

Cenni di Termodinamica e di Cinetica

La **TERMODINAMICA** è la scienza che si occupa di tutti i possibili trasferimenti di energia che interessano la materia.

La **TERMOCHIMICA** è il ramo della termodinamica che si occupa degli scambi di energia durante una trasformazione (reazione) chimica.

REAZIONI CHIMICHE

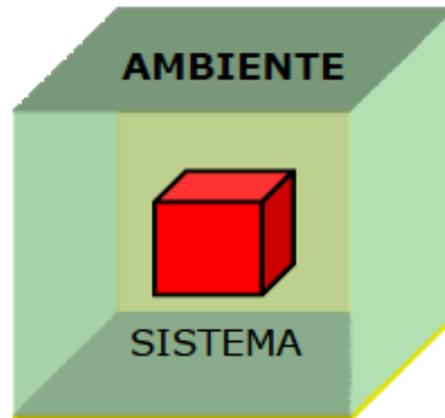
Una reazione chimica è una trasformazione di sostanze dette reagenti in altre sostanze dette prodotti

REAGENTI → PRODOTTI

La **TERMODINAMICA** è la scienza che si occupa di tutti i possibili trasferimenti di energia che interessano la materia.

La **TERMOCHIMICA** è il ramo della termodinamica che si occupa degli scambi di energia durante una trasformazione (reazione) chimica.

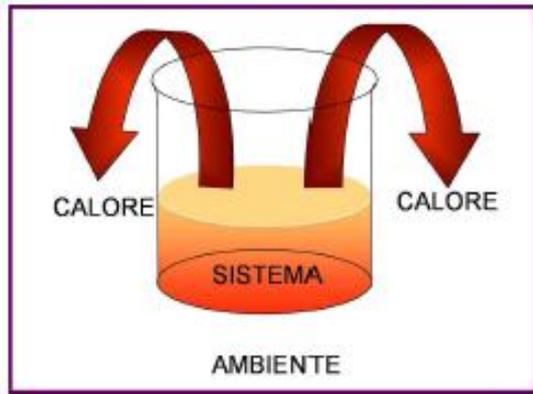
Con il termine **sistema** si intende l'oggetto di indagine



Tutto ciò che circonda il sistema costituisce l'**ambiente**.

SISTEMA + AMBIENTE = UNIVERSO

Le trasformazioni energetiche sono spesso accompagnate da scambi di calore tra sistema e ambiente



Le reazioni che avvengono con rilascio di calore all'ambiente sono dette

REAZIONI ESOTERMICHE

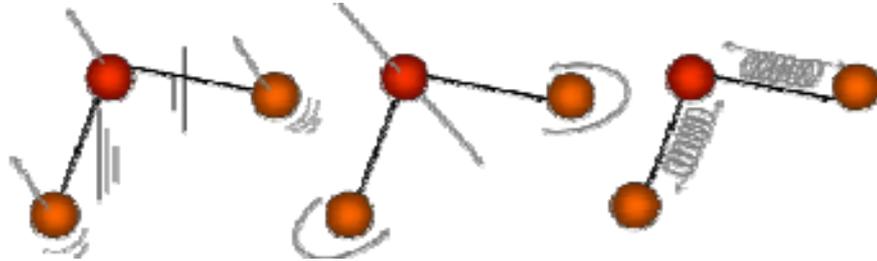


Le reazioni che avvengono con assorbimento di calore dall'ambiente sono dette

REAZIONI ENDOTERMICHE

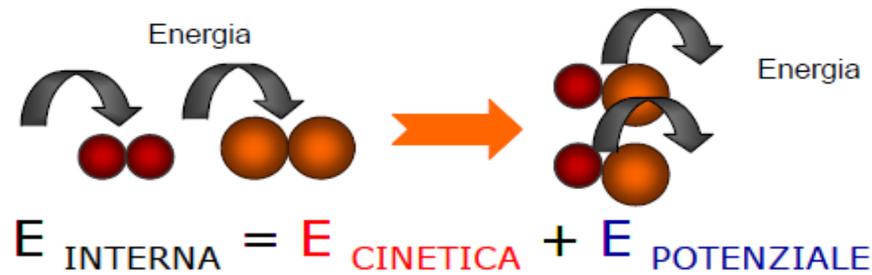
Si definisce energia interna E la somma di tutte le energie possedute dal sistema (energia cinetica e energia potenziale)

