

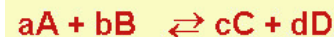
Corso di Studi di Fisica
Corso di Chimica

Luigi Cerruti
www.minerva.unito.it



Lezione 27-28
2010

Legge dell'azione di massa



Legge dell'azione di massa

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

Il caso dei gas:
utilizziamo le
pressioni parziali

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

Per definizione le
concentrazioni sono
all'equilibrio

Misura sperimentale della costante di equilibrio

Experimental data			Calculations from data		
[H ₂]	[I ₂]	[HI]	$\frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]}$	$\frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]} = K_{eq}$	Deviation from average K_{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 $K_{eq} = 50.53$ $\frac{1.38}{50.53} \times 100 = 2.7\%$ mean deviation

^aFor the reaction $H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2HI(g)$, at 448°C in a sulfur vapor constant-temperature bath. Concentrations are in mole per liter $\times 10^{+3}$ (e.g., the first hydrogen concentration is 18.14×10^{-3} mole liter⁻¹).

Reazioni e concentrazioni
Equilibrio e non equilibrio

Quando un reazione chimica giunge all'equilibrio le concentrazioni rimangono costanti secondo il vincolo determinato dalla costante di equilibrio K



la costante di equilibrio è data come $K = \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]}$

dove [j] indica la concentrazione della j-esima specie in mol/L

In condizioni di **non equilibrio**, le concentrazioni variano nel tempo e si evolvono dal valore iniziale all'atto della miscela dei reagenti, fino a raggiungere il valore costante dello stato di equilibrio.

Obiettivo della **cinetica chimica**: caratterizzare **in modo quantitativo** l'evoluzione temporale delle concentrazioni in condizioni di non equilibrio.

Conoscendo la k di equilibrio mediante il **quoziente di reazione** è possibile prevedere **in modo qualitativo** il successivo andamento della reazione

Quoziente di reazione

- Il rapporto di concentrazioni vincolato dalla legge dell'azione di massa e' uguale alla costante di equilibrio solo quando le concentrazioni usate sono quelle di equilibrio.
 - Se le concentrazioni non sono quelle all'equilibrio, si definisce un **quoziente di reazione** indicato con la lettera **Q**
- Data la reazione $3\text{H}_2(\text{g}) + \text{N}_2(\text{g}) \leftrightarrow 2\text{NH}_3(\text{g})$, se indichiamo le concentrazioni con le pressioni parziali P_j per la j-esima specie, il quoziente di reazione è dato da:

$$Q = \frac{P_{\text{NH}_3}^2}{P_{\text{H}_2}^3 P_{\text{N}_2}}$$

Qui le pressioni parziali corrispondono ad uno stato qualsiasi del sistema, in generale di non equilibrio

Vedi appunti

Quoziente di reazione

Principio di Le Châtelier

$$Q = \frac{\prod_i [P_i]^{p_i}}{\prod_i [R_i]^{r_i}}$$

aumento della concentrazione di un reagente	$Q < K$	l'equilibrio si sposta verso i prodotti
diminuzione della concentrazione di un reagente	$Q > K$	l'equilibrio si sposta verso i reagenti
aumento della concentrazione di un prodotto	$Q > K$	l'equilibrio si sposta verso i reagenti
diminuzione della concentrazione di un prodotto	$Q < K$	l'equilibrio si sposta verso i prodotti

Fonte: <http://www.dschi.univ.trieste.it/~balducci/biotecnologie/slides/slides-OLD/node277.html>

Dipendenza di G_m dalla pressione

Con G_m indichiamo l'energia molare di Gibbs di una mole di sostanza in uno stato qualsiasi.

Esprimiamo dE utilizzando $dq=TdS$ e assumendo che il lavoro sia solo meccanico:

$$dE = TdS -pdV$$

Utilizziamo questa espressione per valutare dH, e in successione dG:

$$dH = d(E + pV) = TdS -pdV + pdV + Vdp = TdS + Vdp$$

$$dG = d(H-TS) = TdS + Vdp -TdS -SdT = -SdT + Vdp$$

Con **T=cost** abbiamo $dG = Vdp$. Calcolo ora il cambiamento di valore di G_m nel passaggio da una pressione iniziale p_i ad una pressione finale p_f ; V_m è il volume molare:

$$G_m(p_f) = G_m(p_i) + \int_{p_i}^{p_f} V_m dp$$

Calcolo di G_m a qualsiasi p

Se la sostanza a cui si riferisce G_m è in uno stato condensato V_m varia di pochissimo con la pressione, e possiamo scrivere:

$$G_m(p_f) \approx G_m(p_i) + V_m \int_{p_i}^{p_f} dp = G_m(p_i) + (p_f - p_i)V_m$$

