

CHIMICA GENERALE ED INORGANICA E LABORATORIO

cod. 00966

Docente:

Roberto Esposito
roberto.esposito@unina.it

Lezione 22

- Cenni di Termodinamica
- Cenni di Cinetica chimica

TERMODINAMICA

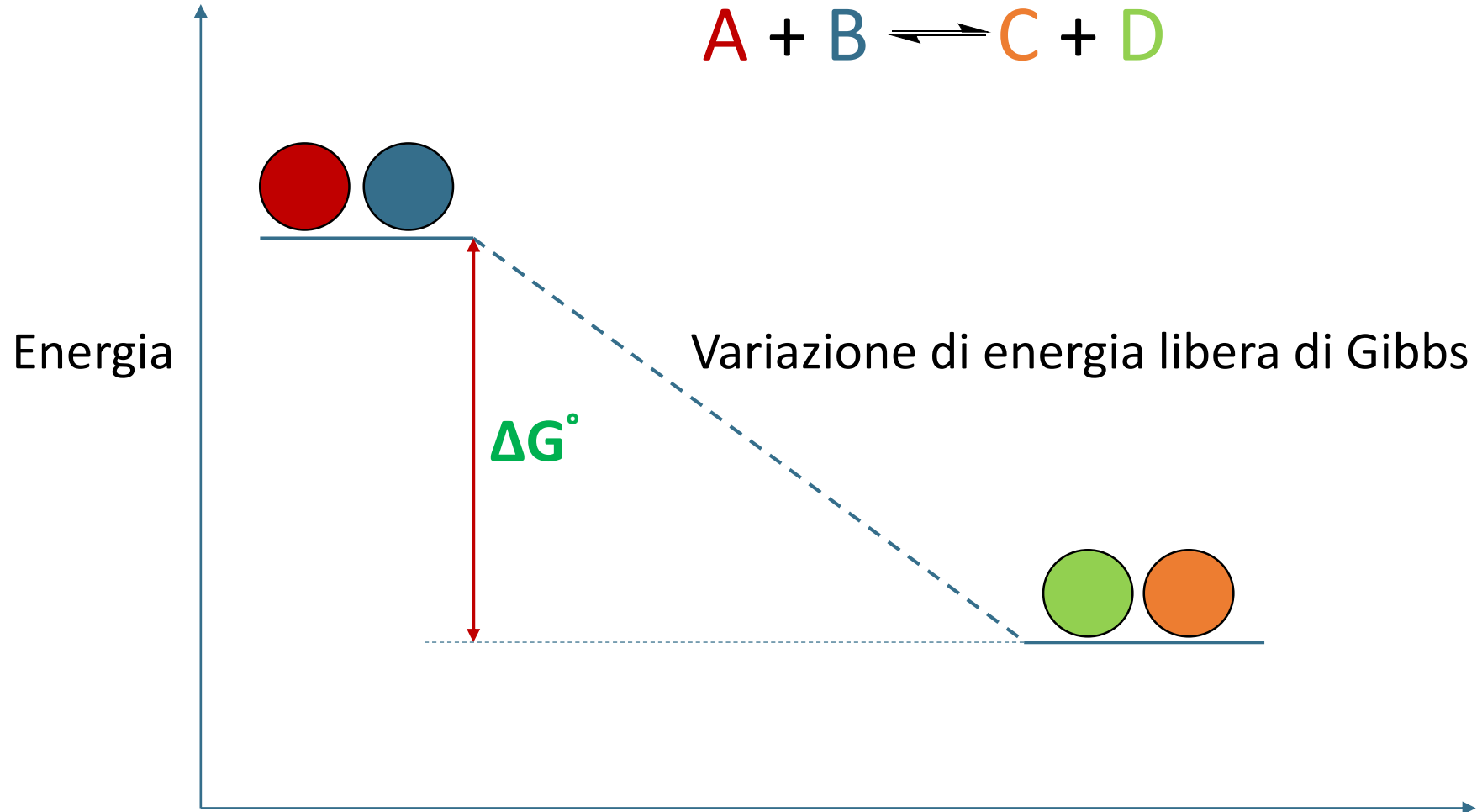
Determina se un processo avviene oppure no.

