

Reagenti \rightleftharpoons Prodotti

In che misura una data reazione chimica si approssimerà al completamento?

- Le basi del concetto di equilibrio sono da ricercarsi nella **TERMODINAMICA**.
- Con quale velocità raggiungerà l'equilibrio? Occorre una analisi **CINETICA**.

LA TERMODINAMICA

La termodinamica si occupa delle **trasformazioni energetiche** considerando le **proprietà macroscopiche** (P , V , T) di un **sistema** chimico-fisico; è indipendente quindi da qualsiasi ipotesi sulla natura delle particelle che costituiscono la materia.

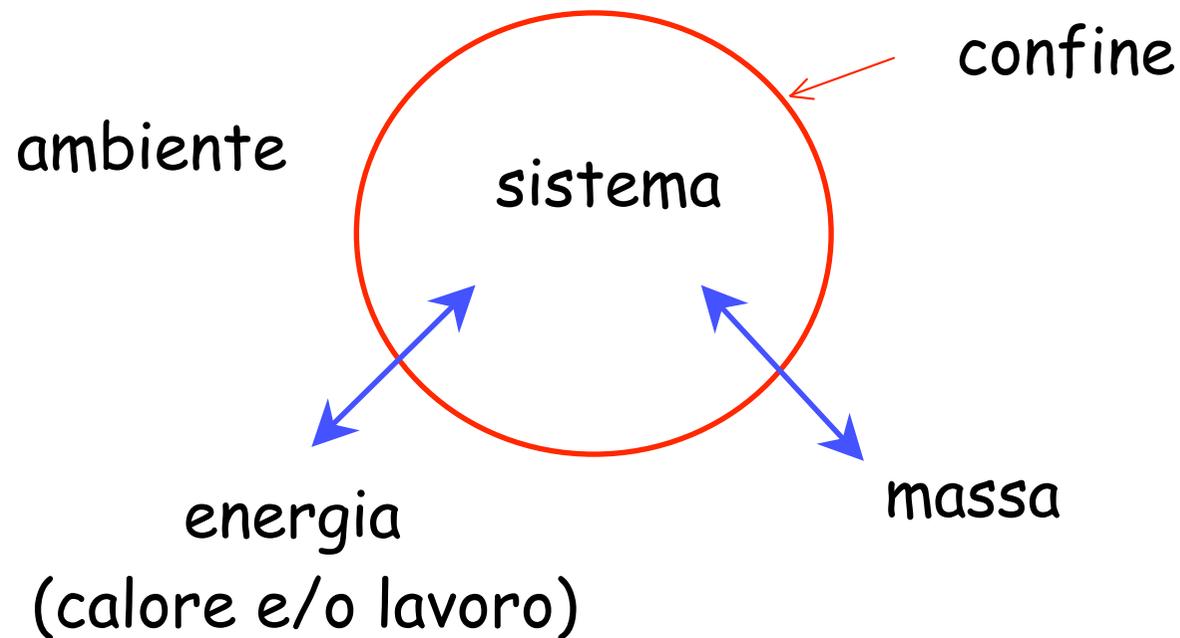
Un sistema rappresenta quella parte di universo che vogliamo studiare (la provetta in cui avviene una reazione chimica, una singola cellula batterica...); possiede quindi dei confini definiti.

Sistema isolato: non scambia né energia né materia con l'ambiente.

Sistema chiuso: avvengono scambi di energia con l'ambiente

Sistema aperto: avvengono scambi di energia e materia con l'ambiente

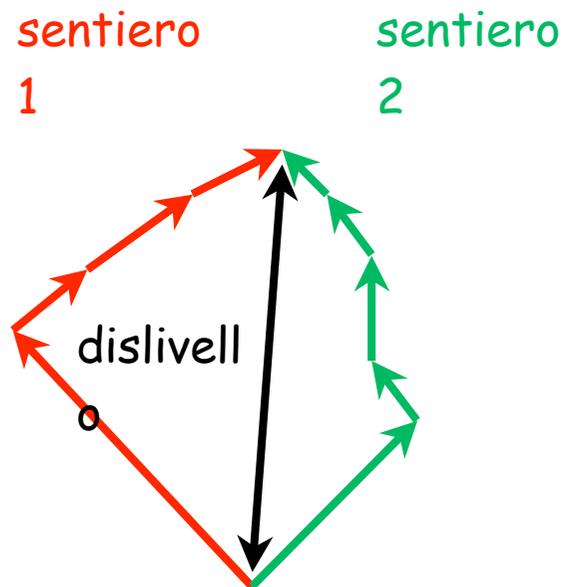
- sistema **isolato**: non scambia né energia né materia con l'ambiente
- sistema **chiuso**: avvengono scambi di energia con l'ambiente
- sistema **aperto**: avvengono scambi di energia e materia con l'ambiente



Lo stato di un sistema è definito dalle sue proprietà

- **proprietà intensive** - indipendenti dalle dimensioni del sistema: P , T , d
- **proprietà estensive** - dipendenti dalle dimensioni del sistema: V , massa

Le proprietà di un sistema, sia intensive che estensive, prendono il nome di **funzioni di stato**. Lo stato di un sistema è determinato dai loro valori, che sono correlate fra loro da **equazioni di stato** (es. equazione generale di stato dei gas ideali)



Le funzioni di stato dipendono esclusivamente dallo stato del sistema e sono indipendenti dal "cammino" attraverso il quale tale stato è stato raggiunto.

Lo stato termodinamico di un sistema è definito stabilendo le quantità di tutte le sostanze presenti e assegnando un valore a due qualunque delle tre variabili P , V , T .

L'ENERGIA INTERNA

L'energia interna di un sistema è una **funzione di stato**; comprende tutte le forme di energia (E cinetica , vibrazionale e rotazionale delle particelle costituenti, energia potenziale immagazzinata nei legami chimici...) che possono essere scambiate attraverso processi fisici semplici (non nucleari) o reazioni chimiche.

Sarebbe complicato quantificare *in termini assoluti* l'energia interna di un sistema, ma è relativamente facile quantificare la *variazione* di energia interna (ΔE) che si verifica quando un sistema passa da uno stato all'altro:

$$\Delta E = E_f - E_i$$

in cui E_f è l'energia interna dello stato finale e E_i quella dello stato iniziale.

