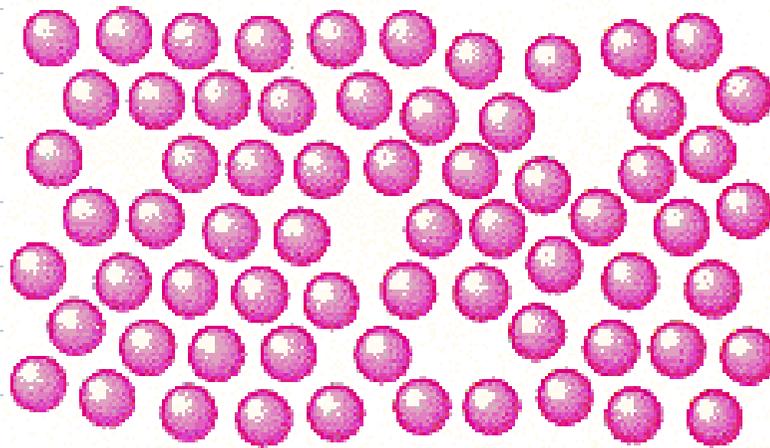


Lo stato liquido

Le molecole dei liquidi sono a contatto tra loro, dato che le interazioni sono più forti che nei gas, ma libere di scorrere e rotolare rispetto alle proprie vicine.



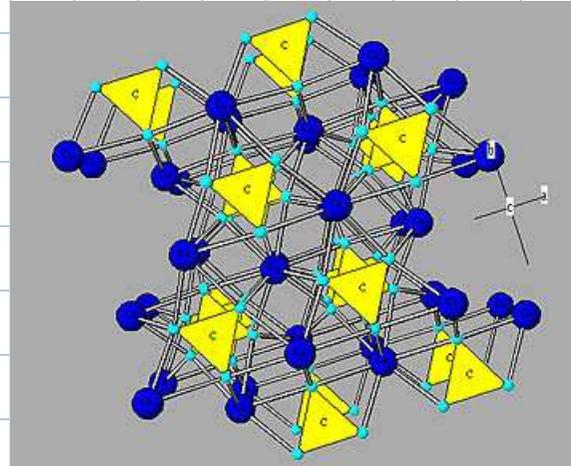
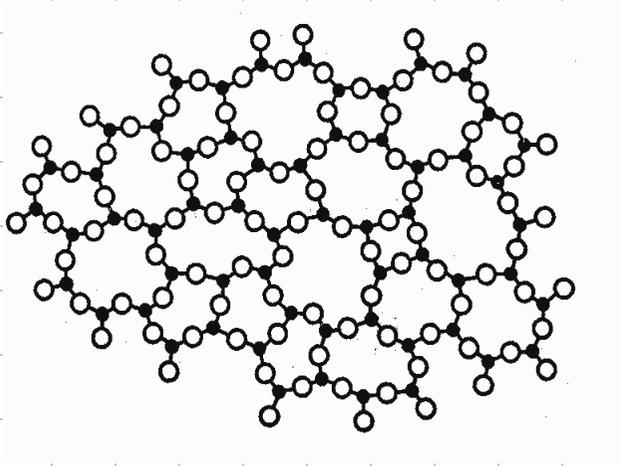
All'aumentare delle interazioni aumenta la *viscosità* del liquido, fino alla solidificazione.

Materiali

I materiali possono essere:

Amorfi : gli atomi sono disposti in modo disordinato nella struttura (come nello stato liquido) → ad es. Vetri/materiali polimerici

Cristallini : Gli atomi si dispongono in un pattern regolare ed è possibile individuare un'unità costitutiva (cella unitaria) che ripetuta in tre dimensioni descrive il cristallo



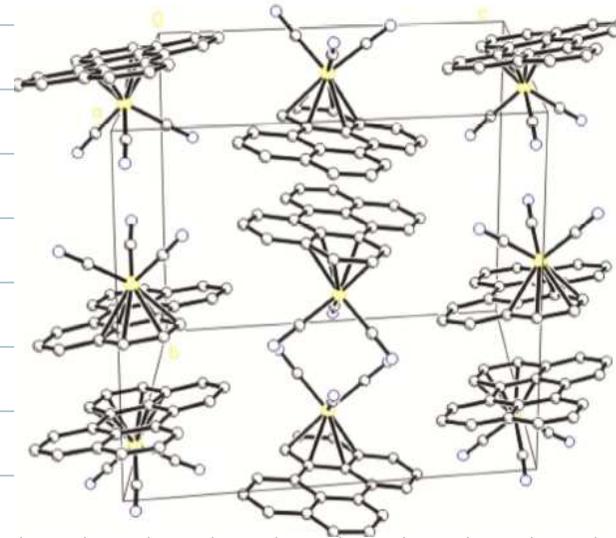
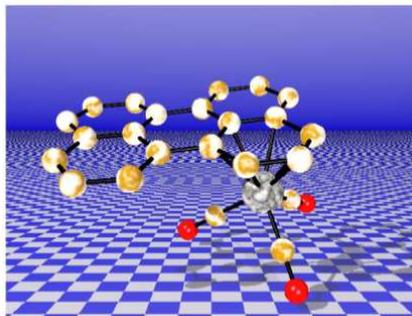
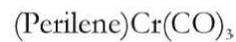
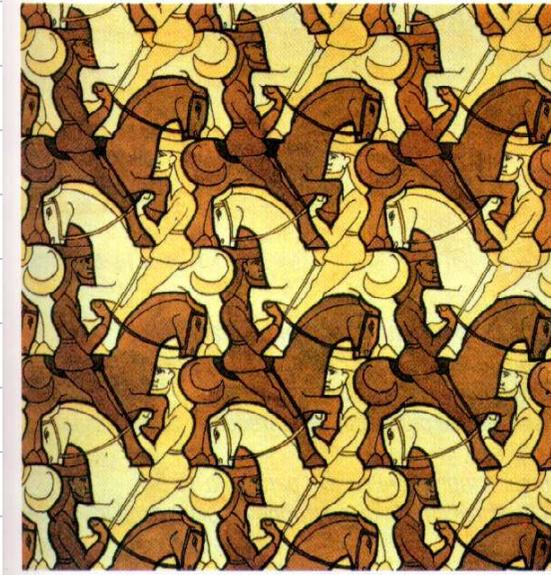
Lo stato solido

solidi cristallini: gli atomi, molecole, ioni che lo compongono sono disposti ordinatamente nello spazio.

Solidi amorfi: gli atomi, molecole, ioni che lo compongono non sono disposti ordinatamente nello spazio (ad esempio la gomma o il vetro).

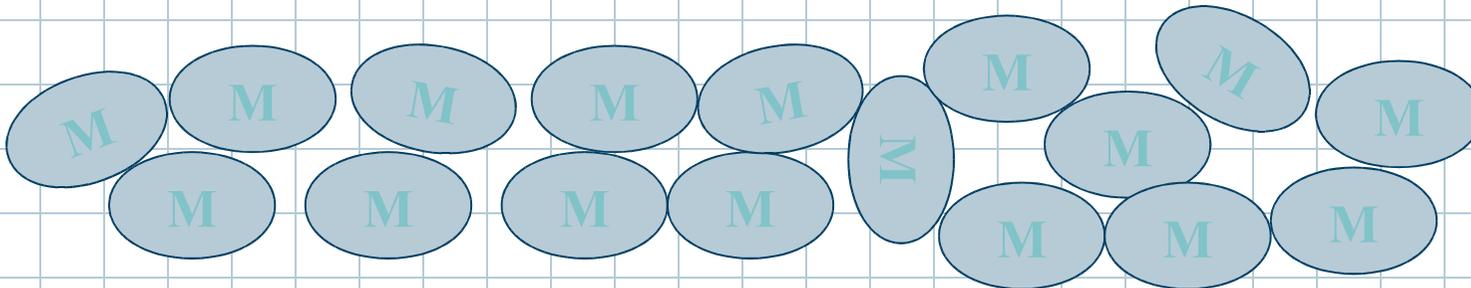
Sistemi cristallini

Un solido è definito cristallino quando è possibile riconoscere in esso una **regolarità strutturale** (ordine spaziale) che si riproduce **periodicamente** nello spazio



Sistemi amorfi

- ✓ Si definiscono amorfi i sistemi in cui non vi è un ordine strutturale periodico
- ✓ Le molecole costituenti il solido risultano essere orientate in modo essenzialmente disordinato (casuale) tra loro



