivato sarà qualcosa come  
 $(F\cdots H\cdots H)^\ddagger$

L'ascissa è indicata come "**coordinata di reazione**", e indica come si modifica il sistema al procedere della reazione (posizione dei nuclei interagenti).

Il complesso attivato è lo stesso, sia per la reazione diretta, sia per la reazione inversa; cambia invece l'energia di attivazione poiché cambia la situazione di

partenza: nel caso della reazione diretta (**reagenti** → **prodotti**) l'energia di attivazione corrisponde a  $\Delta E_a$ ; nel caso della reazione inversa, **prodotti** → **reagenti** l'energia di attivazione corrisponde a  $\Delta E_a, i$ .

## Catalizzatore

E' una sostanza che aumenta la velocità della reazione senza subire essa stessa alcun cambiamento e che si ritrova invariata alla fine della reazione.

Un **catalizzatore eterogeneo** si trova in una fase diversa da quella della miscela di reazione.

Ad esempio la reazione



Che procede a velocità trascurabile, avviene velocemente in presenza di Pt metallico. Il metallo, attraverso un processo di **adsorbimento**, lega  $\text{O}_2$  alla superficie e favorisce la rottura del legame nella molecola.

Un altro esempio familiare è la **marmitta catalitica** delle automobili, in cui una miscela di Pt e Rh metallico catalizzano

- l'ossidazione del CO a  $\text{CO}_2$ ,
- la combustione di residui di benzina, in  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ ,
- la conversione di ossidi di azoto  $\text{NO}_x$  in  $\text{N}_2$ .

Un **catalizzatore omogeneo** è quello presente nella stessa fase della miscela di reazione.

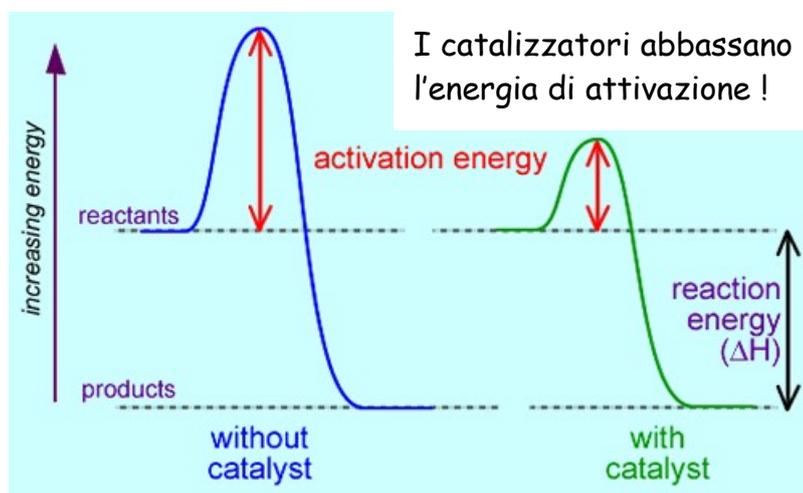
Ad esempio l'aggiunta di ioni  $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$  ad una soluzione di  $\text{H}_2\text{O}_2$  (acqua ossigenata, perossido di idrogeno) decompone quest'ultima in pochi minuti.



ciò che si osserva è lo sviluppo di bolle di ossigeno molecolare e gli ioni  $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$  non vengono consumati nella reazione.

In che modo i **catalizzatori** aumentano la velocità di reazione ?

Essi forniscono nuove vie **abbassando l'energia di attivazione**, provocano cioè un nuovo meccanismo di reazione più rapido rispetto a quello seguito in sua assenza.



**NB.** L'aggiunta di un catalizzatore **non** ha effetto alcuno sull'equilibrio (la costante di equilibrio **non** varia). Ciò che aumenta è solo la velocità alla quale l'equilibrio viene conseguito.

### **Enzimi**

In tutti i sistemi biologici le reazioni sono favorite da catalizzatori proteici chiamati **enzimi**. Un determinato enzima catalizza soltanto poche reazioni (spesso una sola): ad esempio,

**Le transferasi** catalizzano il trasferimento di un gruppo tra due substrati.

**I citocromi** che agiscono come donatori di elettroni, ecc.