O meglio, determina se una reazione avviene in un verso o nel verso opposto (ci dice la costante di equilibrio di una reazione).

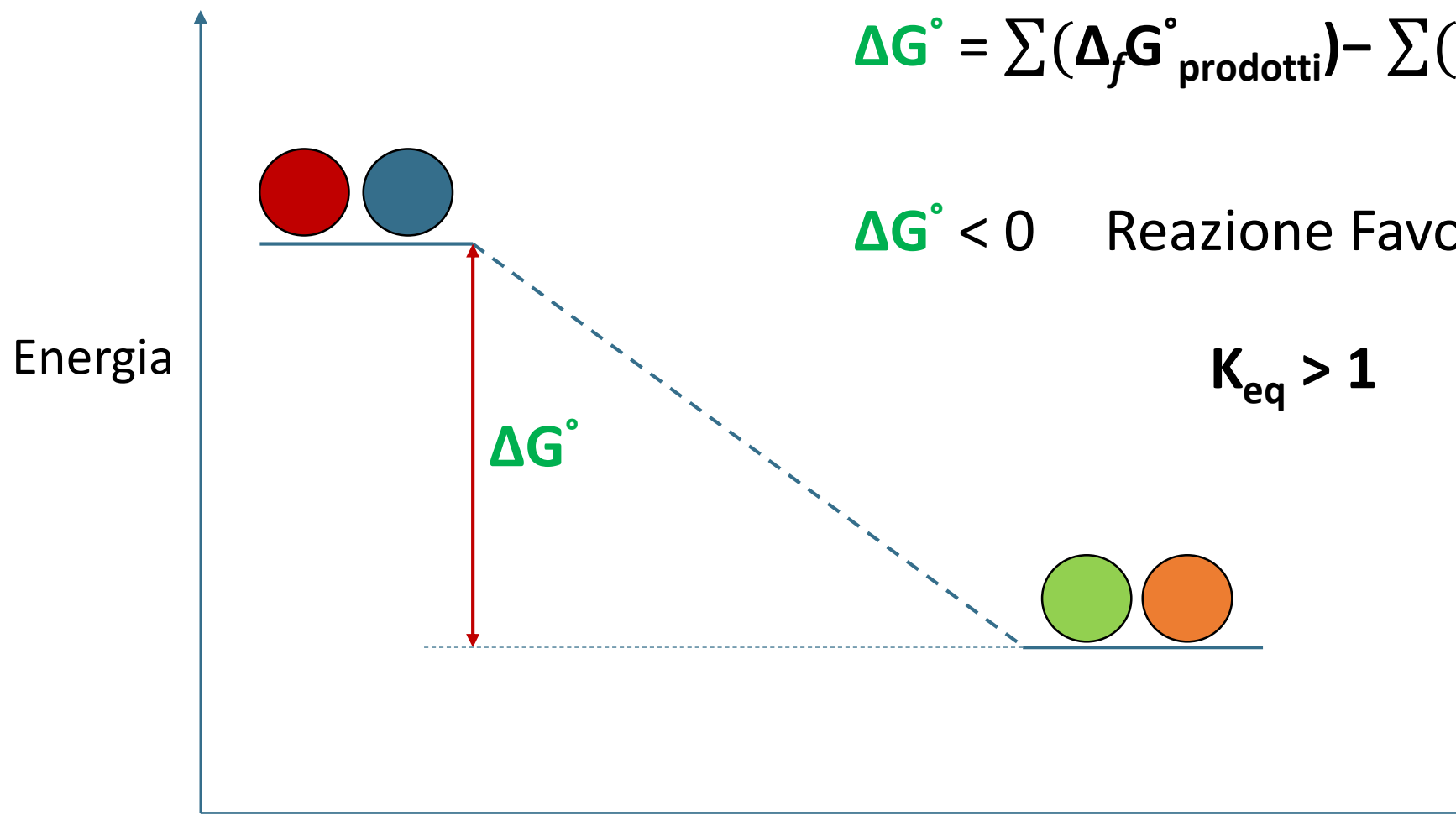
CINETICA

Ci dice quanto velocemente avviene un processo.