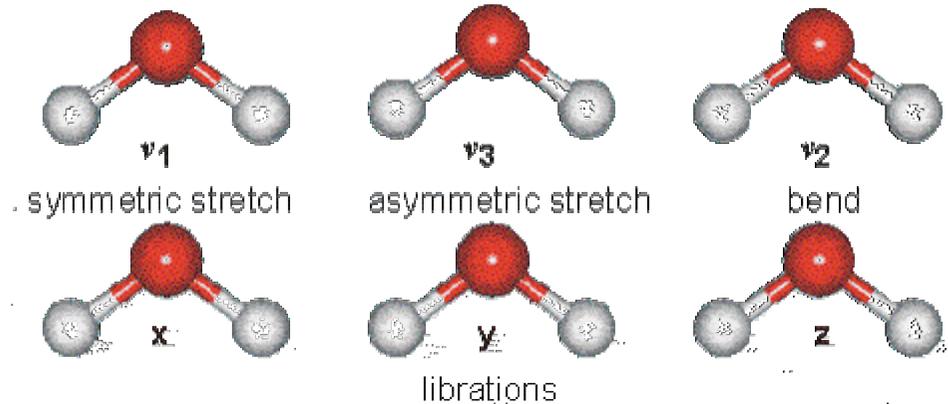
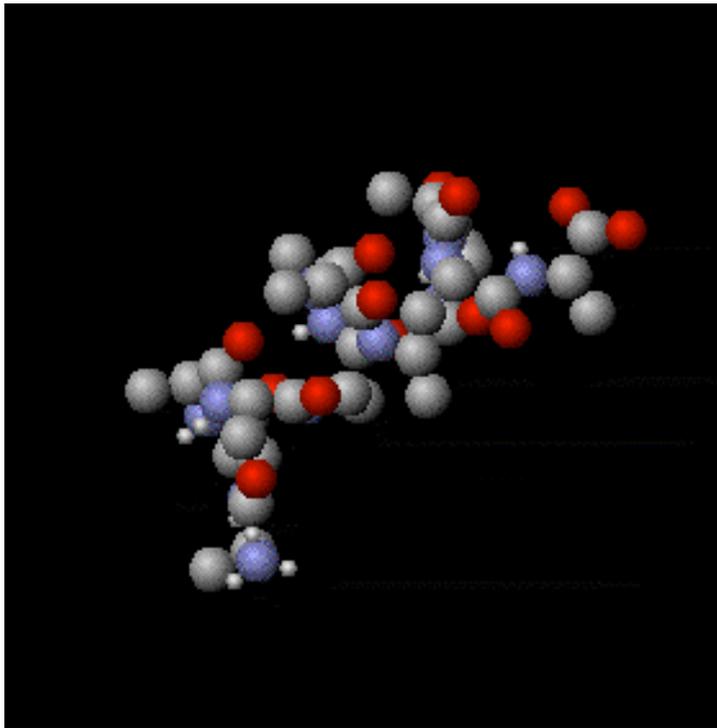
L'energia interna E di un sistema è la somma delle energie potenziale e cinetica degli atomi, molecole o ioni del sistema.

L'energia potenziale è l'energia associata alle forze attrattive e repulsive fra tutti i nuclei ed elettroni del sistema ed include l'energia associata ai legami nelle molecole, alle forze tra gli ioni ed alle forze tra le molecole nello stato liquido e solido.

L'energia cinetica è associata al moto degli atomi, ioni e molecole

L'energia cinetica è l'energia associata al moto di atomi, ioni e molecole

- moti traslazionali: spostamento di una intera molecola.
- moti vibrazionali: movimento periodico di atomi all'interno di una molecola
- moti rotazionali: rotazione di una molecola attorno ad un asse o attorno a legami



La prima legge della termodinamica: conservazione dell'energia

sistema = CO_2 dentro la busta a chiusura ermetica

ambiente = tutto il resto (busta ermetica, tavolo, libro, etc.)



CO_2 solida

CO_2 gassosa

La sublimazione della CO_2 richiede **calore**, assorbito dall'ambiente, e contemporaneamente il sistema compie **lavoro** sull'ambiente spostando una parte dell'atmosfera e sollevando un libro.

Un bilancio energetico del sistema deve includere il calore acquisito dal sistema e il lavoro speso dal sistema.

In un sistema chiuso vi sono due modi per variare l'energia interna: compiendo **lavoro** su di esso (o facendo in modo che esso compia lavoro sull'ambiente), oppure fornendo **calore** (o sottraendo calore). Lavoro e calore sono due **forme di energia** indistinguibili da parte del sistema.

$$\Delta E = E_f - E_i = q + w$$

Per convenzione, i segni relativi ai flussi di energia dal sistema all'ambiente e viceversa sono:

+w = lavoro compiuto sul sistema

-w = lavoro compiuto dal sistema

+q = calore fornito al sistema

-q = calore ceduto dal sistema

$$\Delta E = E_f - E_i = q + w$$

La variazione di Energia interna di un sistema chiuso è data dalla somma algebrica del calore scambiato tra sistema e ambiente e del lavoro fatto o compiuto sul sistema.

Questa espressione può essere considerata una formulazione matematica del **primo principio**.

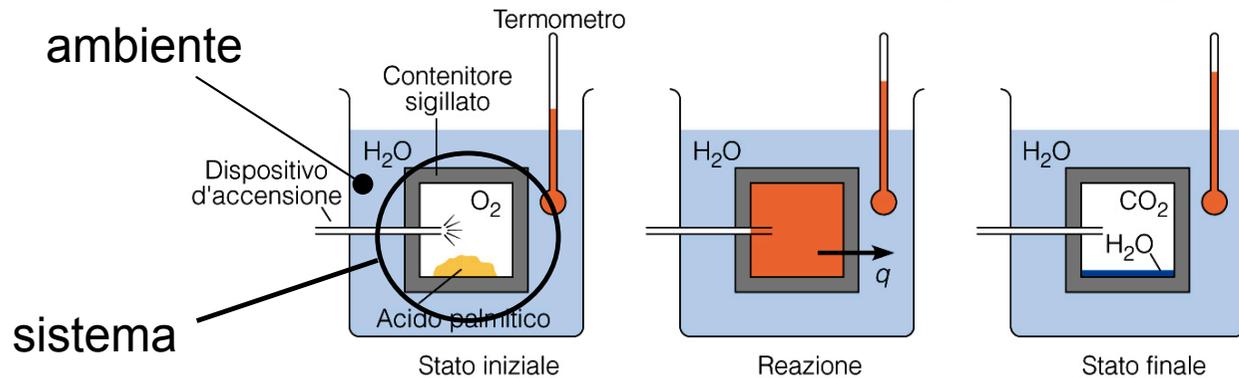
Un'enunciazione più generale del I Principio è la seguente:

"In un sistema isolato l'energia interna è costante."

1° Principio o legge della conservazione dell'energia:

L'energia interna di un sistema chiuso può variare solo attraverso scambi di calore o lavoro con l'ambiente.

$$\Delta E = q - L$$

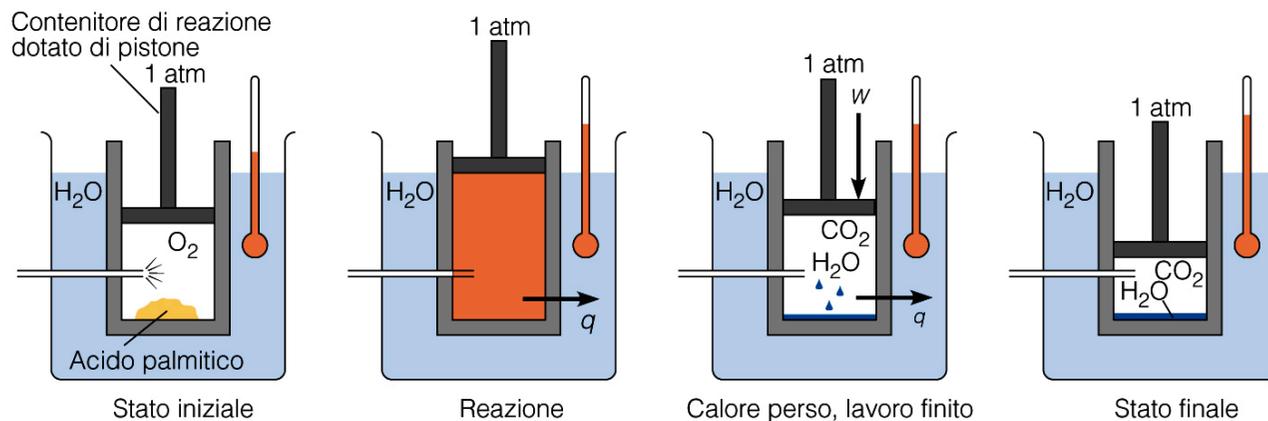


(a) Reazione a volume costante

$V = \text{cost.}$

$$\Delta E = q$$

La reazione rilascia E (q)



(b) Reazione a pressione costante

$P = \text{cost.}$

$$\Delta E = q - P\Delta V$$

La reazione rilascia calore e lavoro.