Lo stato solido

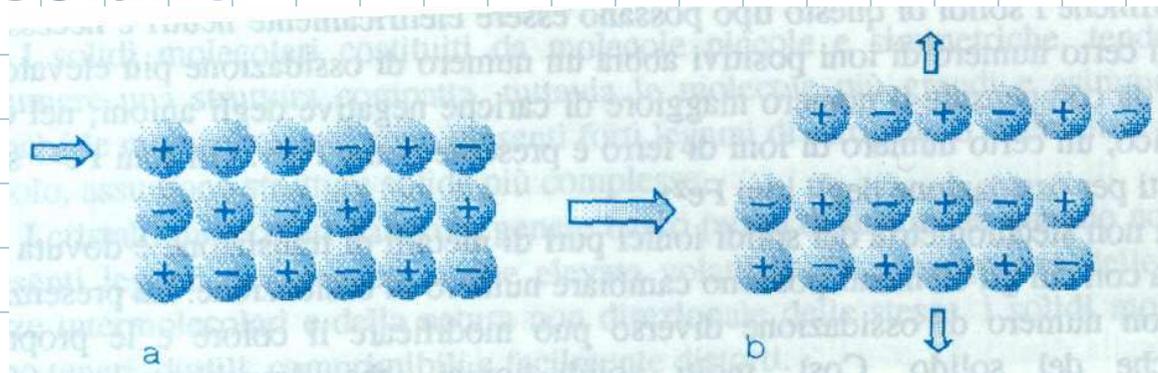
Distinguiamo essenzialmente *quattro* classi di sistemi solidi:

- ✓ **Solidi ionici**
- ✓ **Solidi molecolari**
- ✓ **Solidi covalenti**
- ✓ **Solidi metallici**

Solidi ionici

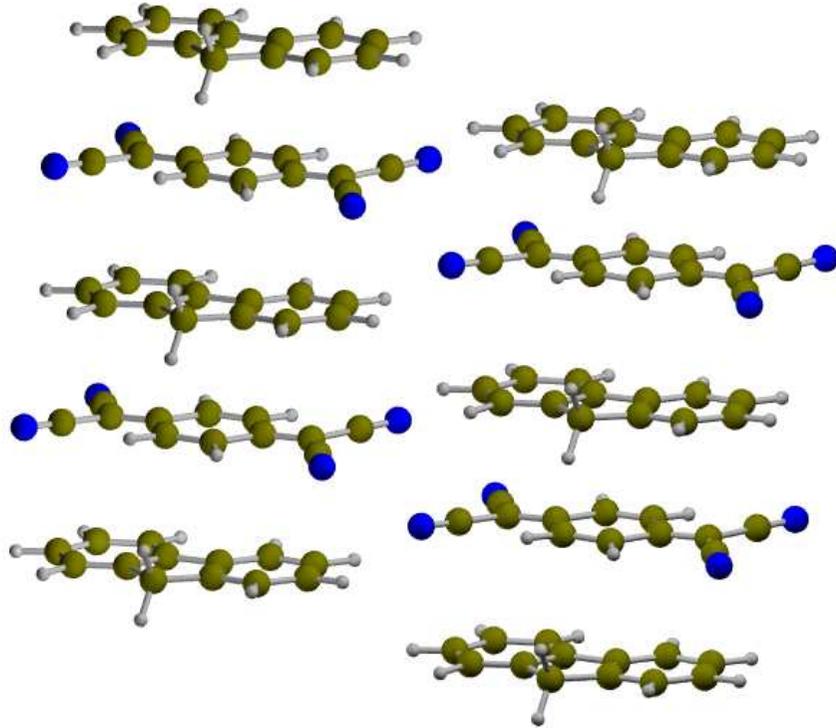
Sono contraddistinti essenzialmente dalle seguenti proprietà:

- ✓ **Cristallini**
- ✓ **Fragili**
- ✓ **Altobollenti**
- ✓ **Isolanti**



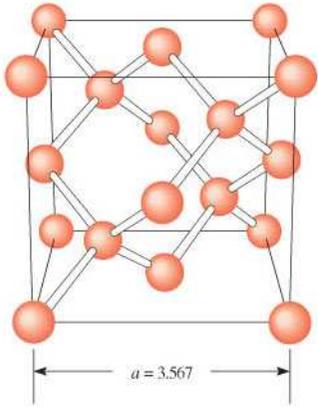
Le grandi forze elettrostatiche fra cationi ed anioni impediscono per un sale allo stato solido lo *scorrimento reciproco* dei piani reticolari

Solidi molecolari

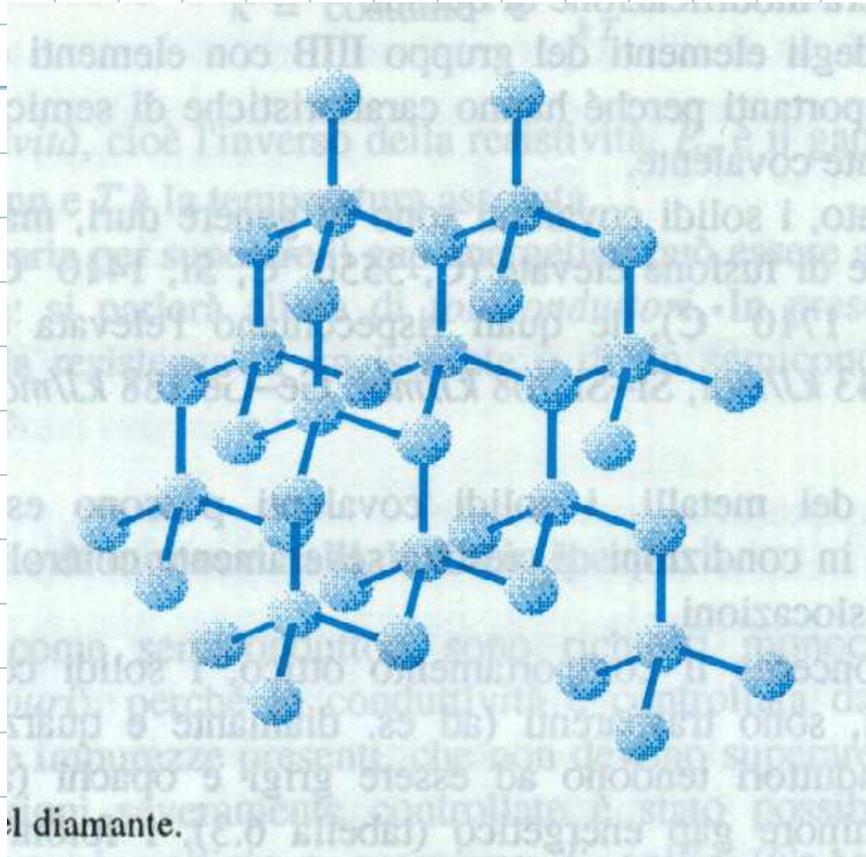


Sono solidi in cui, nel caso cristallino, le unità molecolari impaccano ordinatamente in un reticolo cristallino (si riscontra periodicità spaziale), tenute insieme dalle diverse interazioni intermolecolari operanti nel cristallo.

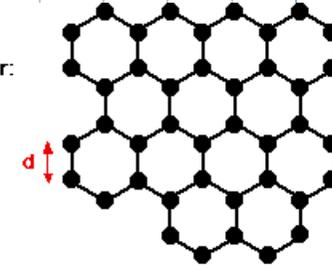
Solidi covalenti



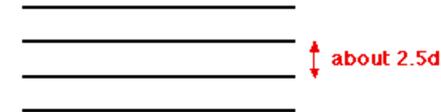
Diamante



atoms in one layer:



a stack of layers:

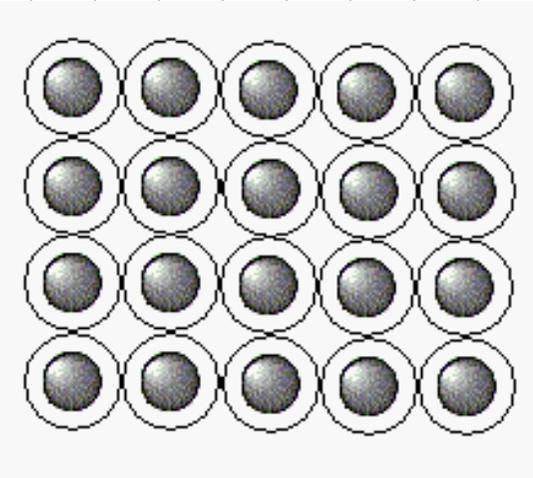


Grafite

Sono strutture costituite da un **reticolo *indefinito*** di atomi legati fra loro in modo covalente, come ad esempio avviene per gli atomi di carbonio negli *allotropi* del *diamante* e dei piani reticolari della *grafite*.

Solidi metallici

- **metalli:** sono costituiti da cationi metallici tenuti insieme da un mare di elettroni; malleabili, duttili, conducono l'elettricità ed il calore



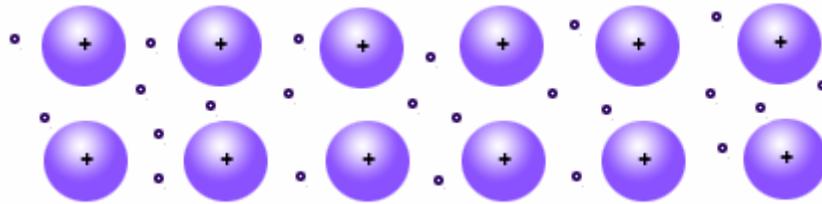
- ✓ **Legame metallico**
- ✓ **Opacità e lucentezza**
- ✓ **Densità elevata**
- ✓ **Conducibilità elettrica e termica**
- ✓ **Duri, duttili, malleabili, elastici**



Andamento generale del carattere metallico degli elementi del gruppo A rispetto alla posizione nella tavola periodica.