TERMODINAMICA - L'energia nelle reazioni



TERMODINAMICA - L'energia nelle reazioni

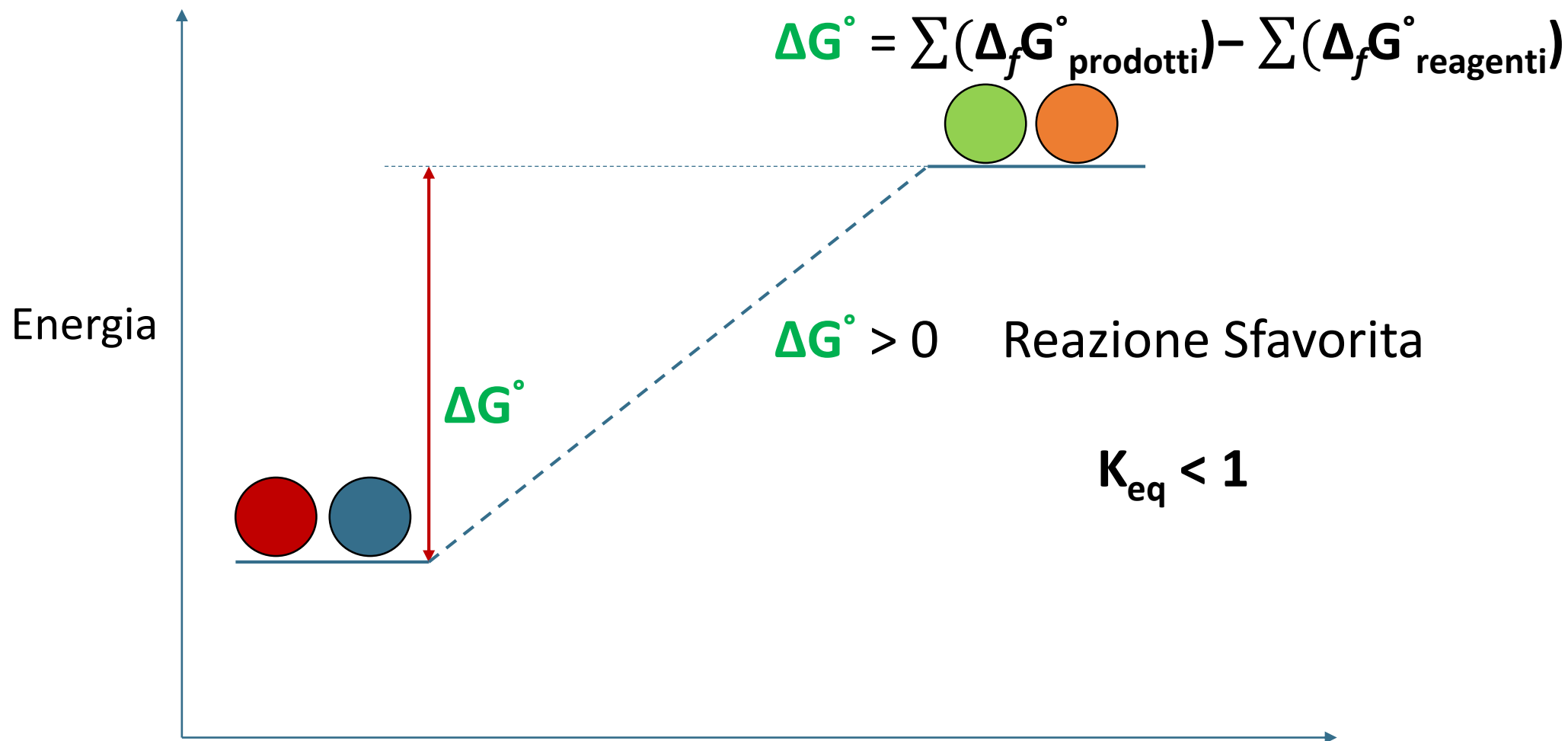


$$\Delta G^\circ = \sum(\Delta_f G^\circ_{\text{prodotti}}) - \sum(\Delta_f G^\circ_{\text{reagenti}})$$