L'entalpia H

La maggior parte dei processi chimici negli organismi viventi avviene a **pressione costante**. È conveniente, quindi, disporre di una definizione specifica del trasferimento di calore in queste condizioni.

Il **contenuto termico** di una **sostanza a pressione costante** è detta **entalpia H**. In una trasformazione chimica la variazione di entalpia:

$$\Delta H = H_{\text{FINALE}} - H_{\text{INIZIALE}}$$

Nei processi chimici e fisici viene misurata una variazione di entalpia ΔH e ad essa vengono applicate le stesse condizioni di segno utilizzate per ΔE .

- **valori negativi di ΔH e ΔE** indicano un trasferimento di energia dal sistema all'ambiente.
- **valori positivi di ΔH e ΔE** indicano un trasferimento di energia dall'ambiente al sistema

Le variazioni di energia interna ΔE e di entalpia ΔH sono messe in relazione matematica dalla relazione generale (a pressione costante):

$$\Delta E = \Delta H + w$$

Ovvero la differenza fra ΔE e ΔH è pari alla quantità di energia trasferita come lavoro dal o su il sistema.

Il lavoro ($w = -P\Delta V$) può essere piccolo ($\Delta V \approx 0$) $\Delta E \approx \Delta H$ oppure grande e ΔE e ΔH differiscono significativamente.

Es.

$H_2O (s) \rightarrow H_2O (l)$ la ΔV è piccola e quindi w è piccolo

$CO_2 (s) \rightarrow CO_2 (g)$

$H_2O (l) \rightarrow H_2O (g)$ la ΔV è grande e quindi w non è trascurabile

L'energia interna E di un sistema comprende tutte le forme di energia (cinetica, traslazionale, vibrazionale e rotazionale delle particelle, energia potenziale immagazzinata nei legami chimici...) che possono essere scambiate con processi fisici semplici (non nucleari) o reazioni chimiche.

Prima legge della termodinamica

- L'energia non può essere creata nè distrutta
- l'energia totale dell'universo è costante
- l'energia può, tuttavia, essere convertita da una forma all'altra o trasferita da un sistema all'ambiente e vice versa.

$$\Delta E = q + w$$

-Il lavoro P-V è il lavoro associato ad una variazione di volume ΔV compiuto contro una pressione esterna P

$$w = -P\Delta V$$

- Convenzione dei segni di q e w

- A pressione costante la prima legge della termodinamica correla fra loro la ΔE , ΔH e w

$$\Delta E = \Delta H + w$$

Quando una reazione avviene con *liberazione di calore*, si dice **esotermica** e la variazione di entalpia è *negativa*; quando una reazione avviene con assorbimento di calore, si dice **endotermica** e la variazione di entalpia è positiva.

ΔH negativo \rightarrow reazione esotermica \rightarrow si libera calore

ΔH positivo \rightarrow reazione endotermica \rightarrow si assorbe calore

Nel caso di una reazione chimica, l'entalpia si definisce:

entalpia (molare) di reazione.

È possibile stabilire un criterio di spontaneità per un processo chimico o fisico?

A

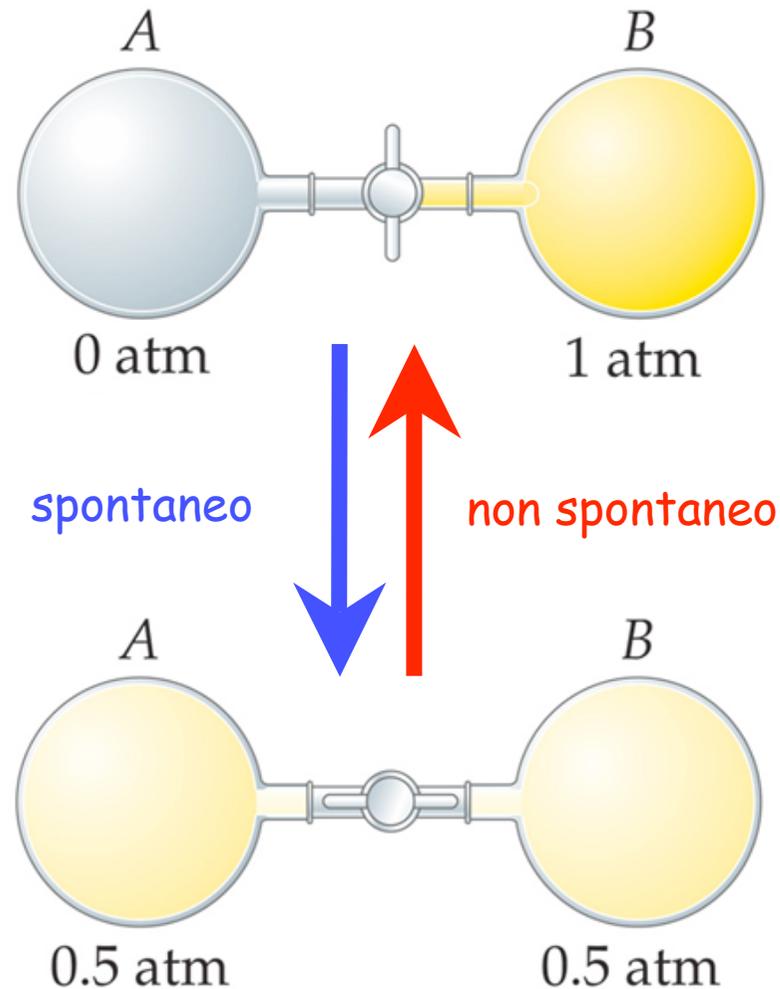
B

Non succederà mai, senza un contributo dall'esterno, che il corpo più caldo in B si riscaldi ulteriormente e che l'acqua si raffreddi.