Il legame metallico

Nel modello classico, il legame metallico può essere visualizzato come un reticolo ordinato di nuclei metallici cationici immersi in un mare di elettroni liberi, appartenenti agli orbitali dello strato di frontiera che si muovono svincolati lungo il reticolo cristallino.



Questo modello risulta tanto più valido nella descrizione del legame metallico, quanto minore è l'elettronegatività dell'elemento metallico considerato (è valido cioè soprattutto per metalli alcalini (Gruppo I) ed alcalino-terrosi (Gruppo II)).

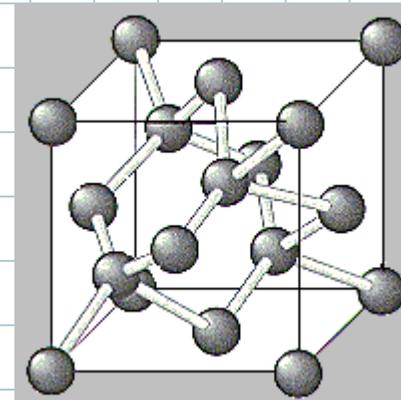
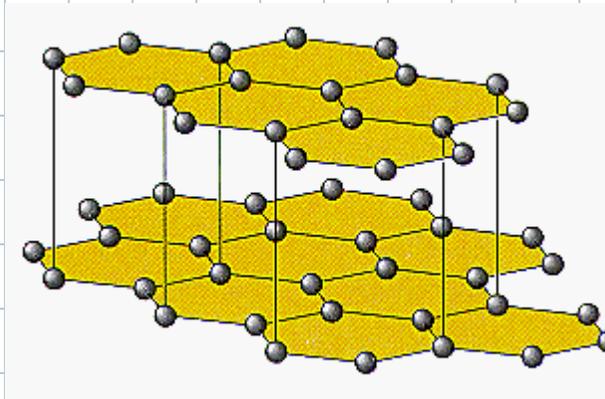


Alcuni esempi

Forme allotropiche del carbonio: diverso modo di congiungere gli atomi.

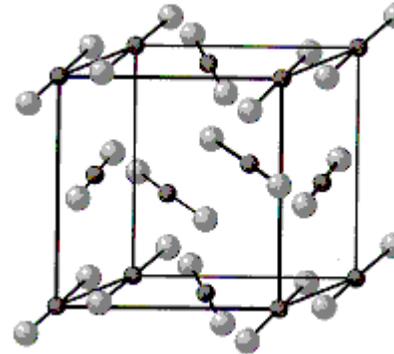
grafite, piani atomici di esagoni costituiti da C sp^2 trattenuti tra loro da deboli legami. E' un solido untuoso (i diversi piani possono scorrere facilmente).

diamante, ogni atomo di C è legato covalentemente ad altri quattro atomi mediante legami σ assicurati da ibridi sp^3 . Questa struttura spiega la sua grande durezza.

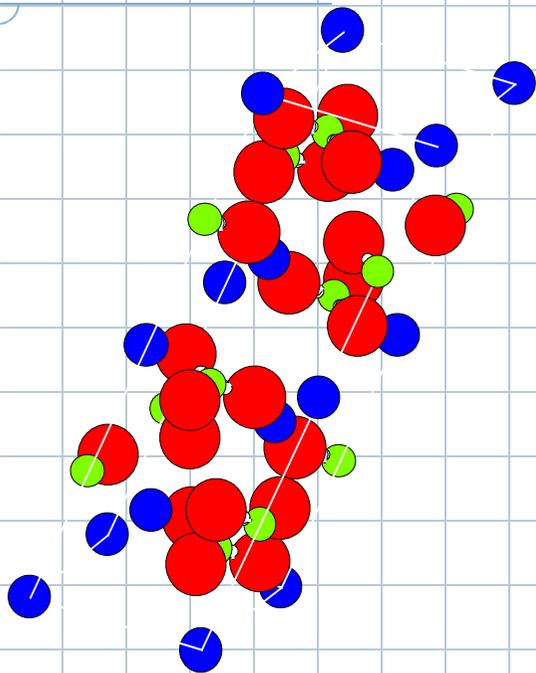


Alcuni esempi

- *solidi molecolari*: sono costituiti da molecole distinte congiunte tra loro da forze intermolecolari (es. CO_2); punti di fusione ed ebollizione relativamente bassi, fragili se puri.

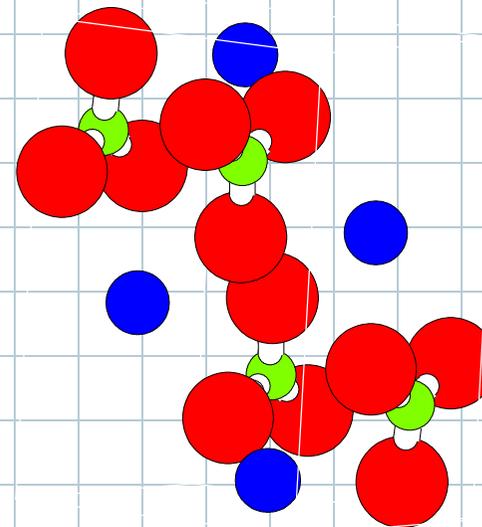


Alcuni esempi



Calcite

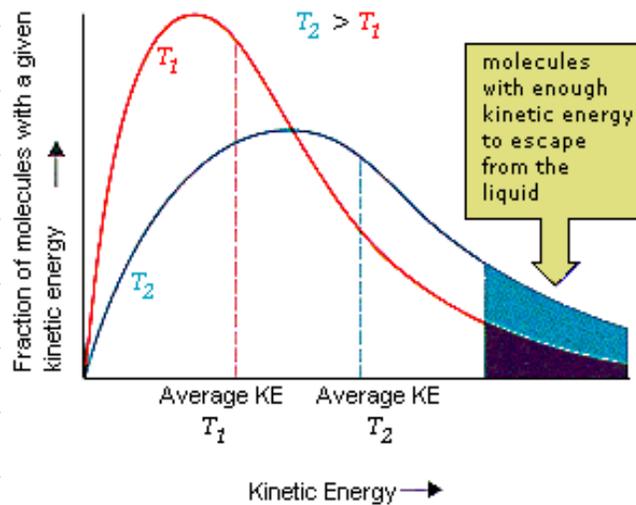
Solido ionico
 CaCO_3



Aragonite

Trasformazioni di fase

Evaporazione/condensazione: passaggio di alcune molecole dalla fase liquida alla fase vapore



La frazione in grado di sfuggire per agitazione termica definisce la *tensione di vapore*

NB: contano le interazioni intermolecolari!!!

Quando la velocità dei due processi è uguale abbiamo raggiunto un equilibrio dinamico (il processo sembra fermo solo perché velocità di evaporazione = velocità di condensazione).