Se la sostanza a cui si riferisce G_m è allo stato gassoso utilizziamo l'equazione di stato dei gas per indicare come varia V_m con la pressione:

$$G_m(p_f) = G_m(p_i) + \int_{p_i}^{p_f} \frac{RT}{p} dp = G_m(p_i) + RT \ln \left(\frac{p_f}{p_i} \right)$$

Se le condizioni iniziali sono quelle standard: $G_m(p) = G_m^\ominus + RT \ln \left(\frac{p}{p^\ominus} \right)$

Secondo le nostre notazioni e ricordando che $p^\ominus = 1$ abbiamo:

$$\Delta G = \Delta G_f^\ominus + RT \ln p$$

Si noti che ora p è un valore numerico privo di unità di misura

Energia libera di Gibbs

Tre relazioni fondamentali

- Conoscendo la ΔG_f° di una sostanza la relazione $\Delta G = \Delta G_f^\circ + RT \ln p$ ci permette di calcolare il valore dell'energia di Gibbs per una mole di sostanza a qualsiasi p
- Si ricavano facilmente altre due relazioni importanti:

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

- per $\Delta G = 0$, condizione di equilibrio, $Q=k$ e quindi

$$\Delta G_f^\circ = - RT \ln k$$

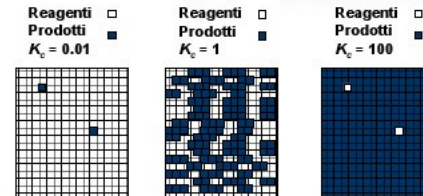
Vedi appunti

Valore di K e concentrazione dei prodotti

Importanza di poter prevedere la k di equilibrio

1 - Il valore di K_{eq} dice se all'equilibrio la miscela di reazione contiene un'elevata concentrazione di PRODOTTI:

- $K > 1$ Equilibrio spostato in favore dei PRODOTTI
- $K < 1$ Equilibrio spostato in favore dei REAGENTI
- $K = 1$ Concentrazione REAGENTI = Concentrazione PRODOTTI



2 - Il valore di K_{eq} permette di conoscere se un processo industriale darà luogo ad una quantità di prodotto tale da renderlo competitivo ad una data Temperatura.

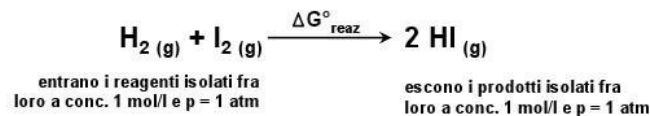
3 - È importante sottolineare che K_{eq} non dice dopo quanto tempo (ovvero a che velocità) si raggiungerà l'equilibrio.

Fonte: https://corsi.chem.polimi.it/gambarotti/Lezioni/lezione_12.pdf

Un commento su ΔG_f°

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

ΔG° rappresenta l'aumento o la diminuzione di energia libera quando reagenti (allo stato standard) si trasformano completamente nei prodotti (allo stato standard).



SITUAZIONE NON REALE

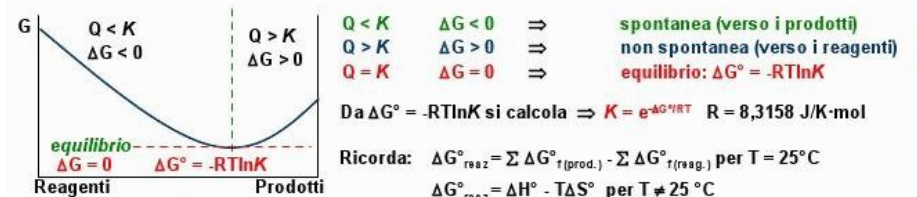
Fonte: https://corsi.chem.polimi.it/gambarotti/Lezioni/lezione_12.pdf

Quoziente di reazione e k di equilibrio

Sostituendo $\Delta G_f^\circ = - RT \ln K$ in $\Delta G = \Delta G_f^\circ + RT \ln Q$ otteniamo $\Delta G = RT \ln Q/K$

$$\Delta G = RT \ln(Q/K)$$

Permette di valutare il grado di avanzamento della reazione verso l'equilibrio partendo da una qualsiasi condizione iniziale (reale). Il segno di ΔG indica da quale parte si sposta la reazione per raggiungere l'equilibrio in condizioni non standard!



