

Cenni di Termodinamica

e di Cinetica

La vita obbedisce alle leggi della termodinamica

La comprensione della termodinamica è importante non solo per capire in termini quantitativi una reazione biochimica ma anche per poter stabilire in anticipo se quel dato processo può realmente avvenire cioè se è **un processo spontaneo**

Primo principio della termodinamica

La quantità totale di energia nell'universo è costante

La termodinamica chimica si occupa degli scambi di energia che accompagnano le reazioni chimiche e l'energia viene generalmente definita come "la capacità di un sistema di compiere lavoro".

Esistono vari tipi di energie che caratterizzano una molecola:

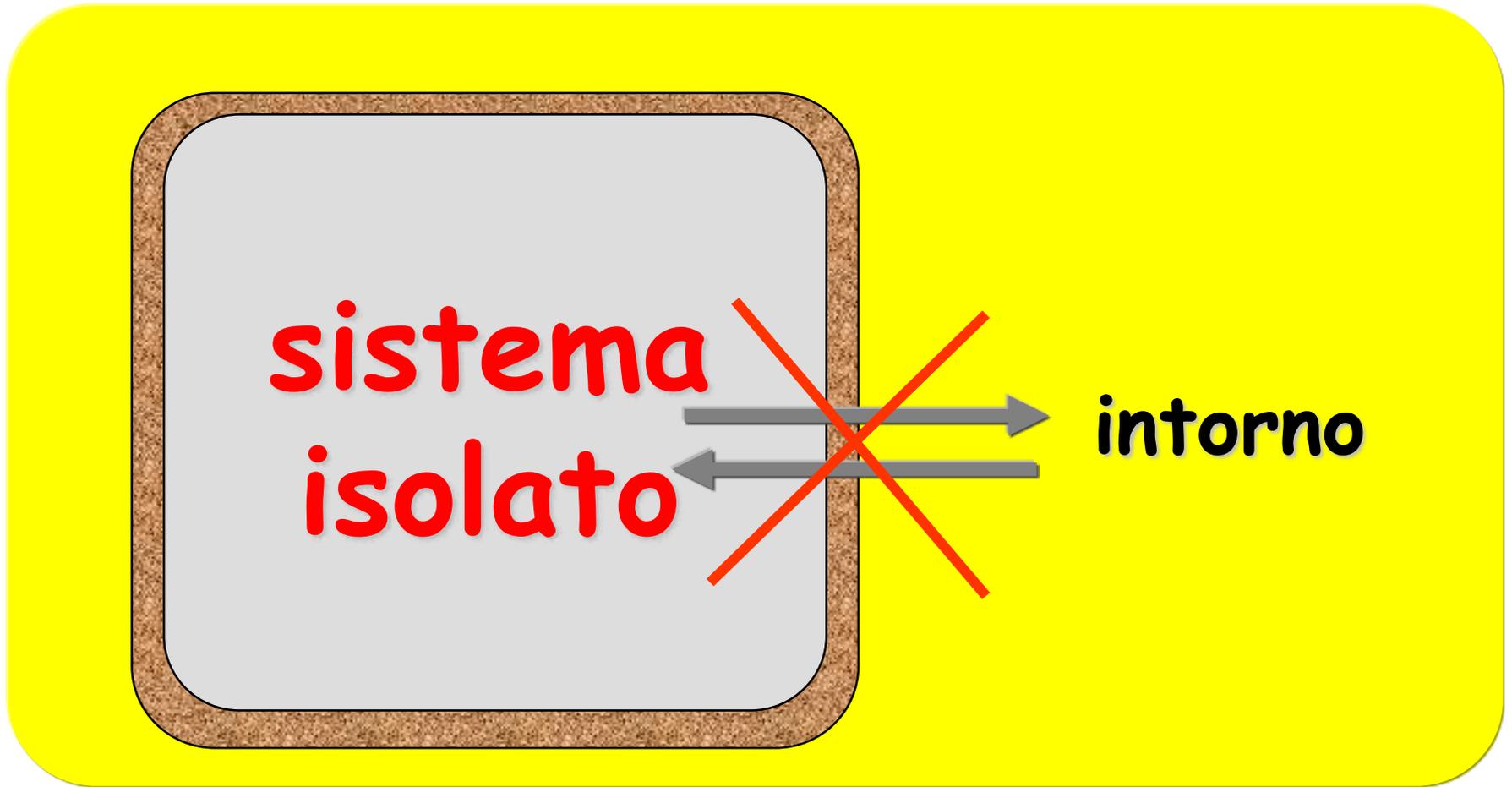
- Energia cinetica, che caratterizza il moto (traslazionale, vibrazionale e rotazionale) di una massa
- Energia radiante, associata alle radiazioni elettromagnetiche
- Energia termica, associata al moto casuale degli atomi e delle molecole
- Energia chimica, determinata dalle interazioni di legame che si contraggono fra atomi
- Energia potenziale, determinata dalla posizione relativa degli atomi

Si definisce ENERGIA INTERNA, il contenuto energetico globale di un sistema

Sistema termodinamico

Si può definire **sistema termodinamico** qualsiasi porzione dell'universo si prenda in esame; il resto dell'universo viene definito "ambiente" o "intorno".