Tensione di vapore

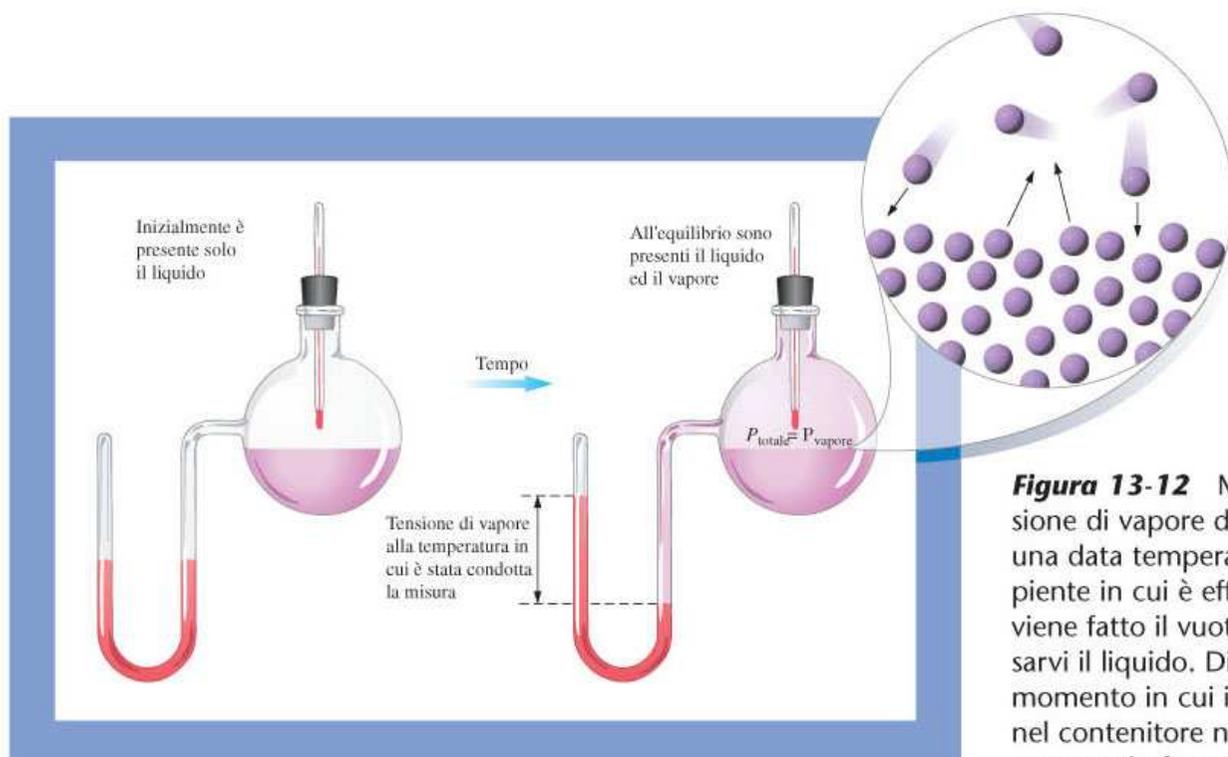


Figura 13-12 Misura della tensione di vapore di un liquido ad una data temperatura. Nel recipiente in cui è effettuata la misura viene fatto il vuoto prima di versarvi il liquido. Di conseguenza nel momento in cui il liquido è messo nel contenitore nessuna molecola è presente in fase gassosa e la pressione è zero. Quindi parte del liquido evapora fino a che non si stabilisce l'equilibrio. La differenza di altezza della colonna di mercurio è una misura della tensione di vapore del liquido alla temperatura a cui è stata condotta l'esperienza.

Trasformazioni di fase

La pressione di vapore dipende da:

- temperatura: al suo aumentare aumenta la tensione di vapore;
- l'entità delle interazioni intermolecolari: più sono alte più sarà difficile per una molecola abbandonare la superficie del liquido.

Quando la pressione di vapore di un liquido uguaglia la pressione atmosferica si verifica l'*ebollizione* (*temperatura di ebollizione*: temperatura alla quale la tensione di vapore è 1 atm).

Trasformazioni di fase

La pressione di vapore dipende da:

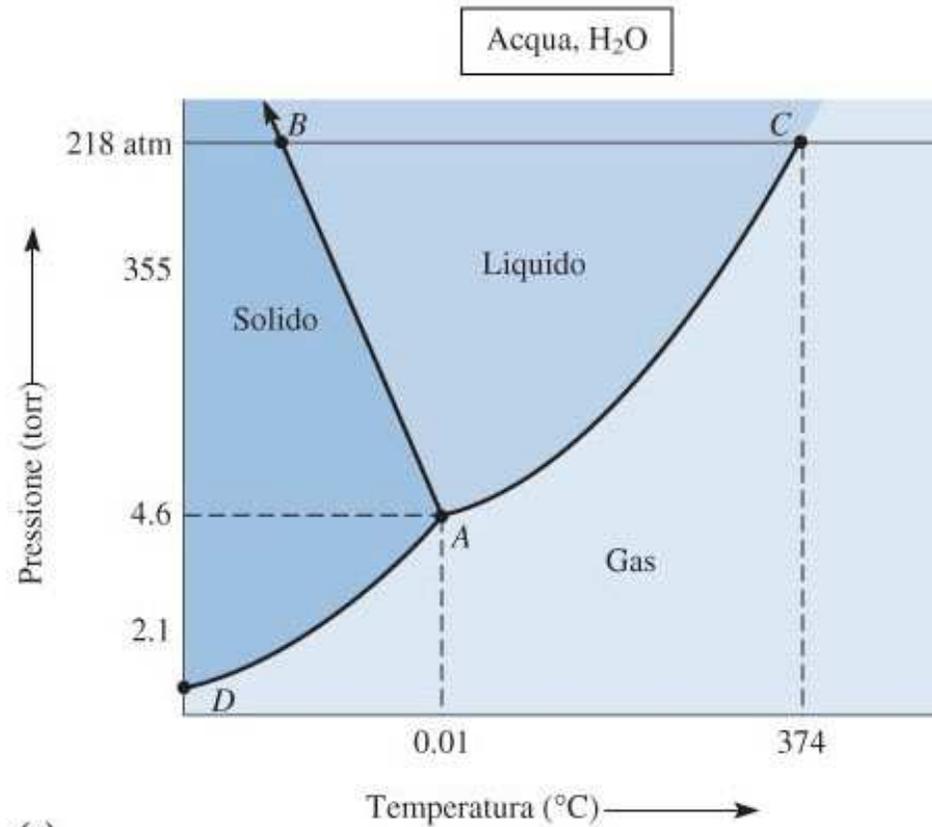
- temperatura: al suo aumentare aumenta la tensione di vapore;
- l'entità delle interazioni intermolecolari: più sono alte più sarà difficile per una molecola abbandonare la superficie del liquido.

Quando la pressione di vapore di un liquido uguaglia la pressione atmosferica si verifica l'*ebollizione* (*temperatura di ebollizione*: temperatura alla quale la tensione di vapore è 1 atm).

Trasformazioni di fase

Quando le molecole hanno una energia così bassa da non potersi più svincolare e allontanare le une dalle altre i liquidi solidificano (*temperatura di solidificazione o congelamento*: temperatura alla quale i liquidi passano allo stato solido).

Diagramma di stato (acqua)



(a)

Soluzioni

Miscele omogenee di due sostanze

concentrazione: rappresenta la quantità di soluto in una certa quantità di soluzione

E' importante conoscere:

- la *solubilità* di diverse sostanze in diversi solventi
- le *proprietà fisiche* delle soluzioni rispetto ai solventi puri

Soluzioni

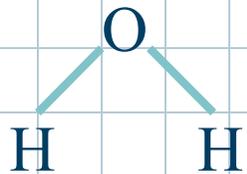
- ✓ Soluzione: miscela omogenea di due o più composti ottenuta *a livello molecolare*
- ✓ Solvente: composto a % maggiore
- ✓ Soluto: composto a % minore
- ✓ Concentrazione: quantità di soluto contenuta in un certo volume di solvente

E' importante conoscere:

- la *solubilità* di diverse sostanze in diversi solventi
- le *proprietà fisiche* delle soluzioni rispetto ai solventi puri

Solubilità

Liquidi/solidi in liquidi: i simili sciolgono i simili



Sali
Acidi
Basi
Strutture
polari

Petrolio

Grassi
Oli
Polimeri
Sostanze apolari

Proprietà strutturali *simili* favoriscono le interazioni tra *soluto* e *solvente* e quindi la possibilità di solubilizzare un soluto in un mezzo solvente

Solubilità

dissoluzione di gas in liquidi: è influenzata sia dalla pressione che dalla temperatura:

- *Legge di Henry:* la quantità di gas che si scioglie in una determinata quantità di solvente è proporzionale alla pressione parziale del gas sopra il liquido.

$$\text{Solubilità del gas (mol l}^{-1}\text{)} = K_H \times P$$

dove K_H è la costante di Henry ($\text{mol l}^{-1} \text{atm}^{-1}$), dipende dal gas, dal solvente e dalla temperatura) e P è la pressione parziale. All'aumentare della pressione, aumenta la solubilità del gas.

- *L'aumento di temperatura diminuisce la solubilità.*

Proprietà colligative

Sono fenomeni che non dipendono dalla natura dei composti disciolti (non volatili) ma solo dalla concentrazione delle particelle in soluzione:

✓ Innalzamento ebullioscopico:

innalzamento della $T_{\text{ebollizione}}$ della soluzione ottenuta;