Fonte: https://corsi.chem.polimi.it/gambarotti/Lezioni/lezione_12.pdf

ΔG_r° e costante di equilibrio

Un commento

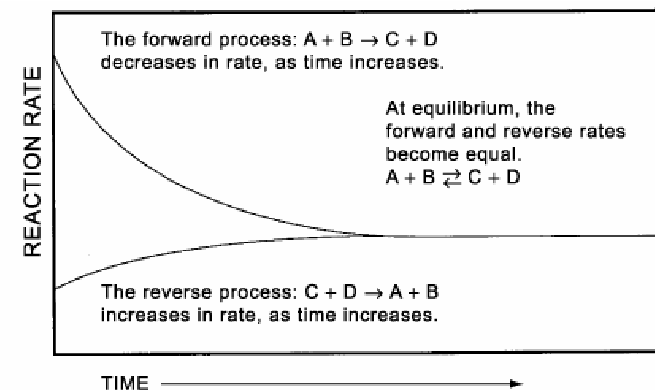
Da $\Delta G^\circ = -RT \ln K$ si calcola $\Rightarrow K = e^{-\Delta G^\circ / RT}$ $R = 8,3158 \text{ J/K}\cdot\text{mol}$

Ricorda: $\Delta G_{\text{reaz}}^\circ = \sum \Delta G_{\text{f(prod.)}}^\circ - \sum \Delta G_{\text{f(reag.)}}^\circ$ per $T = 25^\circ\text{C}$

$\Delta G_{\text{reaz}}^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$ per $T \neq 25^\circ\text{C}$

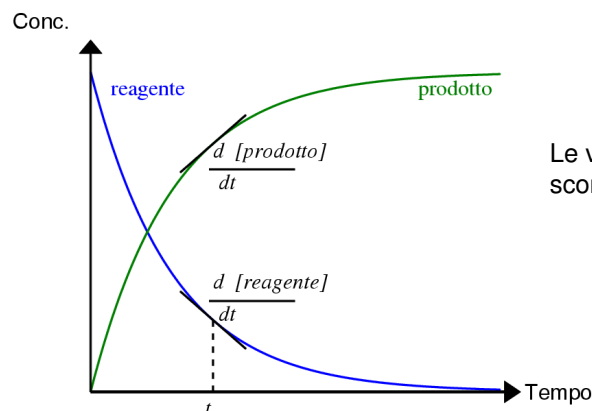
- Da queste relazioni è evidente che possiamo calcolare la costante di equilibrio di una reazione a partire dai valori tabulati di ΔH_f° ed S° per ogni sostanza che partecipi alla reazione

Equilibrio chimico e velocità di reazione



Le velocità di reazione

Le velocità di comparsa (o scomparsa) dei reagenti o prodotti dipendono dal tempo e sono definite come derivate della curva concentrazione in funzione del tempo



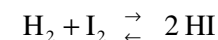
Le velocità di formazione o di scomparsa sono espresse in

$\text{mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$

Fonte: www.chimica.unipd.it/giorgio.moro/pubblica/CFB/cinetica.ppt

Le velocità di reazione

In generale le velocità di comparsa dei reagenti o dei prodotti sono diverse tra loro; ad esempio nella reazione:



per ogni mole di idrogeno che scompare si formano 2 moli di HI.

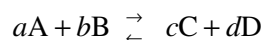
$$\frac{d[\text{HI}]}{dt} = -2 \frac{d[\text{H}_2]}{dt} = -2 \frac{d[\text{I}_2]}{dt}$$

Il valore della velocità dipende quindi da quale componente della reazione si considera.

Serve una definizione non ambigua della **velocità di reazione** che sia indipendente dal componente di riferimento.