L'energia delle molecole è uguale alla somma della loro **ENERGIA CINETICA** e di quella **POTENZIALE**. L'energia cinetica si concretizza in movimenti di **traslazione** (spostamento), **rotazione** (su sé stesse), **vibrazione** (oscillazione o variazione della distanza tra atomi)



L'ENERGIA POTENZIALE è legata alla posizione reciproca delle particelle (forze di attrazione tra atomi, molecole o ioni - legami intermolecolari) e ai legami intramolecolari (covalente, ionico,...).

Nel corso di una reazione chimica la posizione delle particelle si modifica in seguito alla rottura di alcuni legami e alla formazione di altri



Nel mondo microscopico l'energia potenziale prende il nome di **energia chimica** e quella cinetica di **energia termica**.

Non possiamo conoscere il valore dell'**energia interna E** di un sistema chimico, ma possiamo misurare la **variazione ΔE**

E è una funzione di stato

L'energia interna E di un sistema cambia quando il sistema acquista o perde calore, quando il sistema compie o subisce un lavoro.

Primo principio della termodinamica

Principio di conservazione dell'energia

La variazione dell'energia interna di un sistema ΔE in seguito ad una trasformazione chimica è

$$\Delta E = Q + L$$

ΔE = energia interna del sistema

Q = calore assorbito o ceduto dal sistema

L = lavoro compiuto o subito dal sistema

L'energia non può essere creata né distrutta

l'energia totale del sistema e del suo intorno è costante

$$\Delta E_{\text{universo}} = \Delta E_{\text{sistema}} + \Delta E_{\text{ambiente}} = 0$$

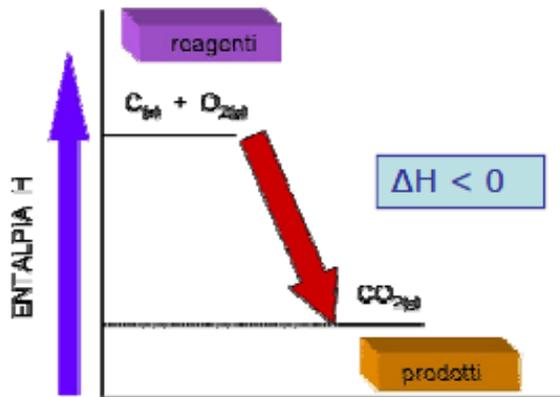
Per esprimere le variazioni termiche che accompagnano una reazione, si ricorre a una **funzione di stato** chiamata **ENTALPIA (H)**, che indica **il contenuto termico del sistema** (esprime la quantità di energia che esso può scambiare con l'ambiente)

In una reazione chimica, l'entalpia scambiata dal sistema consiste nel **calore** assorbito o rilasciato nel corso della reazione (**variazione di entalpia ΔH**)

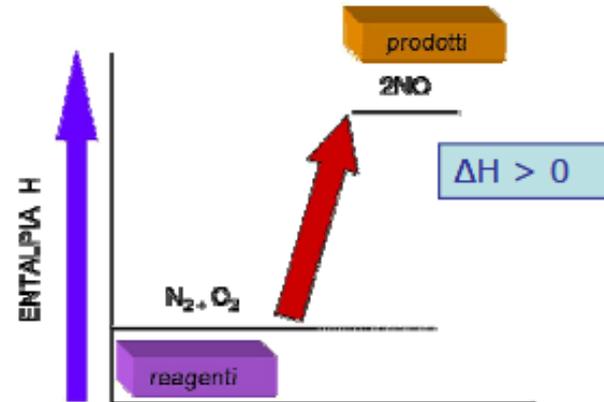
$$\Delta H = H \text{ prodotti} - H \text{ reagenti}$$

$$\Delta H = H \text{ prodotti} - H \text{ reagenti}$$

In una reazione **ESOTERMICA**
il ΔH è negativo.



In una reazione **ENDOTERMICA**
il ΔH è positivo.



