

## Corso di Studi di Fisica Corso di Chimica

Luigi Cerruti  
www.minerva.unito.it



Lezioni 25-26  
2010

## Programma: a che punto siamo?

ARGOMENTI	N. LEZIONI	TEORIA*	ESERCIZI
Proprietà dell'atomo e sistema periodico	6	6	
Nomenclatura e reazioni <i>Composizione delle sostanze, bilanciamento e stechiometria delle reazioni</i>	4	3	1
Legame chimico	4	4	
Proprietà dei gas e dei solidi <i>Leggi dei gas e stechiometria</i>	4	3	1
Termodinamica <i>Entalpia, energia libera di Gibbs</i>	6	5	1
Equilibrio chimico e cinetica chimica <i>Reazioni del primo ordine</i>	4	4	
Elettrochimica <i>Celle galvaniche, legge di Faraday, equazione di Nernst</i>	5	4	1
Liquidi, diagrammi di stato, soluzioni <i>Proprietà colligative</i>	5	4	1
Proprietà chimiche delle soluzioni <i>Prodotto di solubilità, pH e stechiometria</i>	4	3	1
Elementi di chimica inorganica	6	6	
Totali	48	42	6

\*IN TUTTE LE LEZIONI TEORICHE SARANNO DATI ESEMPI DI POSSIBILI DOMANDE D'ESAME



## Tre tipi di Sistema Un richiamo

- Sistema isolato:
  - Non scambia energia e materia con l'ambiente
  - Non è possibile ottenere sistemi sperimentali perfettamente isolati
- Sistema chiuso:
  - Scambia energia ma non materia con l'ambiente
  - E' il sistema tipico della chimica, in laboratorio e nell'industria
- Sistema aperto:
  - Scambia energia e materia con l'ambiente
  - Gli esseri viventi sono sistemi aperti
  - In alcuni casi, come con le soluzioni, i sistemi sono considerati chiusi per quanto riguarda le concentrazioni
    - Sulle concentrazioni vedi appunti

Una questione importante: gli scambi di informazione

## Un paio di riferimenti matematici

**Nota matematica: funzioni omogenee**

Una funzione omogenea di grado  $n$  è definita

$$f(\lambda x) = \lambda^n f(x)$$

se  $n = 1$  la funzione  $f$  si dice omogenea del I ordine.

**Nota Matematica: Teorema di Eulero**

Consideriamo una funzione  $f(x_1, \dots, x_n)$  omogenea del I ordine nelle variabili  $\{x_i\}$ . Il teorema di Eulero stabilisce che

$$f(x_1, \dots, x_n) = \sum_{i=1}^n \left( \frac{\partial f}{\partial x_i} \right) x_i$$

## Il potenziale chimico

- Il **potenziale chimico** è una **grandezza parziale molare** ed è dato dalla derivata parziale dell'energia libera di Gibbs o energia di Gibbs  $G(T, p, n_1, n_2, \dots, n_k)$  rispetto al numero di moli del componente  $i$ -esimo, mantenendo costante pressione, temperatura e composizione rispetto alle altre  $j$ -esime specie:

$$\mu_i = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_{j \neq i}}$$

- Essendo  $G$  una funzione omogenea del primo ordine, per il teorema di Eulero si ha una relazione molto importante, e ricordando ancora che  $T$  e  $p$  sono costanti:

$$G = \sum_i \mu_i n_i = \sum_i n_i \mu_i$$

## Il potenziale chimico

- L'energia libera di una miscela è la somma delle energie molari parziali dei diversi componenti chimici, moltiplicate per il loro numero di moli.