✓ Abbassamento crioscopico

Abbassamento della $T_{\text{congelamento}}$ della soluzione ottenuta

Proprietà colligative

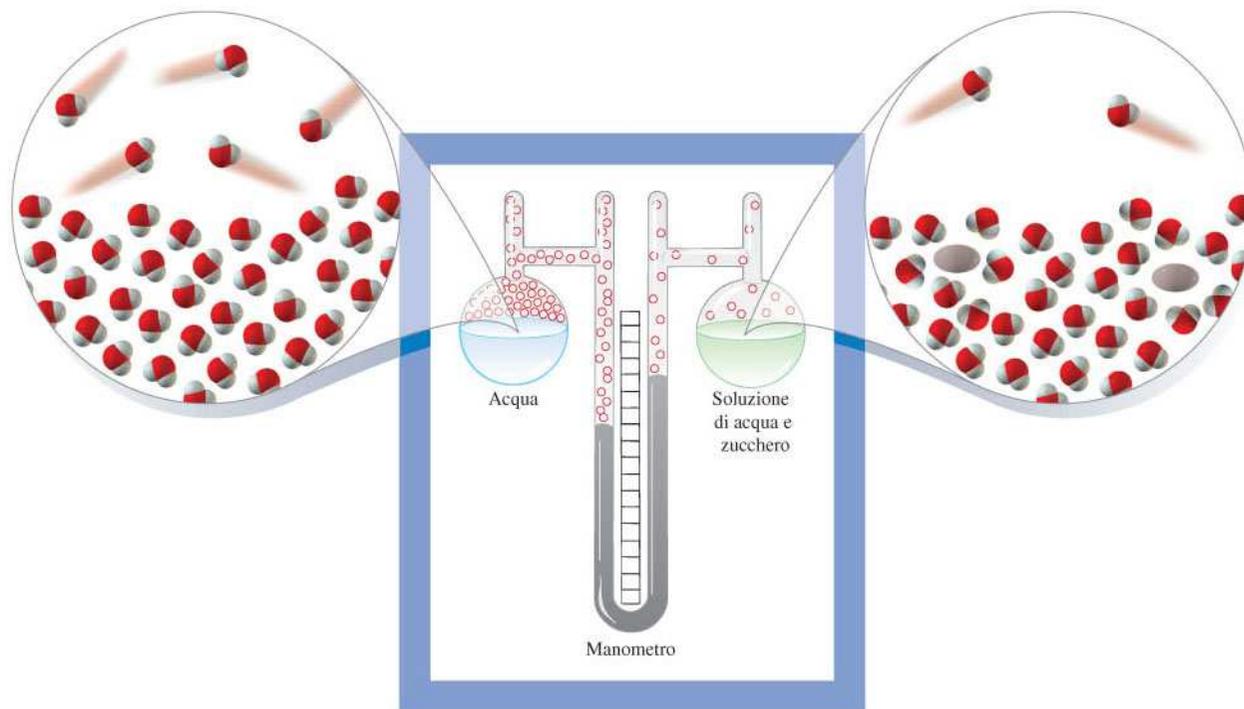
Variazione della tensione di vapore

Legge di Raoult: la pressione di vapore di un solvente si abbassa proporzionalmente alla frazione molare di soluto.

$$P_{\text{solvente}} = P^{\circ}_{\text{solvente}} \times \chi_{\text{soluto}}$$

Proprietà colligative

Il numero di molecole di solvente alla superficie della soluzione è minore (rispetto al solvente puro) per la presenza del soluto e quindi meno molecole sono disponibili a lasciare la superficie.



Innalzamento ebullioscopico

Come conseguenza della legge di Raoult, *la tensione di vapore di una soluzione è inferiore a quella del solvente puro, a parità di temperatura.*

Di conseguenza *il punto di ebollizione di una soluzione viene innalzato rispetto a quello del solvente puro.*

$$\Delta t_{\text{eb}} = K_{\text{eb}} \times m_{\text{soluto}} \times i$$

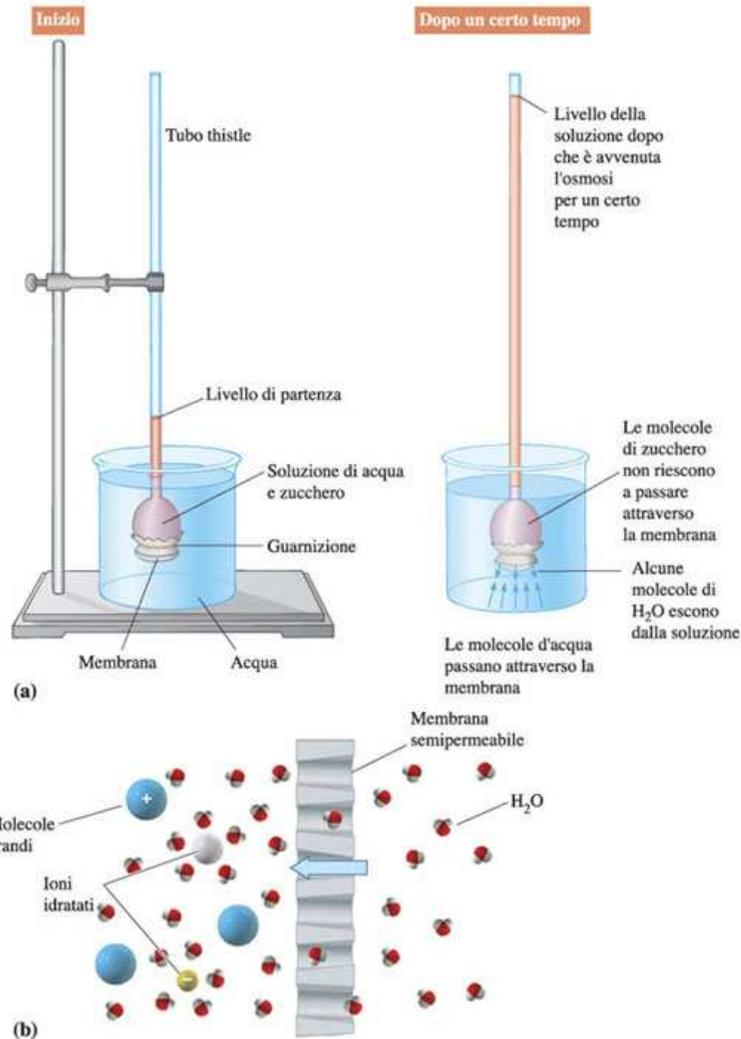
dove K_{eb} è la costante ebullioscopica del solvente ed i il numero di particelle di soluto nella soluzione (effetto di Na^+Cl^- vs. zucchero)

Abbassamento crioscopico

$$\Delta t_{cr} = K_{cr} \times m_{\text{soluto}} \times i$$

dove K_{cr} è la costante crioscopica del solvente ed i il numero di particelle di soluto nella soluzione (effetto di Na^+Cl^- vs. zucchero)

L'osmosi



osmosi: le molecole di solvente passano attraverso una membrana semipermeabile da una regione a minor concentrazione di soluto ad una di maggior concentrazione.

Il fenomeno procederà fino a quando la pressione esercitata dalla colonna di solvente bilancerà la pressione del solvente che passa attraverso la membrana e non vi sarà ulteriore passaggio di molecole
⇒ *pressione osmotica Π* .

La pressione osmotica

In soluzioni diluite: *equazione di Van't Hoff*

$$\Pi = M R T i \quad (\Pi V = n R T i)$$

(Jacobus Van't Hoff, Premio Nobel per la Chimica 1901)

$[\Pi] = \text{atm}$, $[M] = \text{mol l}^{-1}$, $R = 0.0821 \text{ l atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, $[T] = \text{K}$

$i =$ numero di particelle di soluto per particella di solvente .

L'osmosi

L'osmosi è molto importante nei sistemi biologici, dal momento che le pareti cellulari e nucleari sono membrane semipermeabili. Sostanze nutrienti, O_2 , H_2O , rifiuti le possono attraversare.

Cellule in cui fuoriesce troppa acqua possono subire avvizzimento e morte. Ciò avviene se la soluzione esterna ha una concentrazione salina superiore allo 0.9% (ad esempio: se si beve acqua di mare...) ⇒ soluzione ipertonica.

Se la cellula è immersa in una soluzione salina di concentrazione inferiore allo 0.9%, entra troppa acqua, si gonfia e può scoppiare (ad esempio: emolisi) ⇒ soluzione ipotonica.

Una soluzione fisiologica salina allo 0.9% si dice isotonica.

Termodinamica

Termodinamica: *ramo della scienza che studia le relazioni tra il calore e le altre forme di energia.*

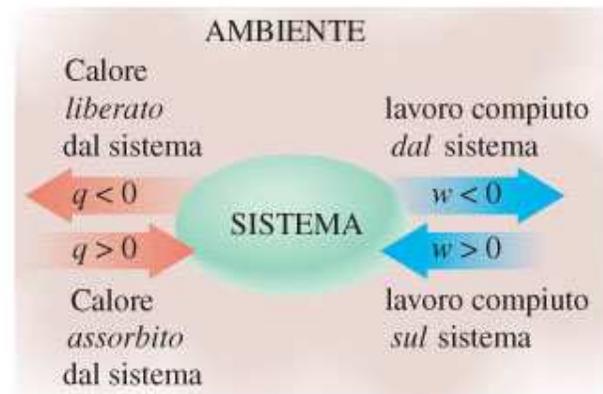
Sistema e ambiente

- *sistema* (system): zona dello spazio all'interno della quale studiamo i fenomeni che ci interessano (ad esempio una reazione chimica)
- *ambiente* (esterno, surroundings): tutto il resto.

Tra loro ci possono essere dei *confini* (boundary) *fisici* o *immaginari*

Termodinamica

Per convenzione tutto ciò che esce dal sistema ha segno negativo, tutto ciò che entra ha segno positivo.



Convenzioni per i segni di q e w .

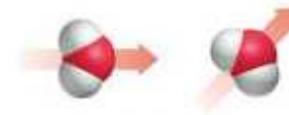
Energia interna

Energia: capacità di compiere lavoro.

E' la somma dell'energia cinetica e dell'energia potenziale delle particelle che formano il sistema.

Energia cinetica: moto delle particelle

Energia potenziale: legami chimici, interazione elettroni-nucleo etc...