Il **calore di reazione (ΔH)** rappresenta il bilancio dell'energia necessaria per rompere i legami dei reagenti e dell'energia che si produce nella formazione dei legami dei prodotti

Lo sviluppo o l'assorbimento di calore non è condizione sufficiente per stabilire la spontaneità di un processo

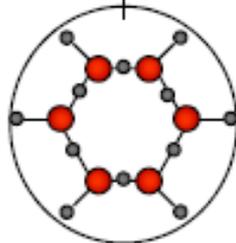
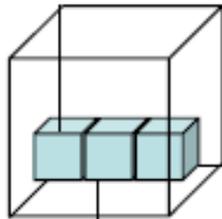
La prima legge della termodinamica **non fornisce** nessuna informazione sulla direzione che **spontaneamente** i processi prendono

La spontaneità di un processo dipende dalla variazione di una funzione termodinamica chiamata

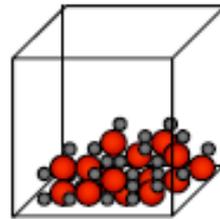
ENTROPIA

E' una misura del "DISORDINE" di un sistema fisico, legato alla disposizione più o meno regolare delle particelle (atomi e molecole) e alla struttura della materia.

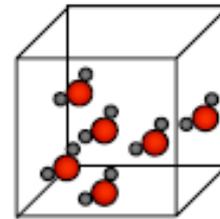
SOLIDO: possiede una struttura organizzata



LIQUIDO: le particelle hanno più libertà di movimento



AERIFORME: le molecole possono muoversi in tutte le direzioni



La fusione del ghiaccio ad acqua liquida e l'evaporazione del liquido avvengono con aumento di entropia. La variazione di entropia è positiva: $\Delta S > 0$

Sono processi spontanei quelli che comportano un aumento della entropia totale (S_{tot})

II principio della termodinamica

La variazione di entropia di un processo spontaneo deve sempre essere positiva

$$\Delta S_{\text{univ}} = \Delta S_{\text{sist}} + \Delta S_{\text{amb}} > 0$$

II principio della termodinamica

L'ENERGIA CALORICA di un sistema non può essere **TOTALMENTE CONVERTITA IN LAVORO**, una parte non è utilizzabile (contribuisce ad aumentare il disordine del sistema)

La quantità di energia convertibile in lavoro si chiama ENERGIA LIBERA DI GIBBS (G)

E' una funzione che collega le variazioni di entropia con quelle di entalpia

funzione di Gibbs
variazione di energia libera

calore scambiato
durante la trasformazione

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

variazione del
disordine molecolare

The diagram features the equation $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ enclosed in a yellow rectangular box with a blue border. Three blue arrows originate from the box: one points to the left towards the text 'funzione di Gibbs' and 'variazione di energia libera'; another points upwards and to the right towards 'calore scambiato' and 'durante la trasformazione'; and a third points to the right towards 'variazione del disordine molecolare'.

Il ΔG misura la tendenza di un sistema a trasformarsi

E' possibile stabilire se una reazione è spontanea dalla variazione di energia libera

AD UNA REAZIONE CHIMICA E' SEMPRE ASSOCIATA UNA
VARIAZIONE DI ENERGIA

$$\Delta G = G(\text{prodotti}) - G(\text{reagenti})$$

$\Delta G < 0$ La trasformazione dei reagenti nei prodotti avviene
spontaneamente

REAZIONE ESOERGONICA

$\Delta G = 0$ La reazione è all'equilibrio

$\Delta G > 0$ La trasformazione dei reagenti nei prodotti NON avviene
spontaneamente

REAZIONE ENDOERGONICA

La termodinamica

- studia le **variazioni di energia** associate ad una trasformazione
- consente di valutare se una reazione chimica può avvenire **spontaneamente**
- **non da alcuna informazione circa la velocità della reazione**

La **cinetica chimica** si occupa della **velocità** delle reazioni chimiche, dei meccanismi intermedi attraverso i quali la reazione avviene e dei possibili fattori che possono influenzarla.