$$G = \sum_i n_i \mu_i$$

- Per un sistema ad un solo componente  $G/n = \mu$ ; il potenziale coincide con il valore dell'energia di Gibbs molare  $G_m$ , valore che finora abbiamo indicato con  $\Delta G_f^\circ$

$$\Delta G_f^\circ = G_m$$

## Equilibrio termodinamico

- Un sistema è in **equilibrio termodinamico** quando tutte grandezze intensive che lo definiscono sono eguali in ogni 'punto' del sistema e costanti nel tempo
- Le grandezze intensive rilevanti sono pressione, temperatura e potenziali chimici
  - Eguaglianza nello spazio del sistema e costanza nel tempo della **pressione** definiscono l'**equilibrio meccanico**
    - I cambiamenti di pressione agiscono spesso sull'equilibrio chimico e sono rilevanti nello studio dell'equilibrio delle fasi
  - Eguaglianza nello spazio del sistema e costanza nel tempo della **temperatura** definiscono l'**equilibrio termico**
  - Eguaglianza nello spazio del sistema e costanza nel tempo dei **potenziali chimici** definiscono l'**equilibrio chimico**

## Sistemi ed equilibrio

- Sistema isolato:
  - Raggiunge sempre l'equilibrio
- Sistema chiuso:
  - Raggiunge sempre l'equilibrio dopo che è cessato il flusso di energia (è in equilibrio termico con l'ambiente)
    - Non esistono flussi di energia 'eterni'
- Sistema aperto:
  - Non raggiunge 'mai' l'equilibrio
  - Può ottenere uno stato stazionario

# L'equilibrio chimico

- Per una reazione l'**equilibrio** è la **condizione dipendente dalla temperatura** in cui i **potenziali chimici\*** delle specie chimiche presenti nel sistema sono **costanti nel tempo**.
- Questo avviene quando una reazione chimica procede con la stessa velocità della reazione inversa, cioè quando la velocità di formazione dei prodotti eguaglia la velocità di reazione inversa di formazione dei reagenti.
- Si tratta di un equilibrio dinamico
- Tutte le reazioni chimiche andrebbero considerate di equilibrio, ma nella pratica quando le concentrazioni residue di reagenti sono minime le reazioni vengono considerate '**reazioni a completamento**'.
  - \* Ci si potrebbe riferire più semplicemente alle concentrazioni, ma in alcuni casi – come l'equilibrio fra fasi diverse della stessa sostanza – è indispensabile ricorrere all'eguaglianza e costanza dei potenziali chimici nelle diverse fasi

# Equilibrio $A \leftrightarrow B$



- Nessuna reazione va a completamento
- Tutte le reazioni raggiungono l'equilibrio
- All'equilibrio la velocità con cui B si trasforma in A è identica alla velocità con cui A si trasforma in B

Qual'è la composizione all'equilibrio?

# Equilibrio $A \leftrightarrow B$

- Consideriamo separatamente le due reazioni



- Calcolando i  $\Delta G_r^\circ$  (uno l'opposto dell'altro) possiamo stabilire quale delle due è spontanea
- Supponiamo che la prima reazione sia spontanea
$$\Delta G_r^\circ = G_{B,m} - G_{A,m} = \mu_B - \mu_A < 0$$
( si noti che allora è  $\mu_B < \mu_A$ )
- Ma la seconda reazione non è spontanea. Come è possibile che essa avvenga e che si instauri un equilibrio?
  - Deve entrare in gioco un'altra variabile: la composizione del sistema

# Grado di avanzamento di una reazione

- Consideriamo ancora la reazione  $A \rightarrow B$
- Supponiamo che una quantità infinitesima  $d\xi$  di A si trasformi in B
- Allora
$$dn_A = -d\xi \text{ (negativo perché si consuma)}$$
$$dn_B = d\xi \text{ (positivo perché si crea)}$$
- $\xi$  è il **grado di avanzamento** della reazione (e si misura in moli)
- Il grado di avanzamento della reazione può assumere questi valori:  $0 < \xi < 1$

## dG in funzione della composizione

- Calcoliamo ora la variazione infinitesima di energia di Gibbs, tenendo conto che G è funzione della composizione

$$dG(T, p, n_A, n_B) =$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right) dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right) dp + \left(\frac{\partial G}{\partial n_A}\right) dn_A + \left(\frac{\partial G}{\partial n_B}\right) dn_B$$