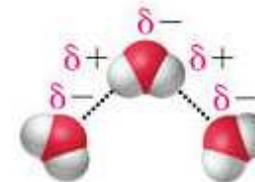
Traslazionale



Rotazionale



Vibrazionale



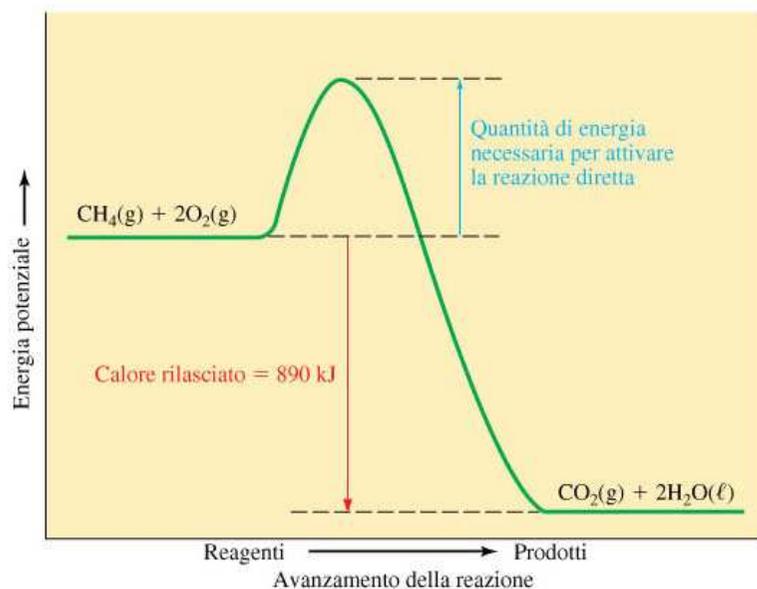
Elettrostatica
(Attrazioni intermolecolari)

Energia potenziale

E' l'energia principalmente immagazzinata nei legami chimici e che viene vincolata o liberata nelle reazioni.

Liberiamo energia nelle reazioni **esotermiche**

Immagazziniamo energia nelle reazioni **endotermiche**



Energia interna

E è una *funzione di stato*, ovvero una grandezza che dipende solo dallo stato finale ed iniziale del sistema e non dal cammino percorso ($E \propto T$, T è una funzione di stato \Rightarrow E è una funzione di stato).

$$\Delta E = E_f - E_i$$

se un sistema fa lavoro o cede calore E diminuisce

$$\Delta E < 0$$

- se un sistema subisce lavoro o acquista calore E aumenta $\Delta E > 0$

Prima legge della termodinamica

L'energia interna di un sistema isolato è costante e può essere aumentata o diminuita solo agendo sul sistema.

Il calore e il lavoro sono modi equivalenti di modificare l'energia interna di un sistema, per trasferimento dall'ambiente.

Se un sistema compie o subisce lavoro (w) oppure se cede o acquista calore (q) vede variare la sua energia interna:

$$E = q + w$$

Il lavoro in una reazione

Due tipi di lavoro sono normalmente associati ad una reazione chimica

lavoro elettrico: reazioni chimiche possono lavorare sull'ambiente esterno per far passare cariche elettriche attraverso un filo.

lavoro di espansione: reazioni chimiche possono lavorare sull'ambiente esterno espandendo il loro volume.

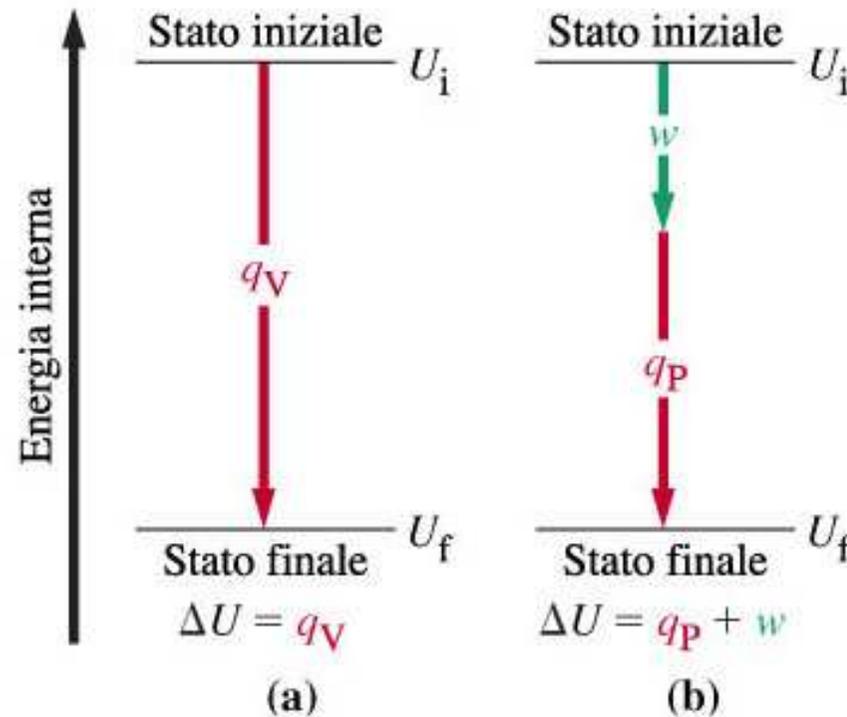
$$w = - P \Delta V$$

Reazioni a volume e pressione costante

► FIGURA 7-12

Due diversi percorsi che portano alla stessa variazione di energia interna del sistema

Nel percorso (a) il volume del sistema rimane costante e non c'è conversione di energia interna in lavoro - si pensi ad una combustione di benzina in una bomba calorimetrica. Nel percorso (b) il sistema compie un lavoro per il quale è usata parte dell'energia interna - si pensi alla benzina che brucia in un motore d'auto, producendo calore e lavoro.



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

Entalpia

E' la somma dell'energia interna del sistema più il lavoro (PV) che il sistema fa o subisce.

$$H = E + PV \Rightarrow \Delta H = \Delta E + \Delta(PV)$$

Siccome una reazione chimica viene generalmente condotta a pressione atmosferica (costante)

$$\Delta H = \Delta E + \Delta(PV) \Rightarrow \Delta H = \Delta E + P\Delta V \text{ (a pressione costante)}$$

Entalpia

Sostituendo la prima legge della termodinamica

$$\Delta H = (q_p + w) + P \Delta V$$

Se il lavoro fatto dal sistema è solo lavoro di espansione

$$\Delta H = (q_p - P\Delta V) + P\Delta V = q_p$$

Il calore emesso o assorbito da una reazione chimica a pressione costante è uguale alla variazione di entalpia del sistema:

$$\Delta H = q_p \text{ (a pressione costante)}$$

Anche l'entalpia è una funzione di stato.

Entalpia

1. *Il calore emesso o assorbito da una reazione chimica a volume costante è uguale alla variazione di energia libera del sistema:* $E = q_v$

2. *Il calore emesso o assorbito da una reazione chimica a pressione costante è uguale alla variazione di entalpia del sistema:* $H = q_p$

3. *La variazione di entalpia del sistema durante una reazione chimica è uguale alla variazione dell'energia interna più il prodotto della pressione del gas nel sistema per il suo volume:* $\Delta H = \Delta E + \Delta(PV)$

4. *La differenza tra ΔE e ΔH è piccola per sistemi che coinvolgono solidi e liquidi ($\Delta V \approx 0$), ma diventa importante per reazioni gassose se c'è variazione del numero di moli nel corso della reazione.*

Entalpia

1. $\Delta H > 0$ reazione endotermica (ha “assorbito” energia)
1. $\Delta H < 0$ reazione esotermica (ha “ceduto” energia)
2. ΔH si può determinare anche per le trasformazioni fisiche

Legge di Hess

Esiste un tipo particolare di entalpia: entalpia standard di formazione H_f = *variazione di entalpia di 1 mole di composto dai suoi elementi nelle forme stabili a 25 °C e 1 bar (= 0,987 Atm).*



L'entalpia standard di formazione degli elementi nelle forme più stabili è zero (ad esempio ΔH_f° per C_{grafite} , o per O_2).

Legge di Hess: *l'entalpia di reazione complessiva è la somma delle entalpie di reazione relative ai singoli stadi nei quali si può suddividere la reazione, anche se questi stadi sono solo teorici.*

Oppure: *l'entalpia di una reazione è indipendente dalle eventuali reazioni intermedie, ma dipende solo dallo stato finale ed iniziale del sistema.*

Legge di Hess

Dalle entalpie di formazione, è possibile calcolare l'entalpia di una reazione come:

$$\Delta H^\circ = \Delta H^\circ_{f \text{ prodotti}} - \Delta H^\circ_{f \text{ reagenti}}$$



$$\Delta H^\circ_{\text{prodotti}} = 12 \times (-393.5) + 6 \times (-285.8) = -6437.1 \text{ kJ}$$

$$\Delta H^\circ_{\text{reagenti}} = 2 \times (+49.0) + 15 \times (0) = +98.0 \text{ kJ}$$

$$\Delta H^\circ = \Delta H^\circ_{\text{prodotti}} - \Delta H^\circ_{\text{reagenti}} = -6535.1 \text{ kJ}$$

Entropia

L'entropia è direttamente correlata al grado di disordine interno di un sistema. Per una trasformazione reversibile:

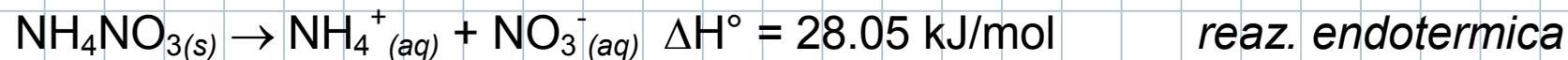
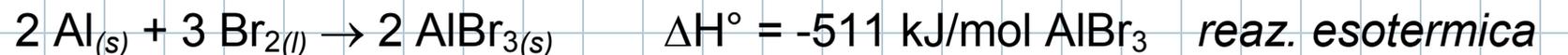
$$\Delta S = \Delta Q/T$$

La definizione di entropia determina il secondo principio della termodinamica. Una sua possibile espressione afferma che un sistema tende per natura a massimizzare il suo grado di disordine interno; come diretta conseguenza, il secondo principio della termodinamica comporta che l'entropia dell'universo sia in progressivo costante aumento

Spontaneità di una reazione

La spontaneità di una reazione non è direttamente correlata solo allo svolgimento o assorbimento di calore.