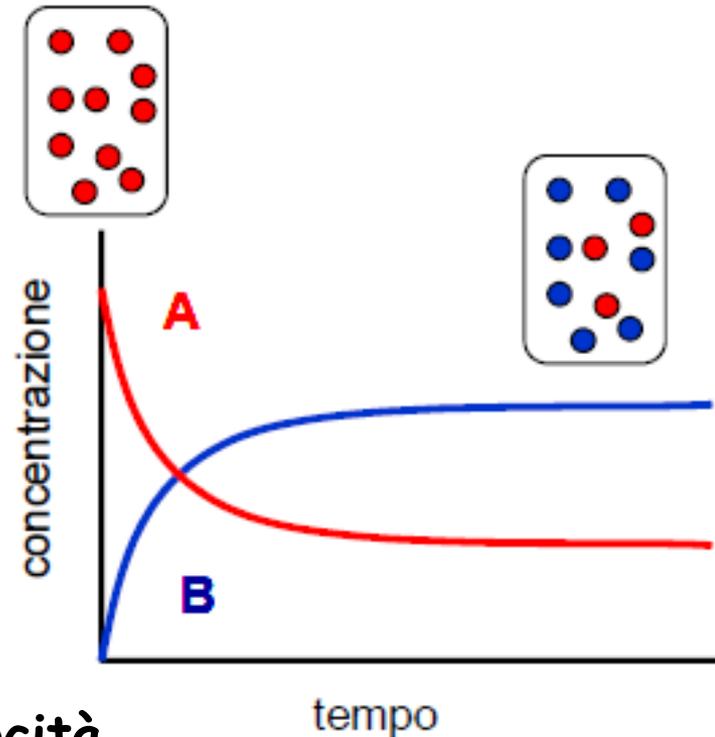
VELOCITA' DI UNA REAZIONE CHIMICA



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

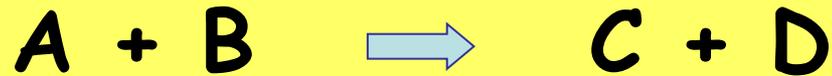
EQUAZIONE di VELOCITA'

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

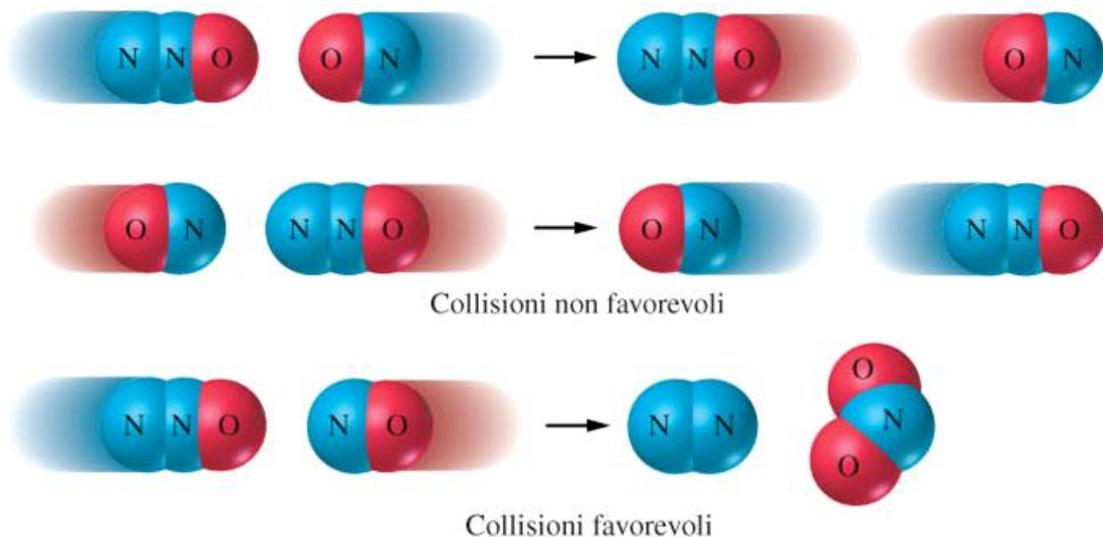
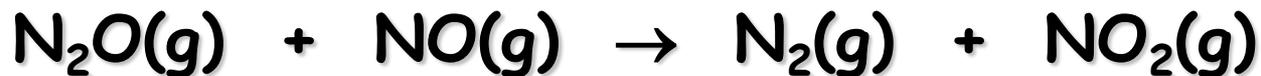