Alcune immagini sono state prese e modificate da "Chimica" di Kotz, Treichel & Weaver, Edises 2007, III edizione

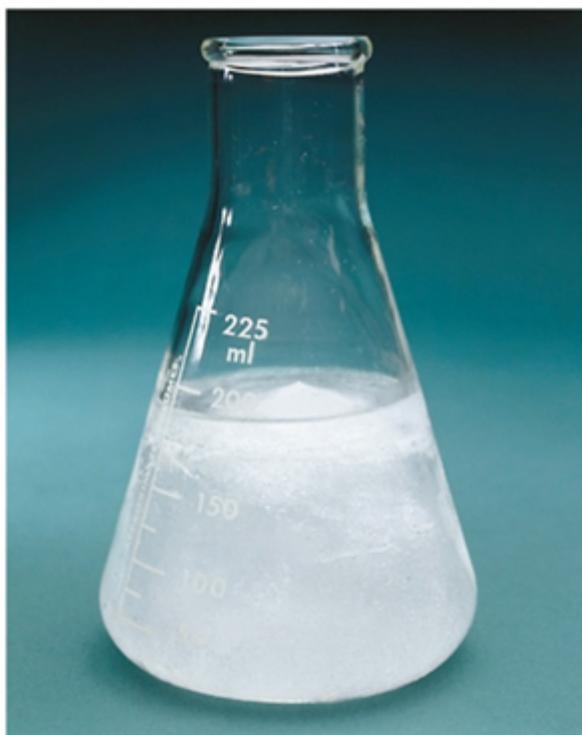
Processi spontanei

- Sono spontanei quei processi che hanno luogo senza alcun intervento esterno
- Il gas nel recipiente B effonderà spontaneamente nel recipiente A



Processi spontanei

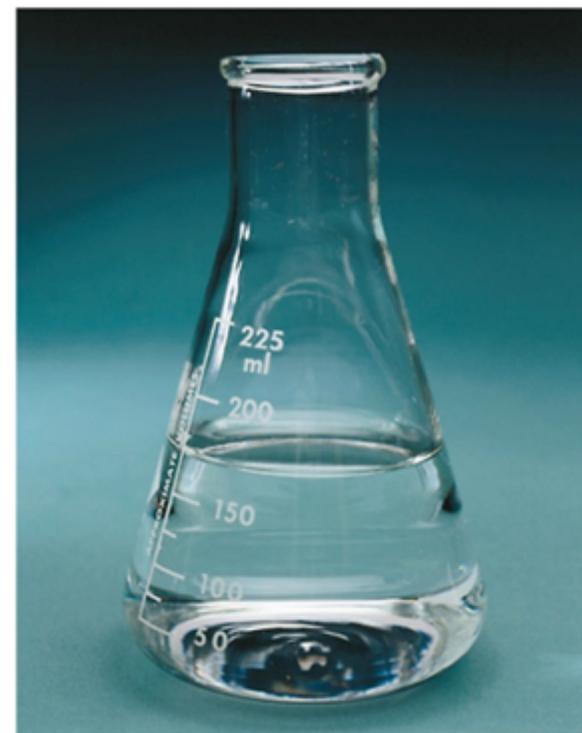
- processi che sono spontanei ad una temperatura possono essere non spontanei ad un'altra temperatura
- sopra a 0°C è spontaneo che il ghiaccio si sciogla
- sotto a 0°C il processo inverso è spontaneo



spontaneo per $T > 0^{\circ}\text{C}$

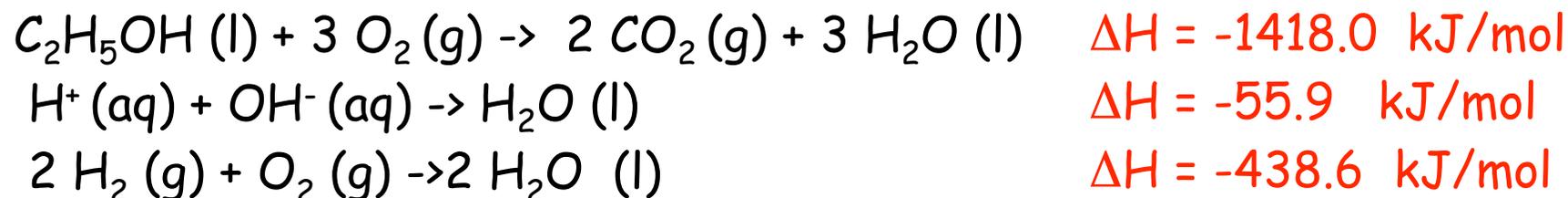


spontaneo per $T < 0^{\circ}\text{C}$



Calore e spontaneità

Molte reazioni chimiche procedono spontaneamente dai reagenti ai prodotti e vanno sostanzialmente a completezza quando si raggiunge l'equilibrio

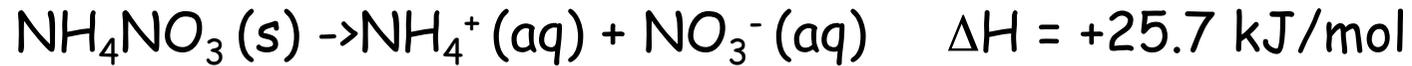


Queste reazioni, come molte altre, hanno una caratteristica comune: sono **esotermiche**.

Sembrerebbe ovvio, quindi, che l'emissione di calore è il **criterio** che determina se una reazione o un processo sono spontanei.

Vi sono molti processi fisici in cui avvengono cambiamenti spontanei, ma che sono endotermici o senza variazioni energetiche.

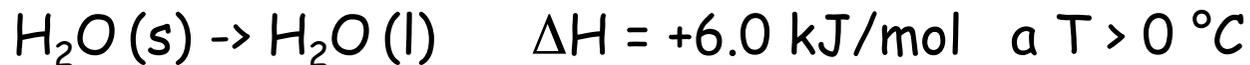
- La dissoluzione di NH_4NO_3 in acqua è spontanea ma è endotermica