Come sotto riportato, ci sono reazioni esotermiche ed endotermiche spontanee.



Quali parametri decidono la spontaneità di una reazione?

Entropia

L'entropia (S) è una grandezza termodinamica che descrive il grado di disordine di un sistema.

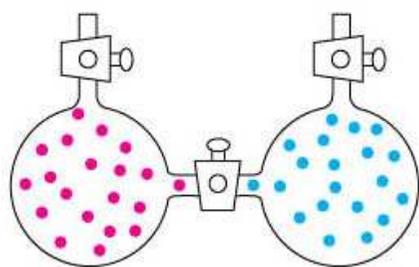
Analogamente all'entalpia H, possiamo calcolare la variazione di entropia di un sistema in condizioni standard con la relazione

$$\Delta S^\circ = \Delta S^\circ_{\text{prodotti}} - \Delta S^\circ_{\text{reagenti}}$$

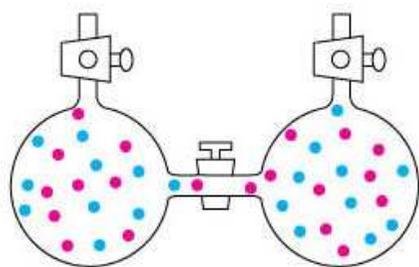
Considerando solo ΔS , la spontaneità di una reazione si ha quando essa vede un **aumento di disordine nell'universo (Secondo principio della Termodinamica)**

Per le sostanze pure si ha $S = 0$ allo zero assoluto (0 K). Questo è il **terzo principio della termodinamica**

Entropia

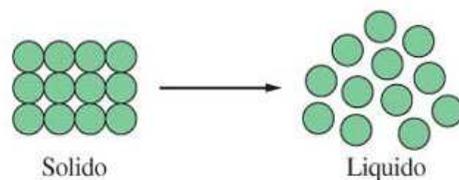


(a) Prima del mescolamento



(b) Dopo il mescolamento

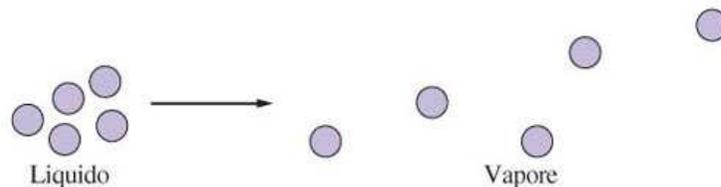
• Gas A • Gas B



Solido

Liquido

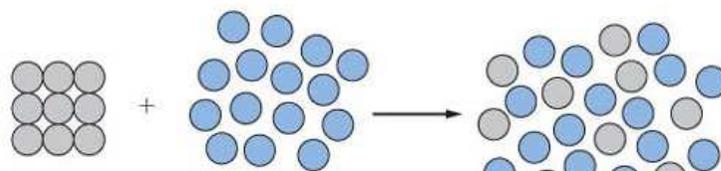
(a) Fusione: $S_{\text{liquido}} > S_{\text{solido}}$



Liquido

Vapore

(b) Vaporizzazione: $S_{\text{vapore}} > S_{\text{liquido}}$



Soluto

Solvente

Soluzione

(c) Solubilizzazione: $S_{\text{sol}} > (S_{\text{solvente}} + S_{\text{soluti}})$

Reazioni spontanee se...

◆ Dal punto di vista energetico si ottiene lo svolgimento di calore

◆ I prodotti contengono meno energia dei reagenti

◆ $\Delta H < 0$

◆ Dal punto di vista entropico si ha un aumento del grado di disordine

◆ Una reazione produce un numero maggiore di molecole rispetto a quelle consumate

Energia libera di Gibbs (G)

La grandezza termodinamica G tiene conto dei contributi energetici (H) e di disordine (S) per esprimere la spontaneità di una reazione.

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

Una reazione è spontanea quando

$$\Delta G = \Delta G_{\text{prodotti}} - \Delta g_{\text{reagenti}}$$

Risulta **minore di zero** ($\Delta G < 0$)

NB: quando $\Delta G = 0$ il sistema è all'equilibrio

come per H ed S, possiamo definire G° come l'energia libera per stati standard.

Energia libera di Gibbs (G)

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

$\Delta H < 0$	$\Delta S > 0$	Reazione spontanea a tutte le T
$\Delta H < 0$	$\Delta S < 0$	Reazione spontanea solo sotto certe T ($ T\Delta S > \Delta H $)
$\Delta H > 0$	$\Delta S > 0$	Reazione spontanea solo sotto certe T ($T\Delta S > \Delta H$)
$\Delta H > 0$	$\Delta S < 0$	Reazione non spontanea a tutte le T

Equilibrio

La variazione di ΔG in un sistema in condizioni non standard viene calcolato, rispetto ai valori di G° (stato standard) mediante l'espressione:

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

Per la reazione:



$$Q = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \quad \text{opp.} = \frac{p_c^c p_d^d}{p_a^a p_b^b}$$

Soluzioni \rightarrow conc. molari

Gas \rightarrow pressioni parziali

Equilibrio

L'equilibrio si ottiene quando $\Delta G = 0$, cioè quando:

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

Per la reazione:



ALL'EQUILIBRIO

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

Equilibrio



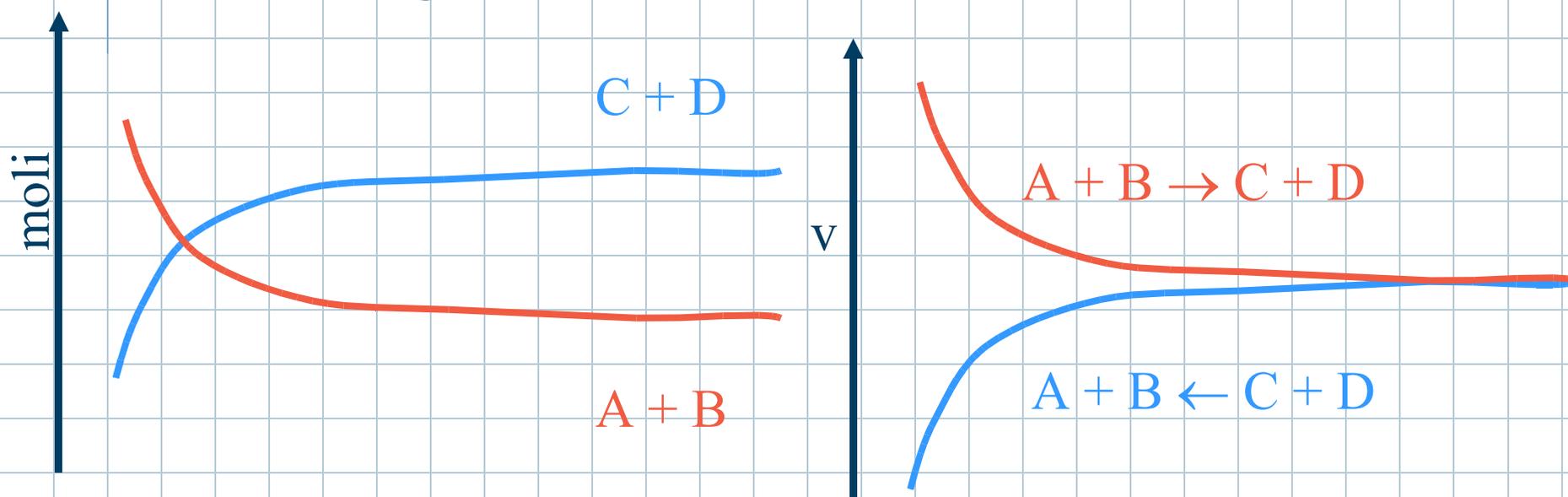
$$K = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

K(costante di equilibrio):

- Esprime le quantità di prodotti ottenibili spontaneamente dalla reazione
- cambia al variare della temperatura

Equilibrio

- ◆ Una reazione non si "ferma", ma raggiunge l'equilibrio dinamico.
- ◆ Le velocità della reazione diretta e inversa sono uguali