Definizione di velocità di reazione

Per una reazione generica, di stechiometria



si definisce la **velocità di reazione** v :

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

Reagenti → segno **negativo**
derivata negativa

Prodotti → segno **positivo**
derivata positiva

Per la reazione: $H_2 + I_2 \rightleftharpoons 2HI$

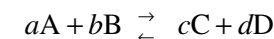
$$v = -\frac{d[H_2]}{dt} = -\frac{d[I_2]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d[HI]}{dt}$$

Fonte: www.chimica.unipd.it/giorgio.moro/pubblica/CFB/cinetica.ppt

La legge cinetica

Per un determinato ambiente di reazione (temperatura, solvente), la velocità di reazione è funzione delle concentrazioni istantanee delle specie coinvolte nella reazione.

Per la reazione generica



$$v = f([A],[B],[C],[D]): \text{ legge cinetica}$$

La legge cinetica per una data reazione è determinabile solo sperimentalmente

L'ordine di reazione

Se, per esempio, la legge cinetica è data da:

$$v = k[A]^2[B]$$

L'ordine di reazione complessivo è: 3
l'ordine di reazione rispetto ad A è: 2
l'ordine di reazione rispetto a B è: 1

Si dice anche:

legge del *terzo ordine* complessivo,
del *secondo ordine* in A,
del *primo ordine* in B

Casi semplici di leggi cinetiche

$$v = k[A]$$

Legge del primo ordine
[k] → s⁻¹; si ricordi che v è espressa come concentrazione/tempo

$$v = k[A]^2$$

Legge del secondo ordine complessivo
[k] = L mol⁻¹ s⁻¹

$$v = k[A][B]$$

Legge del secondo ordine complessivo
(primo ordine in A e B)
[k] = L mol⁻¹ s⁻¹

Le dimensioni di v sono mol L⁻¹ s⁻¹

Le concentrazioni sono espresse in mol L⁻¹

Reazione del primo ordine Legge integrata

Data la legge cinetica, si può calcolare l'evoluzione temporale delle concentrazioni mediante l'integrazione della legge cinetica. Indichiamo con $A(t)$ la concentrazione del reagente A al tempo t

Dalla legge in forma differenziale

$$\frac{-d A(t)}{dt} = k A(t) \quad \text{riscritta nella forma} \quad \frac{d A(t)}{A(t)} = -k dt$$

integrando fra il tempo iniziale $t=0$ e il tempo t , otteniamo

$$\ln A(t) - \ln A(0) = -k t$$

$$\ln A(t) = -k t + \ln A(0)$$

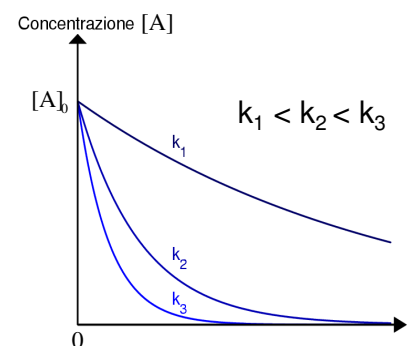
$A(0)$ è la concentrazione iniziale del reagente, a $t=0$

Reazioni del primo ordine Andamento variando k

$$\ln[A] = \ln[A]_0 - kt$$

$$\ln[A] - \ln[A]_0 = \ln \frac{[A]}{[A]_0} = -kt \Rightarrow \frac{[A]}{[A]_0} = \exp(-kt)$$

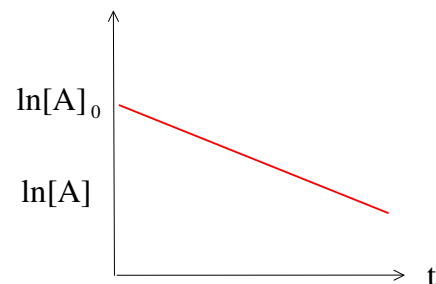
$$[A] = [A]_0 \exp(-kt)$$



Fonte:
www.chimica.unipd.it/giorgio.moro/
pubblica/CFB/cinetica.ppt

Reazioni del primo ordine Scala logaritmica delle concentrazioni

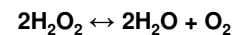
Con una scala logaritmica delle concentrazioni si ottiene un diagramma lineare