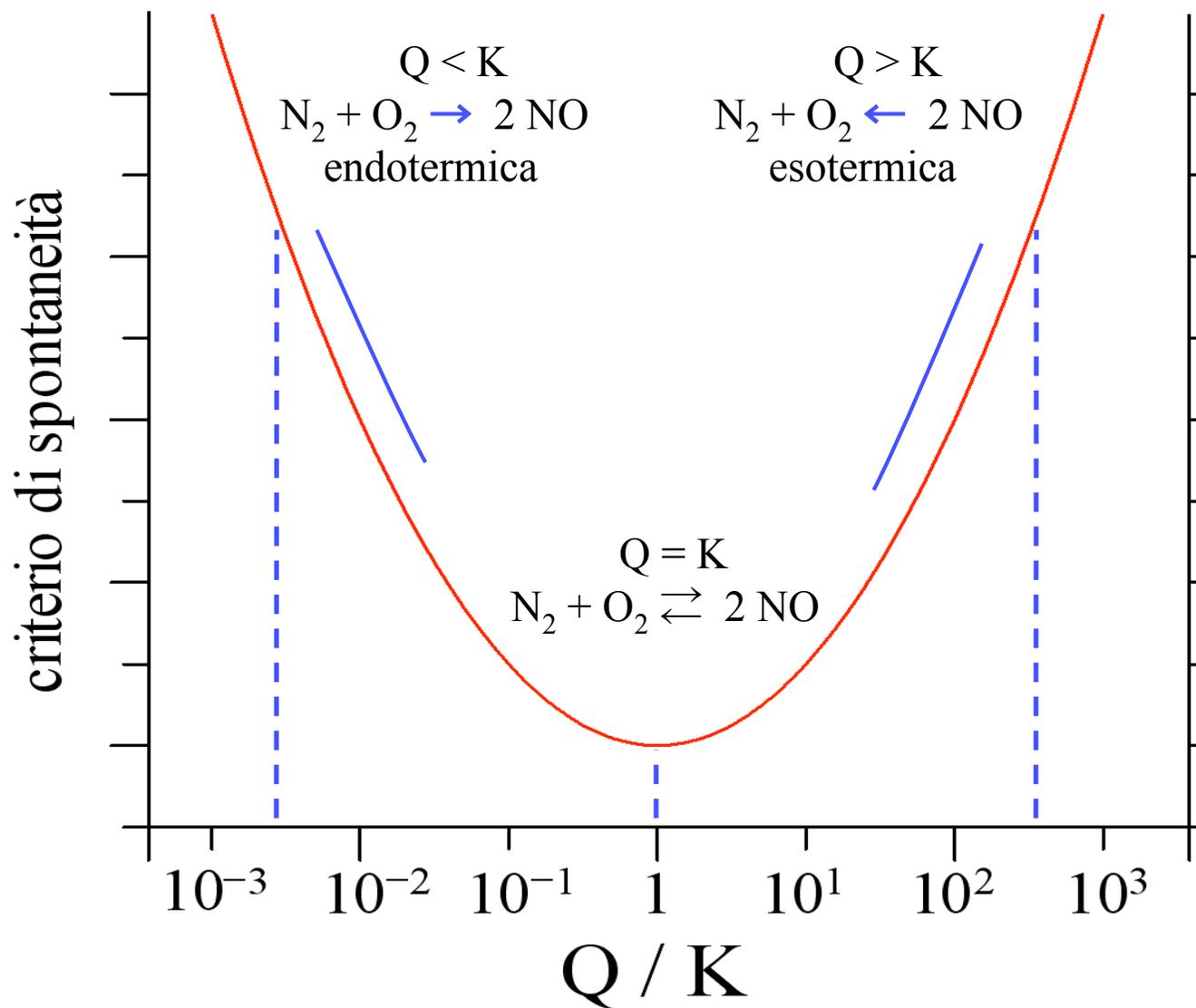
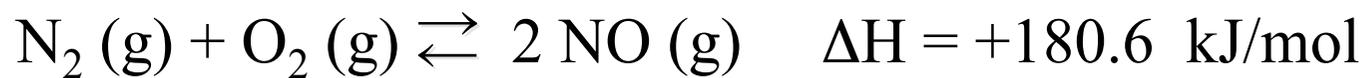
- L'espansione di un gas nel vuoto è un processo isotermico



- cambiamenti di fase



- trasferimento di calore: un oggetto freddo in un ambiente caldo si riscalderà fino a raggiungere, in un processo endotermico spontaneo, la temperatura ambientale.



L'ENTROPIA E LA DIREZIONE DEI PROCESSI

Il I Principio non è in grado di dare risposte a domande sulla **direzione dei processi**.

non tutti i processi spontanei sono esotermici

La sola variazione di entalpia non è sufficiente per predire la spontaneità di una reazione.

IL II PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA

L'entropia di un sistema isolato (Universo) tende ad aumentare sino ad un valore massimo.

I sistemi tendono spontaneamente al disordine.

Il grado di disordine di un sistema è misurato da una funzione di stato denominata **entropia (S)**.

L'entropia S

Termine coniato da R. Clausius (dal greco $\epsilon\nu$, "dentro", e da $\tau\rho\omicron\pi\eta$ "cambiamento").

L'irreversibilità del calore:

- il calore passa in maniera naturale dal **caldo** al **freddo**, mai dal freddo al caldo.
- l'**attrito** converte il movimento meccanico in **calore**, ma in natura non esiste un processo comparabile per trasformare il calore in movimento meccanico" .

Clausius individuò in queste classi di fenomeni spontanei due tipi di cambiamento:

- cambiamento di temperatura (energia termica che passa dal caldo al freddo)
- cambiamento di energia (energia meccanica che si trasforma in energia termica)

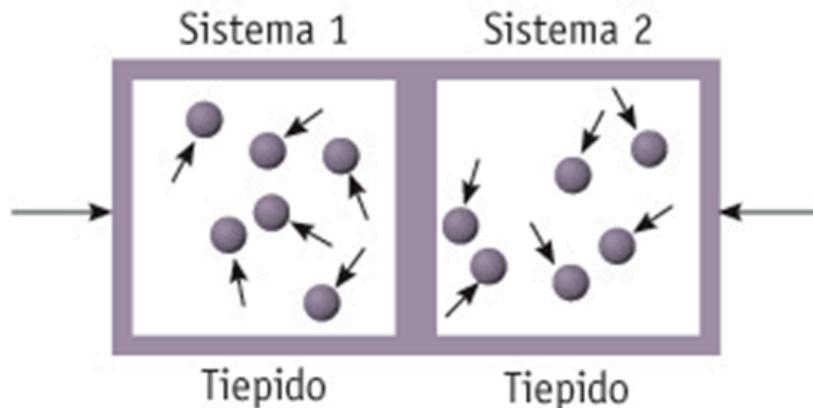
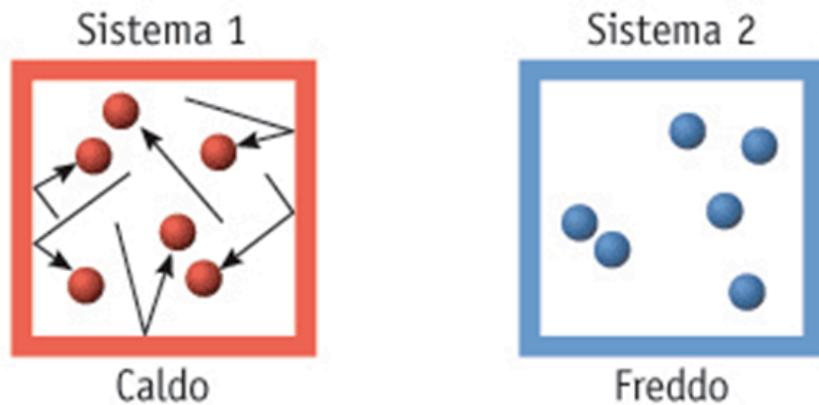
Suppose che questi due tipi di cambiamento dovessero essere cioè due aspetti di uno stesso fenomeno: **variazioni di entropia**. Le trasformazioni naturali che avvengono spontaneamente in natura dovevano **produrre un aumento dell'entropia**.

La variazione di entropia subita da un sistema in seguito ad una trasformazione è :

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

Scambio termico tra due corpi inizialmente a diversa temperatura.

Consideriamo due corpi, inizialmente alle temperature T_1 (alta) e T_2 (bassa). Messi in contatto termico, ciò che avviene in natura è che **il corpo caldo cede calore al corpo freddo**: per la conservazione dell'energia **il calore Q ceduto dal corpo caldo dovrà essere uguale al calore acquistato dal corpo freddo**.



$$\Delta S = \Delta S_2 + \Delta S_1 = \frac{Q}{T_2} - \frac{Q}{T_1} > 0$$

Considerazioni di questo tipo portarono Clausius ad unificare le varie forme del secondo principio della termodinamica in un unico enunciato: **"la variazione nell'entropia complessiva dell'universo è sempre maggiore di zero"**.