Principio di Le Chatelier

Operando una perturbazione su un sistema all'equilibrio (cioè variare la concentrazione, T, o p), il sistema risponde in modo tale da ripristinare l'equilibrio:

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

$K \propto (T,p)$

La variazione di concentrazione di uno dei termini presenti nel rapporto comporta necessariamente il riequilibrio dei rapporti di concentrazione in modo tale da conservare l'uguaglianza colla costante K

Principio di Le Chatelier

- *se si aggiunge un reagente (o si toglie un prodotto) il sistema reagirà in modo da minimizzare questa aggiunta spostandosi verso destra.*
- *se si aggiunge un prodotto (o si toglie un reagente) il sistema reagirà in modo da minimizzare questa aggiunta spostandosi verso sinistra.*

Principio di Le Chatelier

Il calore può essere trattato come un qualsiasi reagente o prodotto:

- se la reazione è *esotermica* si può considerare il *calore come un prodotto* e quindi *un aumento di temperatura sfavorisce l'equilibrio, mentre una diminuzione lo favorisce.*



- se la reazione è *endotermica* si può considerare il *calore come un reagente* e quindi *un aumento di temperatura favorisce l'equilibrio, mentre una diminuzione lo sfavorisce.*

Principio di Le Chatelier

L'effetto della pressione (per reazioni in fase gassosa) può essere trattato sempre in termini di principio di Le Chatelier:

- *se la reazione aumenta di volume (aumento del numero di moli) essa è sfavorita da aumenti di pressione.*

se la reazione diminuisce di volume (diminuzione del numero di moli) essa è favorita da aumenti di pressione.

Termodinamica e cinetica

Una reazione spontanea non è detto che avvenga rapidamente

La velocità di una reazione può impedire di ottenere i prodotti in tempi ragionevoli

$C_{\text{diamante}} \rightarrow C_{\text{grafite}} \quad \Delta G = -xxx$

Cinetica di una reazione

Il termine *velocità* viene usato per descrivere la variazione di una quantità nell'unità di tempo. La **velocità di una reazione** sarà quindi *la variazione della concentrazione di uno dei reagenti ($\Delta[X]$) in un dato periodo di tempo (Δt)*

$$\text{velocità} = -\frac{\Delta[X]}{\Delta t}$$

Velocità di reazione

$$\text{velocità} = k [A]^a [B]^b [C]^c [D]^d \dots$$

Le reazioni vengono classificate in base all'ordine rispetto ad uno dei reagenti (ad esempio si può dire “*di ordine a rispetto ad A*” o “*di ordine b rispetto a B*”) oppure in base all'ordine complessivo, che è la somma dei singoli ordini ($a+b+c+d+\dots$)

Le reazioni chimiche sono in maggioranza del primo e secondo ordine, ma non siamo in grado di prevederlo a priori. La legge cinetica viene determinata sperimentalmente ed i numeri a , b , ... non coincidono con i coefficienti stechiometrici.

Leggi cinetiche integrate

Quanto prodotto rimarrà nel reattore dopo un certo tempo? A questa domanda si risponde utilizzando le equazioni cinetiche integrate. Per una semplice reazione del primo ordine:



$$\text{velocità} = -\frac{\delta[A]}{\delta t} = k [A]$$

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

$$\int_{c_0}^c -\frac{\delta[A]}{[A]} = \int_0^t k \delta t$$

$$-\ln \frac{[A]_t}{[A]_0} = k t$$

$$[A]_t = [A]_0 \times e^{-kt}$$

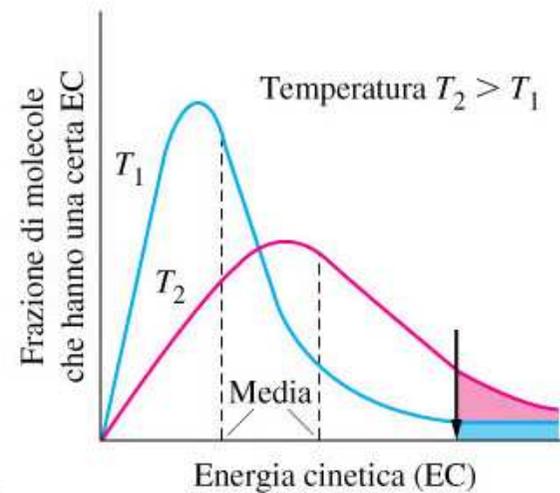
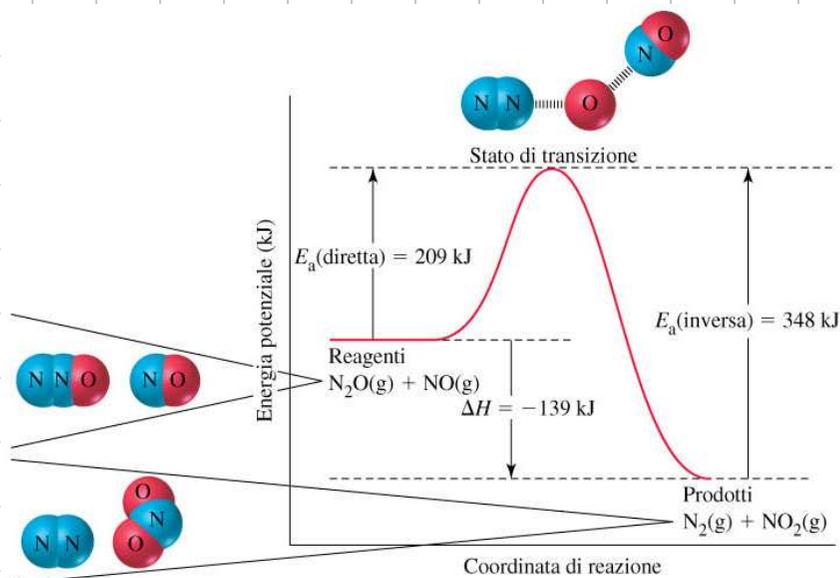
$$\ln [A]_t = \ln [A]_0 - k t$$

Controllo della velocità

$$k = A e^{\frac{-E_a}{RT}}$$

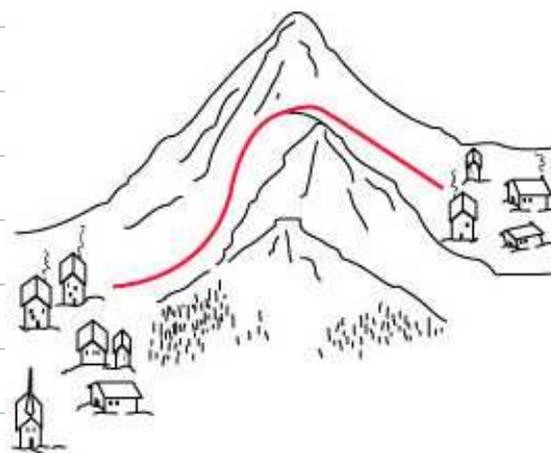
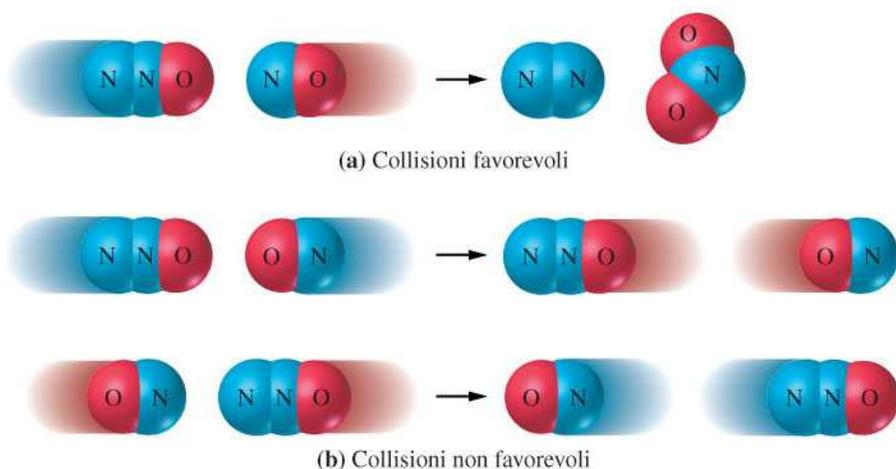
Equazione di Arrhenius

All'aumentare della temperatura aumenta la costante di velocità e quindi la velocità della reazione



Controllo della velocità

Sulla base della *teoria degli urti* è possibile dire che una reazione avviene solo se le due molecole reagenti si urtano con energia non inferiore all'**energia di attivazione E_a** . Più è alta E_a più difficile sarà la reazione.



▲ FIGURA 15-9 Collisioni molecolari e reazioni chimiche
(a) Collisione favorevole tra molecole N_2O ed NO , che porta ai prodotti N_2 ed NO_2 . (b) Due collisioni sfavorevoli tra N_2O ed NO ; gli urti non portano a reazione.

Catalizzatori

Un catalizzatore non modifica l'equilibrio, si ritrova imperturbato tra i prodotti, interagisce con i reagenti/prodotti portando ad un percorso di reazione alternativo con E_a più bassa.