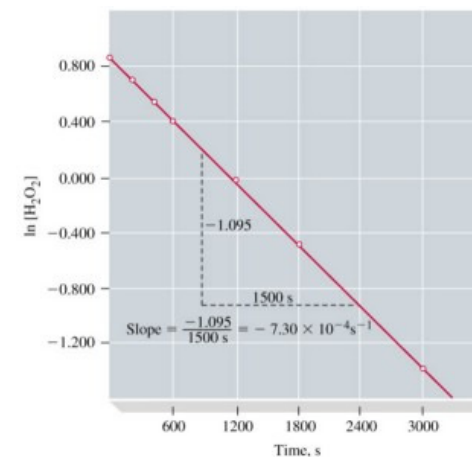
Una reazione del primo ordine

Decomposition of H_2O_2

Time, s	$[H_2O_2]$, M
0	2.32
200	2.01
400	1.72
600	1.49
1200	0.98
1800	0.62
3000	0.25



Fonte: Chimica Generale
Petrucci, Harwood, Herring
Ed. americana



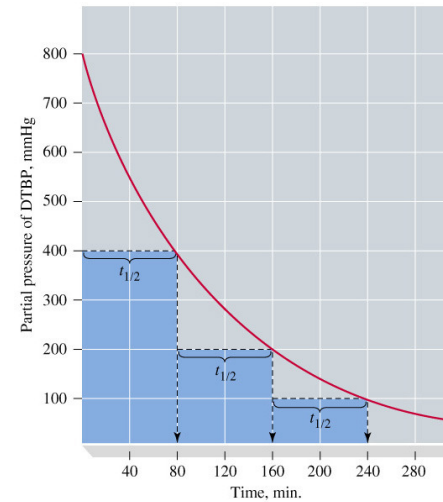
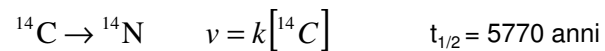
Tempo di dimezzamento

$t_{1/2}$ = tempo di dimezzamento di un reagente rispetto allo stato iniziale
(in questo caso $[A] = [A]_0 / 2$)

$$-kt_{1/2} = \ln \frac{[A]}{[A]_0} = \ln \frac{1}{2} = -\ln 2$$

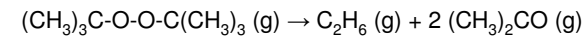
$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} : \text{indipendente dalla concentrazione iniziale!}$$

Esempio di tempo di dimezzamento per il decadimento radioattivo di nuclei



Una reazione del primo ordine
Decomposizione del
di-tert-butilperossido

Composto utilizzato come
catalizzatore di
polimerizzazione



Fonte: Chimica Generale
Petrucci, Harwood, Herring
Ed. americana

Macroscopico vs. microscopico

Descrizione **macroscopica** della cinetica chimica: dipendenza temporale delle **concentrazioni**.

Descrizione **microscopica** della cinetica chimica: trasformazione delle molecole secondo **processi elementari**

Due tipi di processi elementari:

1) processi **unimolecolari** (ad esempio il decadimento radioattivo)



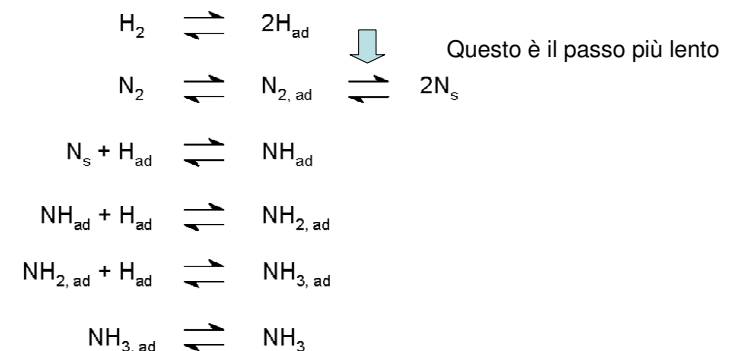
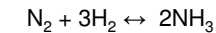
2) processi **bimolecolari**



La cinetica osservabile macroscopicamente è l'esito di un insieme di processi elementari, descritti dal **meccanismo di reazione** costituito in generale da più **stadi** identificati con processi elementari.