Con T e p costanti questi due termini vanno a zero

 $\mu_A$ 
 $\mu_B$ 

## Grado di avanzamento e dG

- A pressione e temperatura costanti, la variazione infinitesima di G è

$$dG_{T,p} = \mu_A dn_A + \mu_B dn_B$$

- Sostituendo  $dn_A = -d\xi$  e  $dn_B = d\xi$

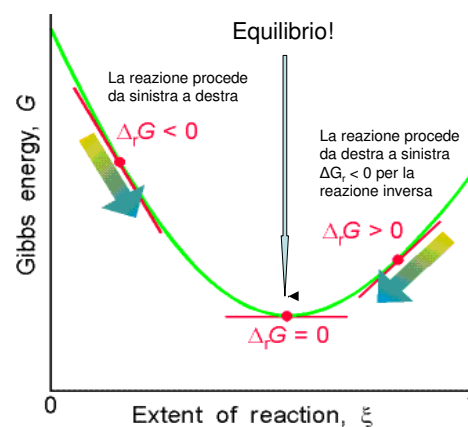
$$dG_{T,p} = -\mu_A d\xi + \mu_B d\xi = (\mu_B - \mu_A) d\xi$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p} = (\mu_B - \mu_A) = \Delta_r G$$

## Condizione di Equilibrio

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p} = \Delta_r G$$

- Il  $\Delta_r G$  rappresenta la pendenza della curva di G all'avanzare della reazione
- L'equilibrio si raggiunge quando  $\Delta_r G = 0$



$$\Delta_r G = 0 = \mu_B - \mu_A$$

$$\mu_B = \mu_A$$

## La velocità delle reazioni

- Un aspetto fondamentale delle reazioni chimiche è la velocità con la quale esse avvengono.
- Vi sono reazioni che sono talmente lente da essere completamente prive di ogni applicazione (*cineticamente impedita*) o, al contrario, vi sono reazioni talmente veloci da essere incontrollabili o addirittura pericolose.
- La **velocità** di una reazione chimica può aiutare a svelare i dettagli delle serie di passaggi attraverso i quali la reazione stessa avviene. Questi passaggi costituiscono il 'meccanismo' di reazione.
- La **velocità** di una reazione chimica dipende da alcuni fattori:
  - Temperatura
  - Pressione (solo per i gas)
  - Concentrazione
  - Capacità dei reagenti di entrare in contatto fra di loro
  - Presenza di catalizzatori

## La velocità di reazione

- La velocità  $v$  di una reazione è definita come la variazione della quantità di un componente nell'unità di tempo: normalmente ci si riferisce alla concentrazione  $C$

$$v = |dC / dt|$$

- $v$  è espressa come valore assoluto (simboleggiato dalle due barre verticali) poiché, se si controlla la variazione di concentrazione di un reagente, la variazione sarà negativa ( $-dC/dt$ ); se si controlla invece quella di un prodotto, sarà positiva ( $+dC/dt$ ); per convenzione la velocità di reazione è sempre positiva.

## Velocità di reazione

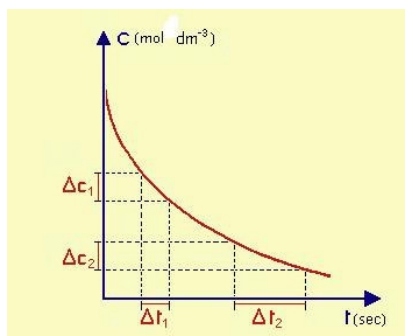
- Si definisce velocità di una reazione la variazione della concentrazione delle sostanze presenti nel sistema in funzione del tempo. Considerando una reazione generica:



- La velocità può essere espressa dalla diminuzione della concentrazione dei reagenti, oppure dall'aumento dei prodotti. Se espressa in funzione dei reagenti, per convenzione anteposiamo alla variazione della concentrazione un segno "-". Inoltre, per renderci indipendenti dai coefficienti stechiometrici con cui le sostanze intervengono nella reazione, dividiamo per i rispettivi coefficienti:

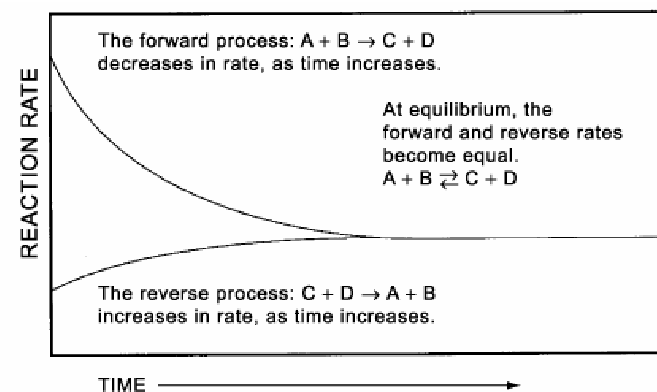
$$v = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt}$$
$$= \frac{1}{c} \frac{d[C]}{dt} = \frac{1}{d} \frac{d[D]}{dt}$$

## La velocità di reazione



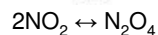
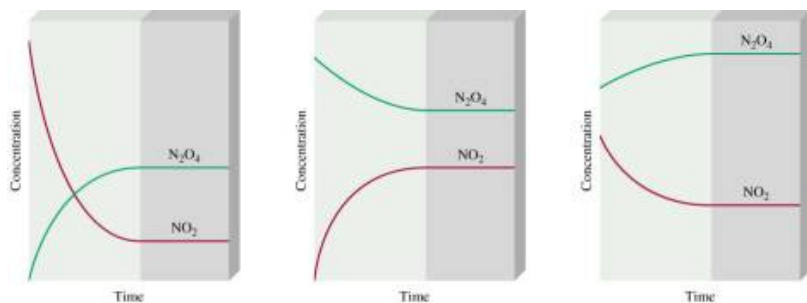
- La concentrazione  $C$  di un reagente diminuisce nel tempo con andamento asintotico verso un valore limite.
- Al procedere della reazione, il  $\Delta C$  diminuisce progressivamente, tendendo a zero, a parità di intervallo di tempo  $\Delta t$  considerato.
- Al procedere della reazione, per avere la stessa variazione di concentrazione  $\Delta C$ , occorrono tempi sempre più lunghi.

## Equilibrio chimico e velocità di reazione



## Equilibrio chimico

### Un esperimento



$$K_p = \frac{p(\text{N}_2\text{O}_4)}{p^2(\text{NO}_2)}$$

Qui le concentrazioni sono espresse con le pressioni parziali

## Misura sperimentale della costante di equilibrio

Experimental data			Calculations from data		
$[\text{H}_2]$	$[\text{I}_2]$	$[\text{HI}]$	$\frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]}$	$\frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]} = K_{\text{eq}}$	Deviation from average $K_{\text{eq}}$
18.14	0.41	19.38	2.60	50.50	-0.03
10.96	1.89	32.61	1.57	51.34	+0.71
4.57	8.69	46.28	1.16	53.93	+3.40
2.23	23.95	51.30	0.96	49.27	-1.26
0.86	67.90	53.40	0.91	48.83	-1.70
0.65	87.29	52.92	0.93	49.35	-1.18
				6) 303.22	6) 8.28
				50.53	1.38
Average $K_{\text{eq}} = 50.53$			$\frac{1.38}{50.53} \times 100 = 2.7\%$ mean deviation		

<sup>a</sup>For the reaction  $\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{HI}(\text{g})$ , at  $448^\circ\text{C}$  in a sulfur vapor constant-temperature bath. Concentrations are in mole per liter  $\times 10^{+3}$  (e.g., the first hydrogen concentration is  $18.14 \times 10^{-3}$  mole liter $^{-1}$ ).