$\Delta G^\circ < 0$ Reazione Favorita

$$K_{\text{eq}} > 1$$

TERMODINAMICA - L'energia nelle reazioni



TERMODINAMICA – La costante di equilibrio di una reazione

$$\Delta G^\circ = -2.303 RT \log K_{eq}$$

$$\Delta G^\circ < 0 \text{ allora } K_{eq} > 1$$

$$\Delta G^\circ = 0 \text{ allora } K_{eq} = 1$$

$$\Delta G^\circ > 0 \text{ allora } K_{eq} < 1$$

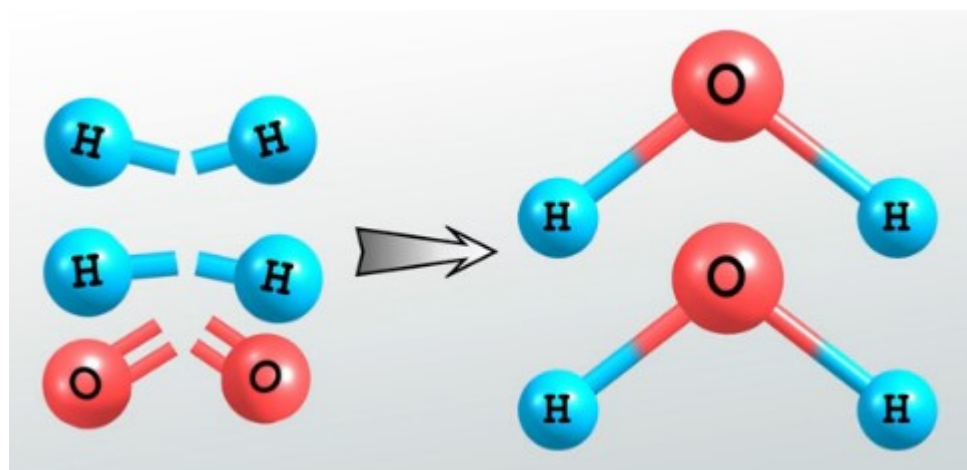
Più precisamente $\Delta G = \Delta G^\circ - 2.303 RT \log Q$

ΔG varia fino a divenire **0** quando $Q = K_{eq}$

TERMODINAMICA – L'energia libera di Gibbs

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

ΔH° : v. Entalpia (v. Energia Interna a P cost.) se > 0 la reazione è endotermica
se < 0 la reazione è esotermica



TERMODINAMICA – L'energia libera di Gibbs

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

ΔS° : v. Entropia se > 0 aumenta il grado di disordine del sistema
se < 0 diminuisce il grado di disordine del sistema



TERMODINAMICA – L'energia libera di Gibbs

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

ΔH°	ΔS°	ΔG°	
+	-	+	La reazione è sempre sfavorita
-	+	-	La reazione è sempre favorita
+	+	+ T bassa; - T alta	Sfavorita a bassa T; favorita ad alta T
-	-	- T bassa; + T alta	Favorita a bassa T; sfavorita ad alta T

CINETICA – La velocità



A



B

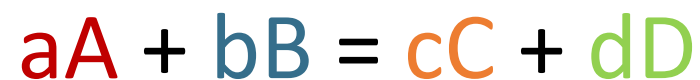
$$v_m = \frac{\Delta s}{\Delta t}$$

CINETICA – La velocità



$$v_i = \frac{ds}{dt}$$

CINETICA – La velocità in chimica



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

$$v_i = - \frac{d[A]}{dt}$$

CINETICA – Dipendenze della velocità



concentrazione dei reagenti



temperatura



presenza di catalizzatori

CINETICA – Dipendenze della velocità



concentrazione dei reagenti

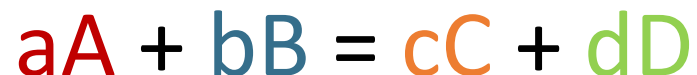


temperatura



presenza di catalizzatori

CINETICA – Legge cinetica



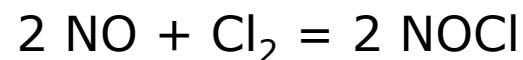
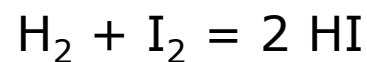
$$v = k[A]^x[B]^y$$