Dispersione di energia e materia

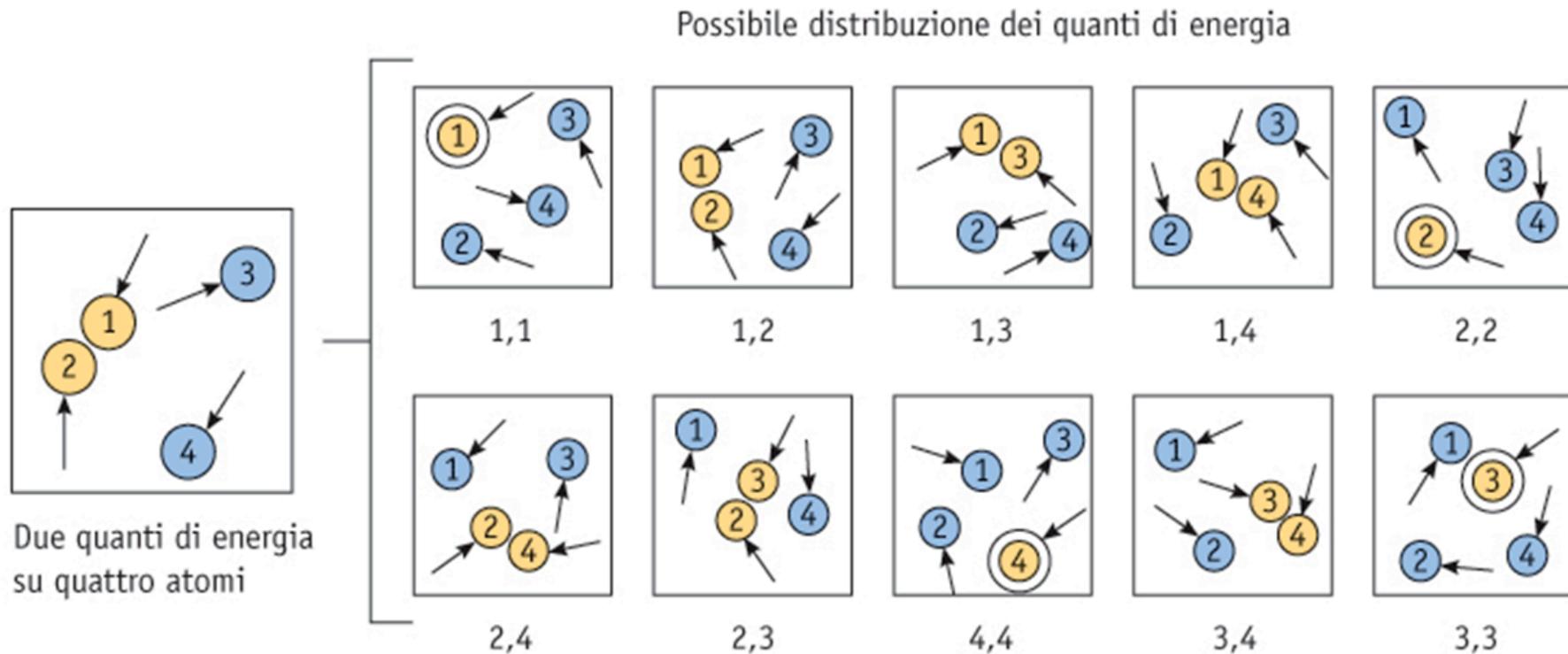
Un modo migliore per prevedere se un processo è spontaneo è considerare la funzione termodinamica chiamata **entropia**, S

Il concetto di entropia nasce dall'idea che una trasformazione spontanea porta ad una dispersione di energia. Molte volte in questo processo è coinvolta anche una dispersione di materia e ciò può contribuire alla dispersione di energia in alcuni sistemi.

- l'entropia può essere vista come una funzione che descrive il **numero di arrangiamenti possibili** dell'energia e della materia che sono disponibili
- **la natura procede spontaneamente verso gli stati che hanno maggior probabilità di esistenza**
- queste osservazioni sono le basi della termodinamica statistica

Si può ricorrere ad una spiegazione statistica per dimostrare come l'energia viene dispersa in un sistema. Affinchè questo approccio sia accurato è necessario che il sistema includa un gran numero di particelle.

Un caso semplice: la distribuzione di 2 quanti di energia su 4 atomi



Sono possibili 10 modi differenti per distribuire i 2 quanti di energia sui 4 atomi. È più probabile che l'energia si distribuisca su più particelle anzichè di rimanere concentrata in unica posizione.

L'equazione dell'entropia di Boltzmann

Ludwig Boltzmann sviluppò l'idea di considerare la distribuzione dell'energia nei vari livelli energetici come un modo per calcolare l'entropia

$$S = k \cdot \log w$$

$k = 1.3807 \cdot 10^{-16}$ J/mol costante di Boltzmann

w = il numero dei differenti modi in cui l'energia può essere distribuita nei livelli energetici disponibili



Zentralfriedhof, Vienna

Alcuni valori di entropia assoluta standard molare a 298 K

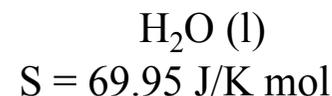
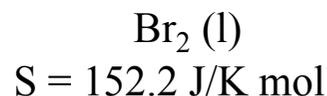
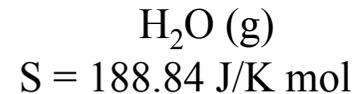
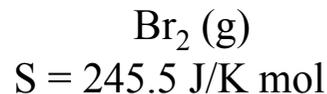
elemento	entropia (J/K mol)	composto	entropia (J/K mol)
C (diamante)	2.377	CH ₄ (g)	186.3
C (grafite)	5.6	C ₂ H ₆ (g)	229.2
C (vapore)	158.1	C ₃ H ₈ (g)	270.3
Ca (s)	41.59	CH ₃ OH (l)	127.2
Ar (g)	154.9	CO (g)	197.7
H ₂ (g)	130.7	CO ₂ (g)	213.7
O ₂ (g)	205.1	H ₂ O (g)	188.84
N ₂ (g)	191.6	H ₂ O (l)	69.95
F ₂ (g)	202.8	HCl (g)	186.2
Cl ₂ (g)	223.1	NaCl (s)	72.11
Br ₂ (l)	152.2	MgO (s)	26.85
I ₂ (s)	116.1	CaCO ₃ (s)	91.7

fonte: tabelle NIST (<http://webbook.nist.gov>)

Interessanti ed utili generalizzazioni

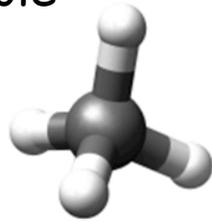
1) Confrontando sostanze simili: $S_{\text{GAS}} \gg S_{\text{LIQUIDO}} \gg S_{\text{SOLIDO}}$

Nei **solidi** le particelle occupano posizioni quasi esattamente fisse attorno ai nodi del reticolo cristallino. Quando un **solido si scioglie**, le sue particelle sono più libere di assumere posizioni differenti e ciò produce un aumento del grado di disordine. Quando un **liquido evapora**, le costrizioni dovute alle forze tra le particelle spariscono quasi completamente e si ha un ulteriore aumento di entropia. **(III legge della termodinamica: a 0 K in un cristallo perfetto non vi è nessun grado di disordine, i.e. $S = 0$).**