- La **costante k**, detta costante di velocità,
- è indipendente dalla concentrazione dei reagenti
 - dipende dal tipo di reazione e dalla temperatura
 - rappresenta la velocità della reazione a valori unitari di concentrazione dei reagenti

REAZIONE CHIMICA



Affinché una reazione possa avvenire è necessario rompere alcuni legami presenti nelle molecole dei reagenti e formarne altri in modo da ottenere i prodotti



La reazione avviene quando:

- 1. le molecole si urtano**
- 2. l'urto è efficace (Le molecole devono urtarsi secondo opportune condizioni geometriche)**
- 3. le molecole hanno l'energia sufficiente per raggiungere lo stato di transizione**

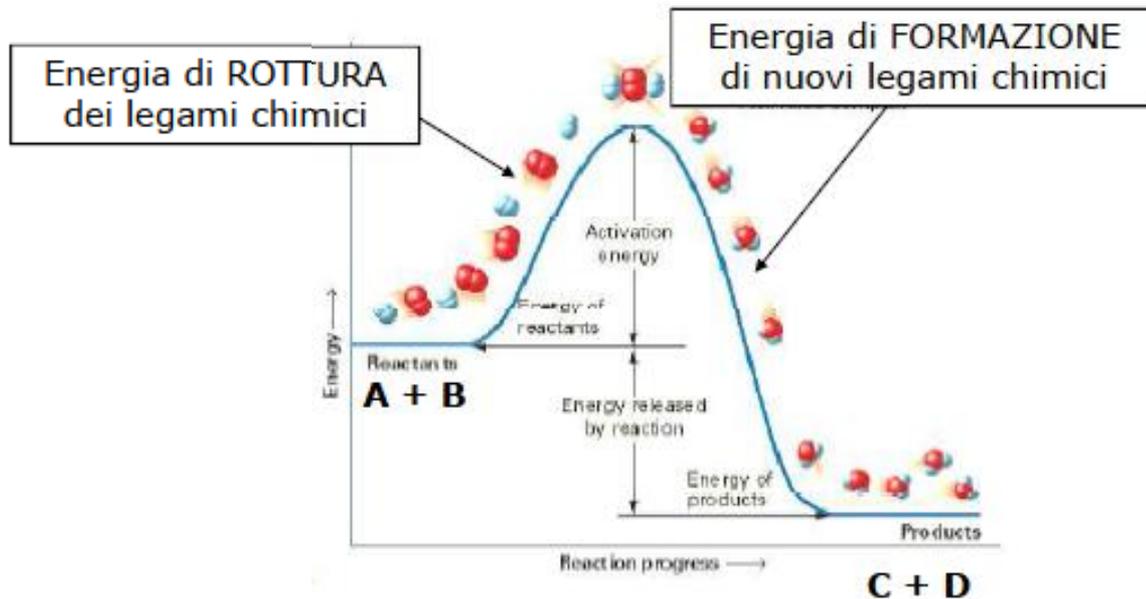
TEORIA DELLE COLLISIONI

La **velocità** di una reazione dipende soltanto dal numero di molecole che vengono a trovarsi con un **contenuto energetico** sufficiente a che una loro collisione dia luogo alla **reazione (numero delle collisioni efficaci)**

L'energia minima richiesta per la reazione è detta

ENERGIA LIBERA DI ATTIVAZIONE E_A (ΔG^*)