k = costante di velocità

x = ordine di reazione rispetto ad **A**

y = ordine di reazione rispetto ad **B**

x+y = ordine di reazione



$$v = k[\text{N}_2\text{O}_5]$$

$$v = k[\text{H}_2][\text{I}_2]$$

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

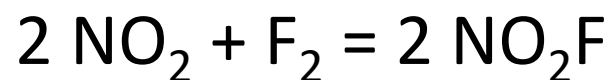
$$v = k[\text{N}_2\text{O}]$$

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

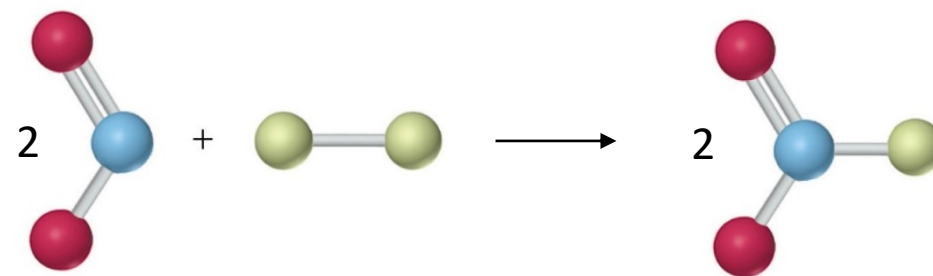
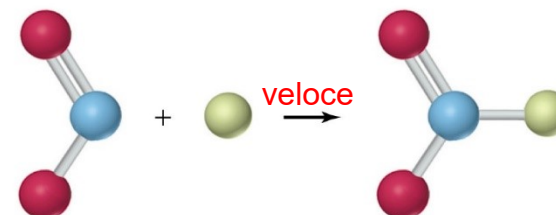
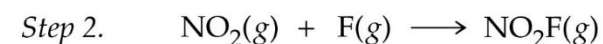
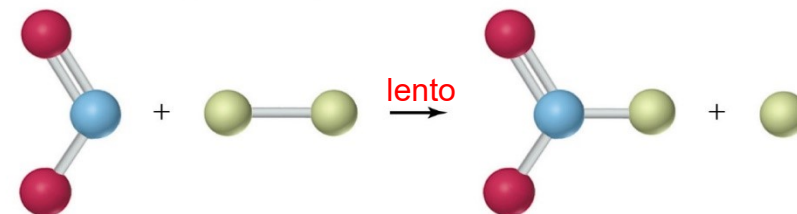
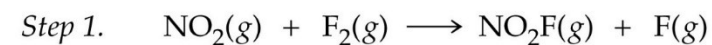
Ordini di reazione e costante sono determinati sperimentalmente!

CINETICA – Meccanismo di reazione

La sequenza di **stadi elementari** con cui procede una reazione chimica.

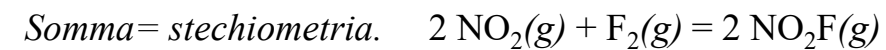
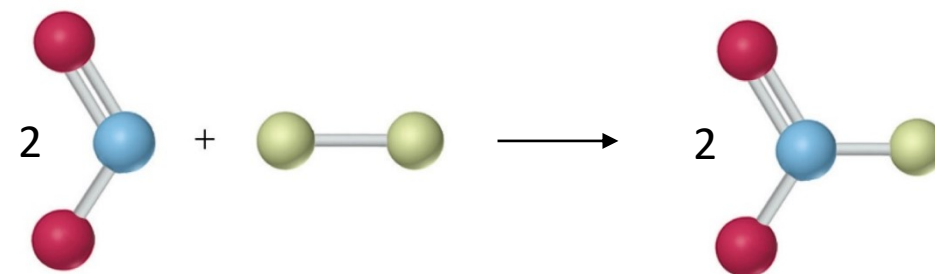
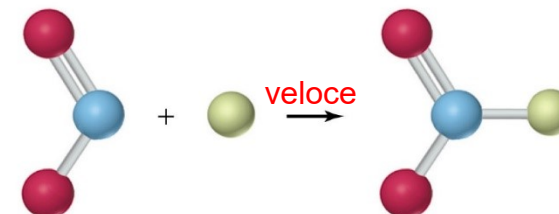
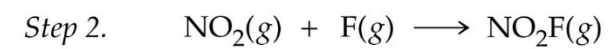
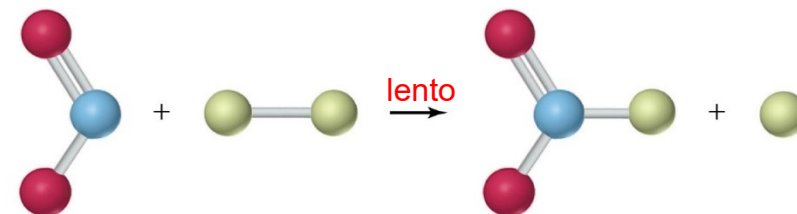
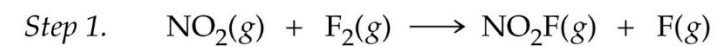