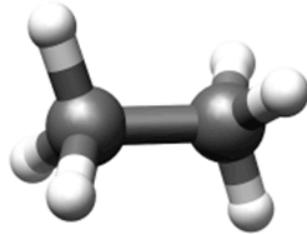


Interessanti ed utili generalizzazioni

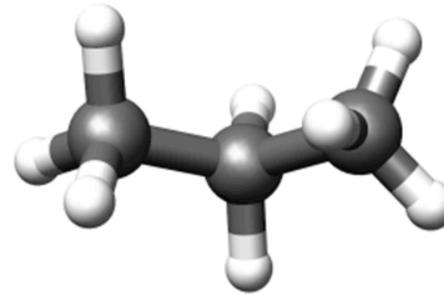
2) In generale, molecole più grandi hanno entropie maggiori di molecole più piccole



CH_4 (g)
 $S = 186.3 \text{ J/K mol}$



C_2H_6 (g)
 $S = 229.3 \text{ J/K mol}$



C_3H_8 (g)
 $S = 270.3 \text{ J/K mol}$

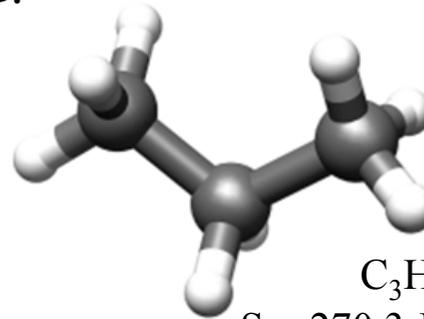
e molecole con struttura più complessa hanno entropie più grandi di molecole con struttura più semplice.



Ar (g)
 $S = 154.9 \text{ J/K mol}$



CO_2 (g)
 $S = 213.7 \text{ J/K mol}$



C_3H_8 (g)
 $S = 270.3 \text{ J/K mol}$

Molecole più complesse hanno più possibilità di ruotare, piegarsi e vibrare nello spazio. Ciò determina un maggior numero di stati energetici su cui l'energia può essere distribuita.

Interessanti ed utili generalizzazioni

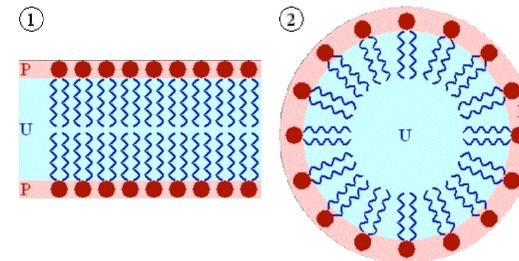
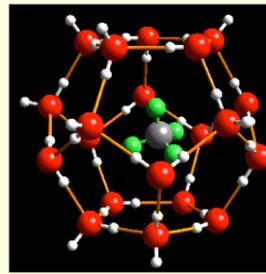
3) Per una certa sostanza, l'entropia aumenta all'aumentare della temperatura (cfr. III legge della termodinamica). I passaggi di stato sono accompagnati da grandi variazioni di entropia.

Ogni volta che si fanno considerazioni termodinamiche che coinvolgono l'entropia è necessario tener conto non solo del sistema, ma anche di quello che accade nell'ambiente.

Per un processo reversibile: $\Delta S_{\text{tot}} = \Delta S_{\text{sis}} + \Delta S_{\text{amb}} = 0$

Per un processo irreversibile: $\Delta S_{\text{tot}} = \Delta S_{\text{sis}} + \Delta S_{\text{amb}} > 0$

- Effetto idrofobico ed ordinamento delle molecole d'acqua



- $4\text{Fe} + 3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{Fe}_2\text{O}_3$ ($\Delta S_{\text{sist}} < 0$; $\Delta S_{\text{amb}} \gg 0$)

Vi sono 2 tendenze naturali nei processi spontanei: la tendenza verso un stato ad energia minore e la tendenza verso uno stato più disordinato

benzene
(C_6H_6)

toluene
($C_6H_5CH_3$)

un
risultato
impossibile

soluzione

L'ENERGIA LIBERA

Valutare la spontaneità di una reazione attraverso l'esame della variazione di entropia che subiscono sistema ed ambiente nel corso di una trasformazione, può risultare poco pratico. L'ideale sarebbe poter focalizzare l'attenzione su una qualche proprietà esclusiva del sistema, in grado di informarci sulla direzione di un processo spontaneo. Questa opportunità esiste ed è possibile definendo una nuova funzione di stato, detta **energia libera di Gibbs (G)**

$$G = H - TS$$

da cui si giunge alla relazione fondamentale, per una trasformazione finita, a T costante:

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

Il criterio di spontaneità di una reazione

L'energia libera rappresenta il massimo di energia disponibile per compiere lavoro.

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

quando $\Delta G > 0$ il processo è **non spontaneo**

quando $\Delta G = 0$ il processo è all'equilibrio

quando $\Delta G < 0$ il processo è **spontaneo**

Energia libera e costante di equilibrio

Reagenti \rightleftharpoons Prodotti

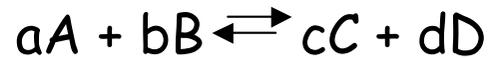
(25°C, 1 atm, 1M)
Condizioni standard

$$\Delta G_0^{\text{reaz}} = G_0^{\text{prod}} - G_0^{\text{reag}}$$

$$\Delta G^{\text{reaz}} = G^{\text{prod}} - G^{\text{reag}}$$

Per un prodotto o reagente x:

$$G^x = G_0^x + RT \ln [X]$$



$$aG^X = aG_0^A + aRT \ln [A]$$

$$bG^X = bG_0^B + bRT \ln [B]$$

$$cG^X = cG_0^C + cRT \ln [C]$$

$$dG^X = dG_0^D + dRT \ln [D]$$

$$\Delta G^{\text{reaz}} = \Delta G_0^{\text{reaz}} + RT \ln [C]^c [D]^d / [A]^a [B]^b$$

All'equilibrio $\Delta G^{\text{reaz}} = 0 \rightarrow -\Delta G_0^{\text{reaz}} = RT \ln [C]^c [D]^d / [A]^a [B]^b$

Essendo all'equilibrio il rapporto delle concentrazioni è la K_{eq}

$$-\Delta G_0^{\text{reaz}} = RT \ln K_{eq} \quad (K_{eq} = e^{-\Delta G/RT})$$

IL II PRINCIPIO E L'ENERGIA LIBERA: un processo termodinamicamente favorito, in un sistema a T e P costanti, tende a procedere nella direzione che minimizzi l'energia libera.