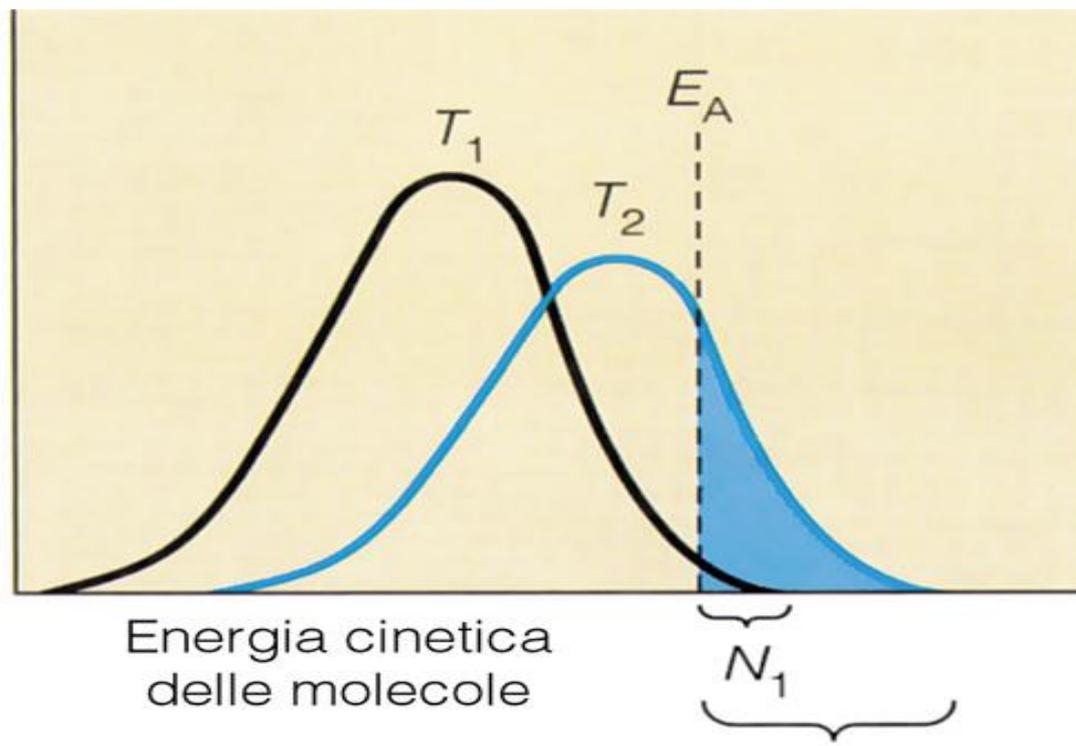
= differenza tra il contenuto energetico dei reagenti e quello dello stato di transizione



Due modi per superare l' E_A

Il numero di molecole che ha sufficiente energia per superare E_A e collidere può essere aumentato:

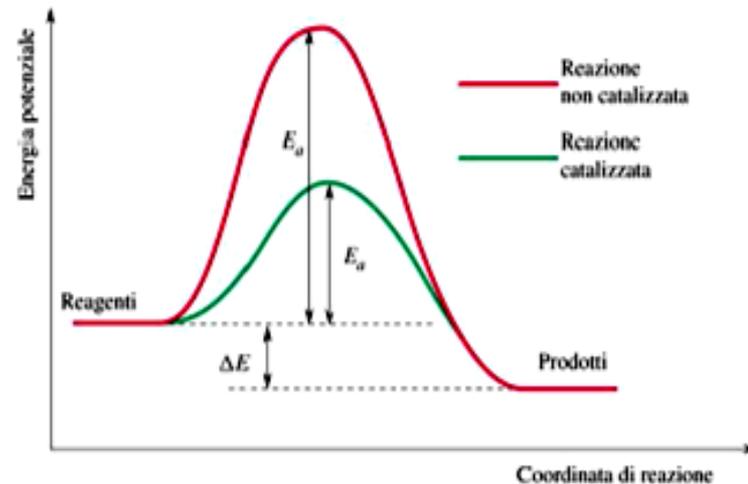
- Aumentando la temperatura
- Utilizzando un catalizzatore



(b) Attivazione termica

CATALIZZATORI

Sostanze in grado di determinare un **AUMENTO DELLA VELOCITA' DI REAZIONE**, senza modificarne la termodinamica (la costante di equilibrio non cambia). Pur partecipando alla reazione (legano reagenti e prodotti) non vengono consumati nel corso della reazione.



Un catalizzatore

- **ABBASSA L'ENERGIA di ATTIVAZIONE** della reazione
- Permette a maggior numero di molecole, alla stessa temperatura, di raggiungere lo stato di transizione

**GLI ENZIMI ACCELERANO LE REAZIONI CHIMICHE
ABBASSANDO L'ENERGIA DI ATTIVAZIONE**

(fanno diminuire l'energia libera dello stato di transizione)