$$v = k[\text{NO}_2][\text{F}_2]$$



Somma = stechiometria. $2 \text{NO}_2(\text{g}) + \text{F}_2(\text{g}) = 2 \text{NO}_2\text{F}(\text{g})$

CINETICA – Meccanismo di reazione



CINETICA – Dipendenze della velocità



concentrazione dei reagenti

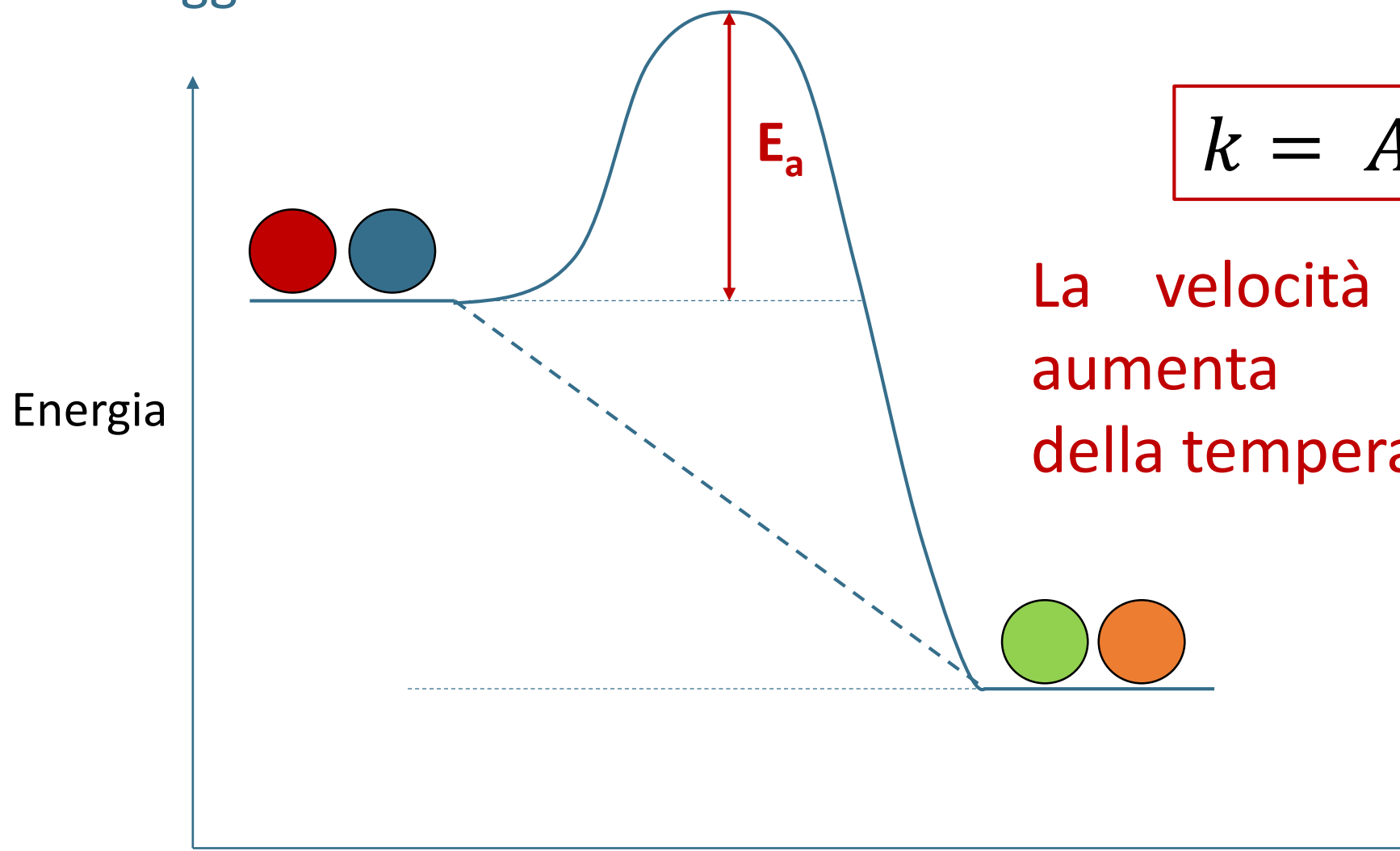


temperatura



presenza di catalizzatori

CINETICA – Legge di Arrhenius



$$k = A e^{-E_a/RT}$$

La velocità di reazione
aumenta all'aumentare
della temperatura!