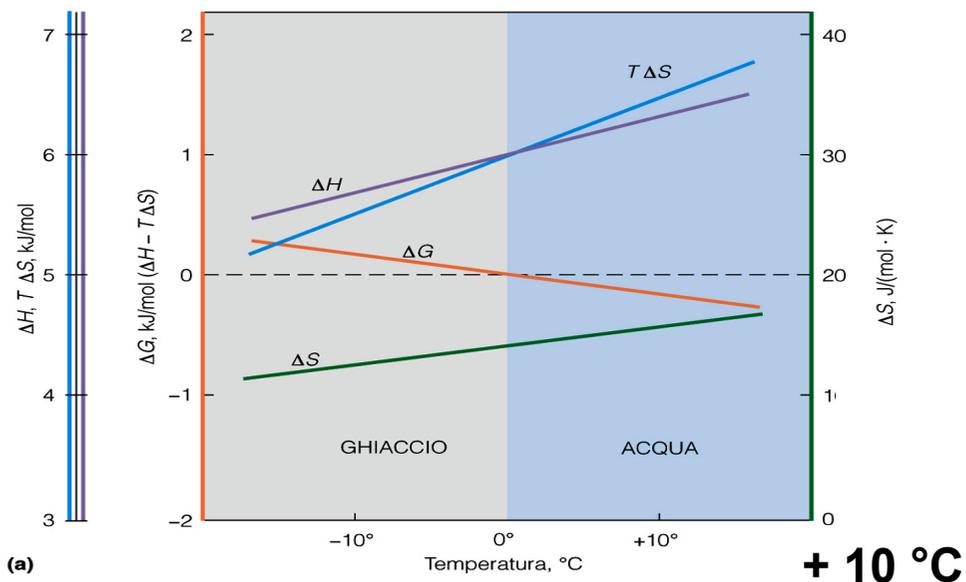
Se il ΔG è...	Il processo è...
Negativo	Termodinamicamente favorito
Zero	Reversibile (equilibrio)
Positivo	Termodinamicamente sfavorito

Reazioni diverse possono essere spontanee per diversi motivi.
 Criterio di spontaneità: $\Delta G < 0$ (in generale le reazioni sono favorite quando $\Delta H < 0$ o $\Delta S > 0$)

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

fattore entalpico	fattore entropico	constatazione	energia libera	reazione
$\Delta H > 0$	$T\Delta S > 0$	$\Delta H < T\Delta S$	$\Delta G < 0$	spontanea
$\Delta H > 0$	$T\Delta S > 0$	$\Delta H > T\Delta S$	$\Delta G > 0$	non spontanea
$\Delta H < 0$	$T\Delta S < 0$	$\Delta H > T\Delta S$	$\Delta G < 0$	spontanea
$\Delta H < 0$	$T\Delta S < 0$	$\Delta H < T\Delta S$	$\Delta G > 0$	non spontanea

RELAZIONI TRA ENTALPIA ED ENTROPIA NELLA TRANSIZIONE GHIACCIO-ACQUA.

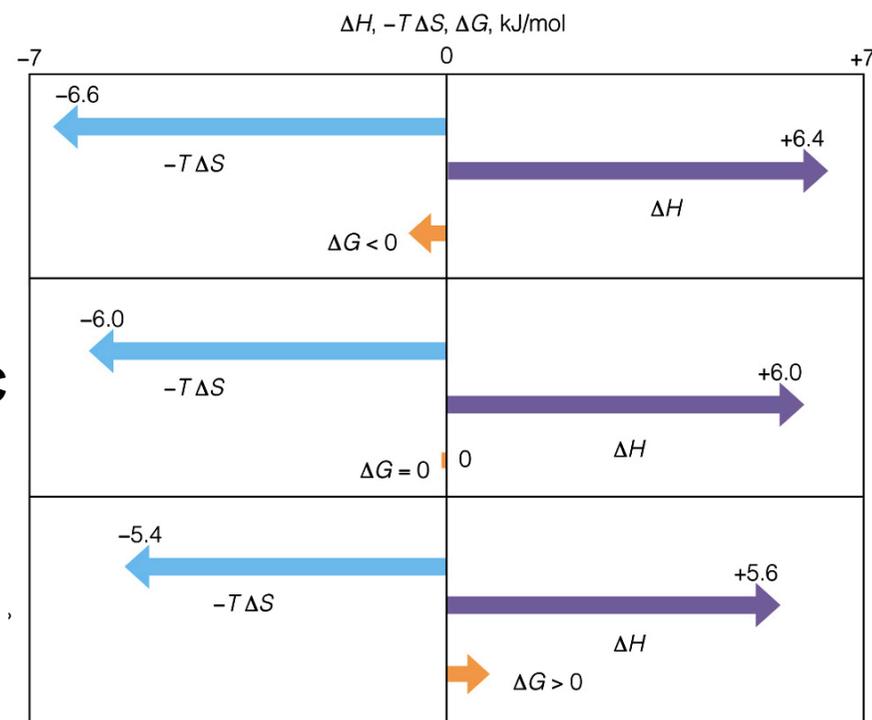


Al punto di fusione di ogni sostanza i contributi entalpici ed entropici al ΔG si bilanciano ed il $\Delta G = 0$

+ 10 °C

0 °C

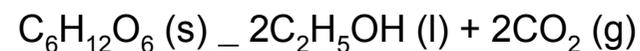
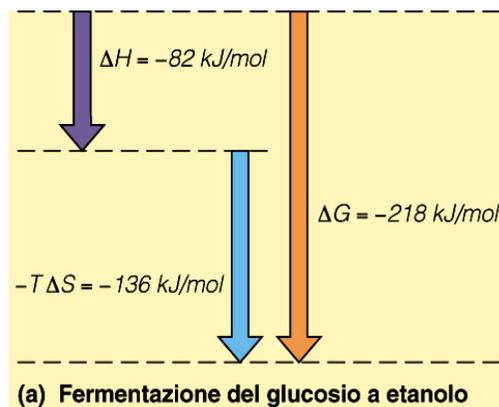
- 10 °C



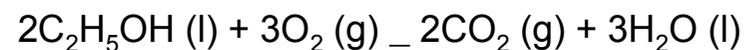
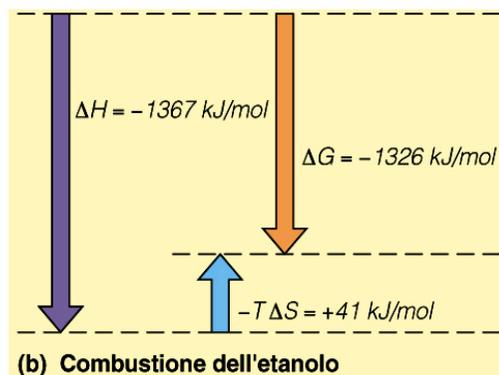
(b)

Per ogni trasformazione chimica e fisica è la competizione tra il termine entalpico e quello entropico a determinare la direzione favorita

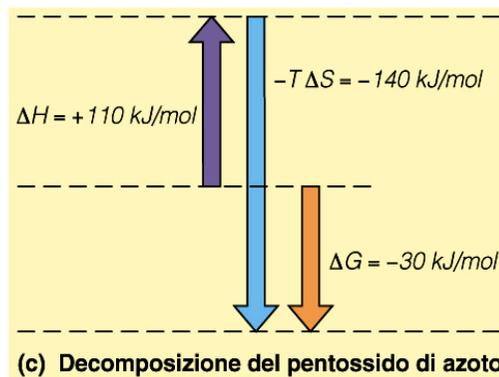
Sempre $\Delta G < 0$,
ma...



Sia il ΔH che il ΔS
favoriscono la reazione



La reazione è trascinata
dall'entalpia



La reazione è trascinata
dall'entropia.

E' assorbito calore ma è favorita
dall' aumento di entropia per la
formazione di prodotti gassosi.

... DUE PUNTI IMPORTANTI:

- ✓ Il fatto che una trasformazione sia favorita o meno non ha nulla a che vedere con la sua **velocità**. Una reazione può avere un $\Delta G \ll 0$ eppure procedere a velocità molto bassa.



La velocità delle reazioni chimiche è studiata dalla cinetica chimica.

- ✓ L'entropia di un sistema aperto **può diminuire**.

(organismi viventi)