Reazioni chimiche

Scritture formali e dinamiche molecolari



L'equazione di Arrhenius

Costanti cinetiche k dei processi elementari dipendono da

- Ambiente di reazione (gas o soluzione?, quale solvente?)
- Dalla temperatura: $k(T)$

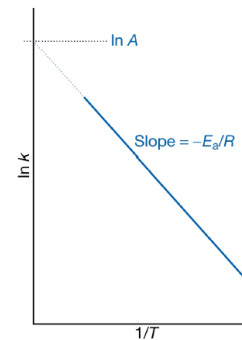
Empiricamente si trova che spesso $k(T)$ è data dall' **equazione di Arrhenius**

$$k(T) = A \exp(-E_a / RT)$$

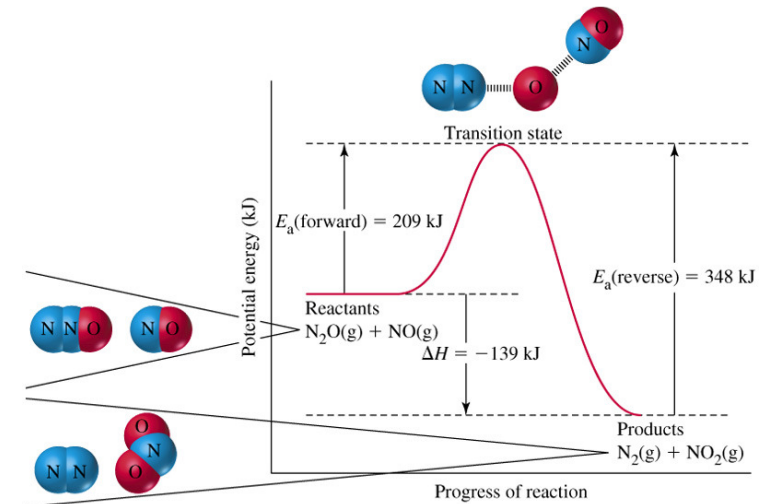
T = temperatura assoluta (in Kelvin)
 R = costante dei gas = 8.314 (J / K mol)
 E_a = **Energia di attivazione** (J/mol)
 A = **fattore pre-esponenziale** = $k|_{T=\infty}$

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R} \frac{1}{T}$$

Possiamo quindi misurare il valore di E_a
 Quale significato ha l'energia di attivazione?

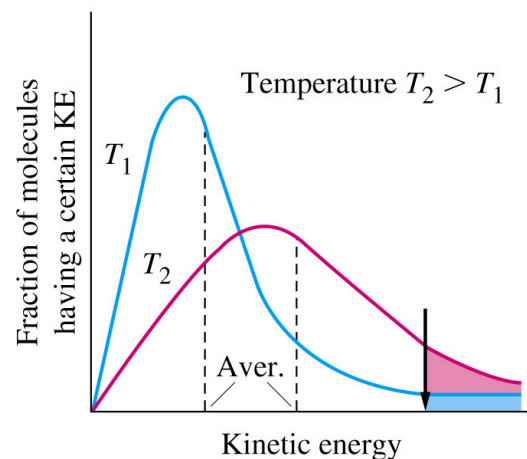


Energia di attivazione e stato di transizione



Fonte: Chimica Generale, Petrucci, Harwood, Herring, Ed. americana

Energia di attivazione vs. energia cinetica



Fonte: Chimica Generale, Petrucci, Harwood, Herring, Ed. americana

Effetto del catalizzatore

Un **catalizzatore** è una sostanza in grado di accelerare una reazione pur rimanendo inalterata alla fine della reazione. Il catalizzatore agisce diminuendo l'energia di attivazione della reazione.

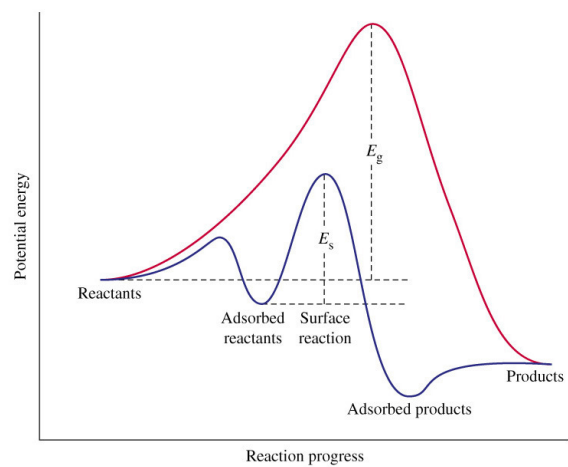
senza cat. $k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}$

con cat. $k_c = Ae^{-\frac{E_a^c}{RT}}$

$$E_a^c \ll E_a \rightarrow k_c \gg k$$

A parità di temperatura la reazione procede più velocemente in presenza di catalizzatore

Profilo di reazione sulla superficie di un catalizzatore



Fonte: Chimica Generale, Petrucci, Harwood, Herring, Ed. americana