CINETICA – Dipendenze della velocità



concentrazione dei reagenti

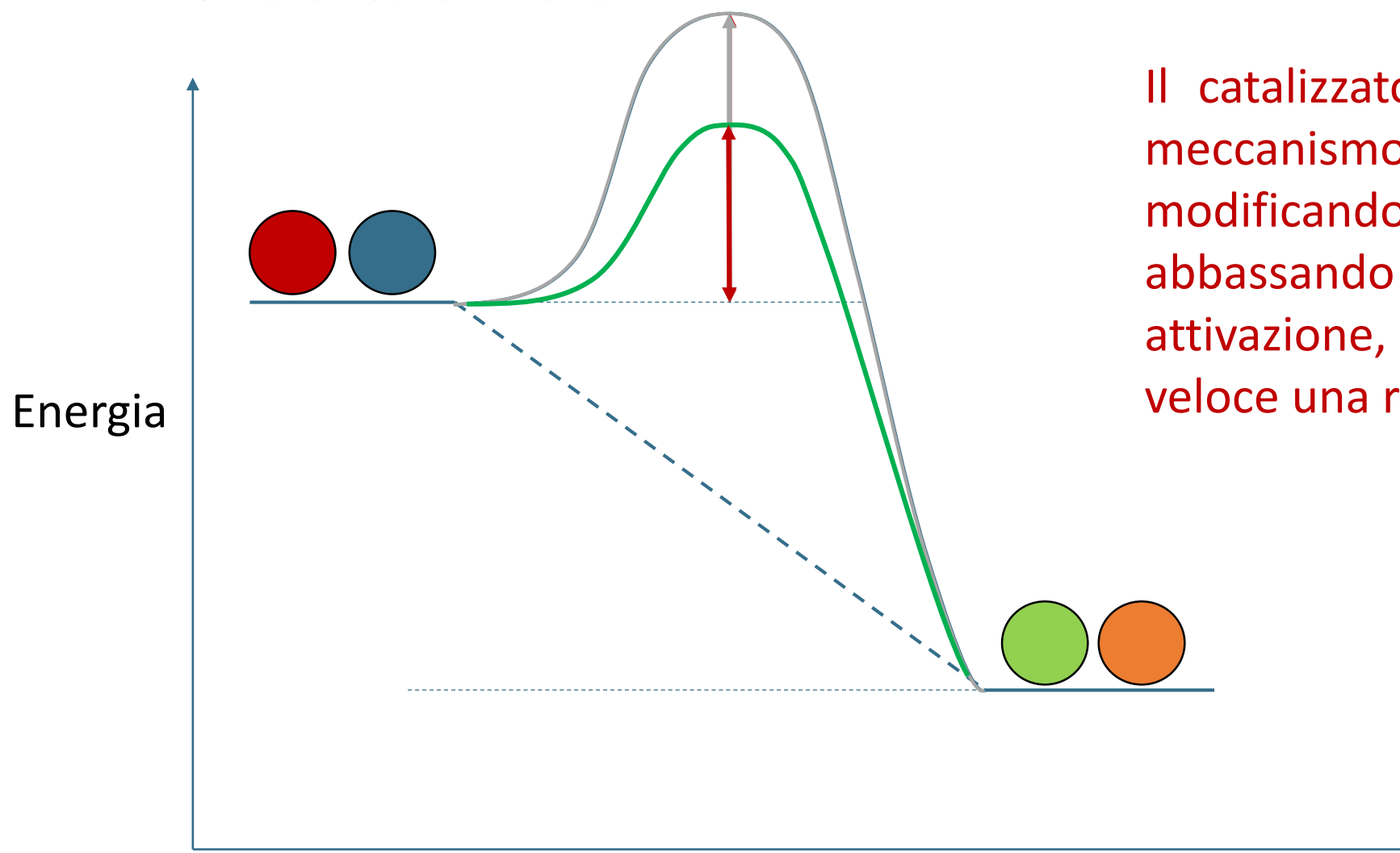


temperatura



presenza di catalizzatori

CINETICA – Effetto di catalizzatori



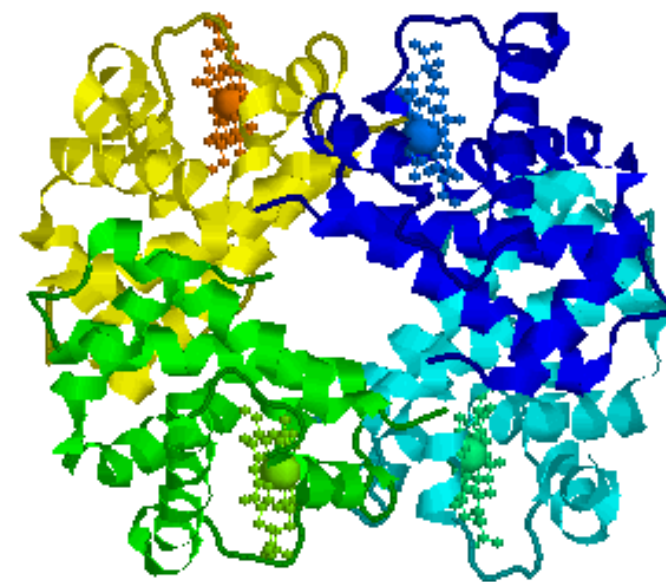
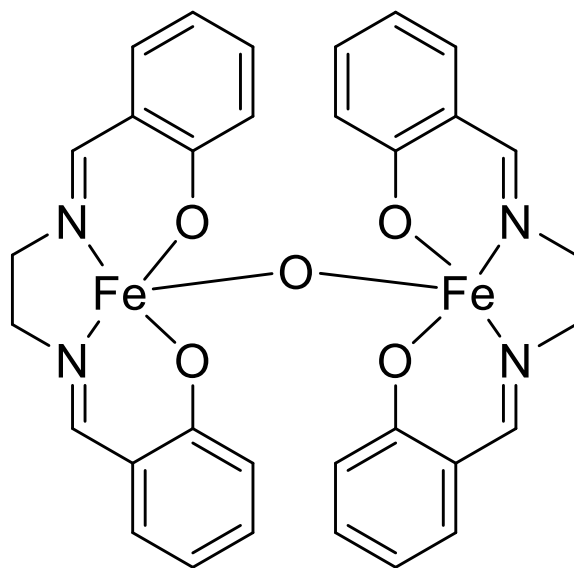
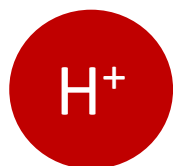
Il catalizzatore interviene sul meccanismo di reazione modificandone il percorso ed abbassando l'energia di attivazione, rendendo più veloce una reazione.

CINETICA – Catalizzatori

Catalisi **omogenea**: catalizzatore e reagenti nella stessa fase.

Catalisi **eterogenea**: catalizzatore e reagenti in fasi diverse.

Esempi:



TERMODINAMICA e CINETICA – percorso di reazione