## Legge dell'azione di massa



Legge dell'azione di massa

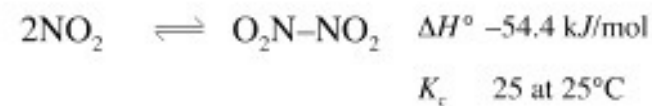
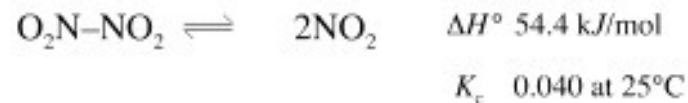
$$\frac{[\text{C}]^c [\text{D}]^d}{[\text{A}]^a [\text{B}]^b} = K_c$$

Il caso dei gas

$$\frac{[p_c]^c [p_d]^d}{[p_a]^a [p_b]^b} = K_p$$

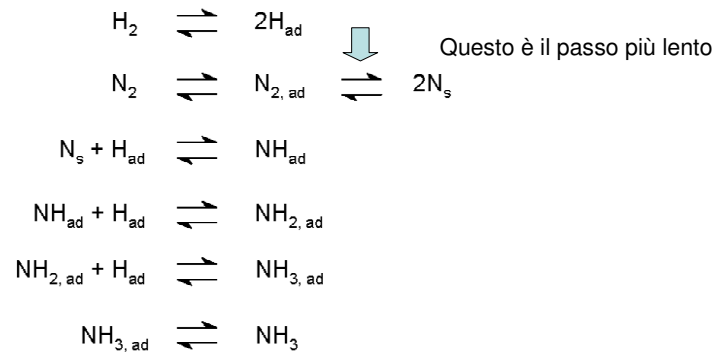
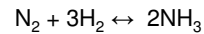
## Il verso delle reazioni

### Costanti di equilibrio e calore scambiato



## Reazioni chimiche

### Scritture formali e dinamiche molecolari



## Il principio di Le Châtelier

- Il principio di Le Châtelier è un principio di termodinamica chimica, secondo il quale
  - Ogni sistema tende a reagire ad una modifica impostagli dall'esterno minimizzandone gli effetti
- Il principio vale solo per sistemi in equilibrio
- Prende il nome da Henri Le Châtelier che per primo lo enunciò chiaramente nel 1884

## Il principio di Le Châtelier

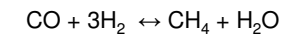
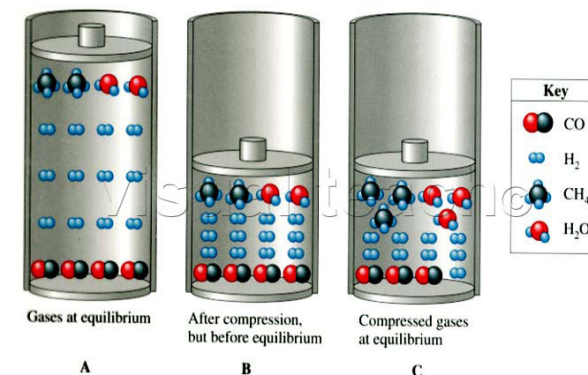
### Aggiunta di una sostanza



L'aggiunta della sostanza C fa avvenire la reazione verso sinistra  
L'aggiunta della sostanza A fa avvenire la reazione verso destra

## Principio di Le Chatellier

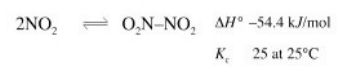
### Effetto della pressione



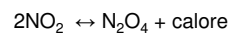
Un aumento di pressione favorisce la produzione di acqua e metano



## Principio di Le Châtelier Effetto della temperatura



$\text{NO}_2$  a sinistra  
 $\text{N}_2\text{O}_4$  a destra



Nel pallone  
immerso nel  
ghiaccio viene  
sottratto calore

Nel pallone  
immerso in acqua  
bollente viene  
aggiunto calore