Un sistema si definisce isolato quando non può scambiare né energia né massa con il suo intorno.



L'energia totale di un sistema isolato non cambia nel tempo

Un sistema si definisce chiuso quando può scambiare con l'ambiente esterno energia ma non materia.

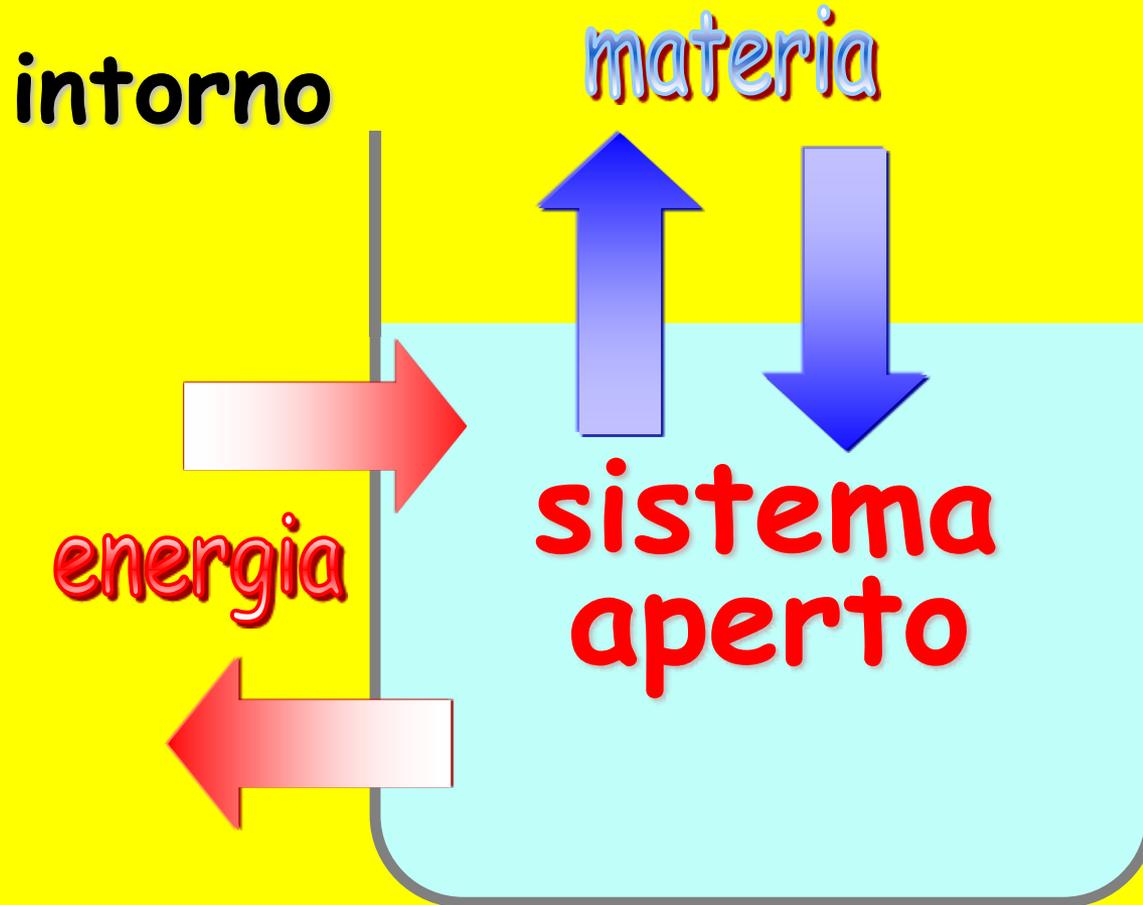
intorno

energia

sistema
chiuso

A diagram illustrating a closed system. A central grey rounded rectangle with a black border is labeled "sistema chiuso" in red. It is set against a yellow background labeled "intorno". Two red arrows with white-to-red gradients enter and exit the system: one points from the left into the system, and another points from the system to the left. The word "energia" is written in red below the incoming arrow.

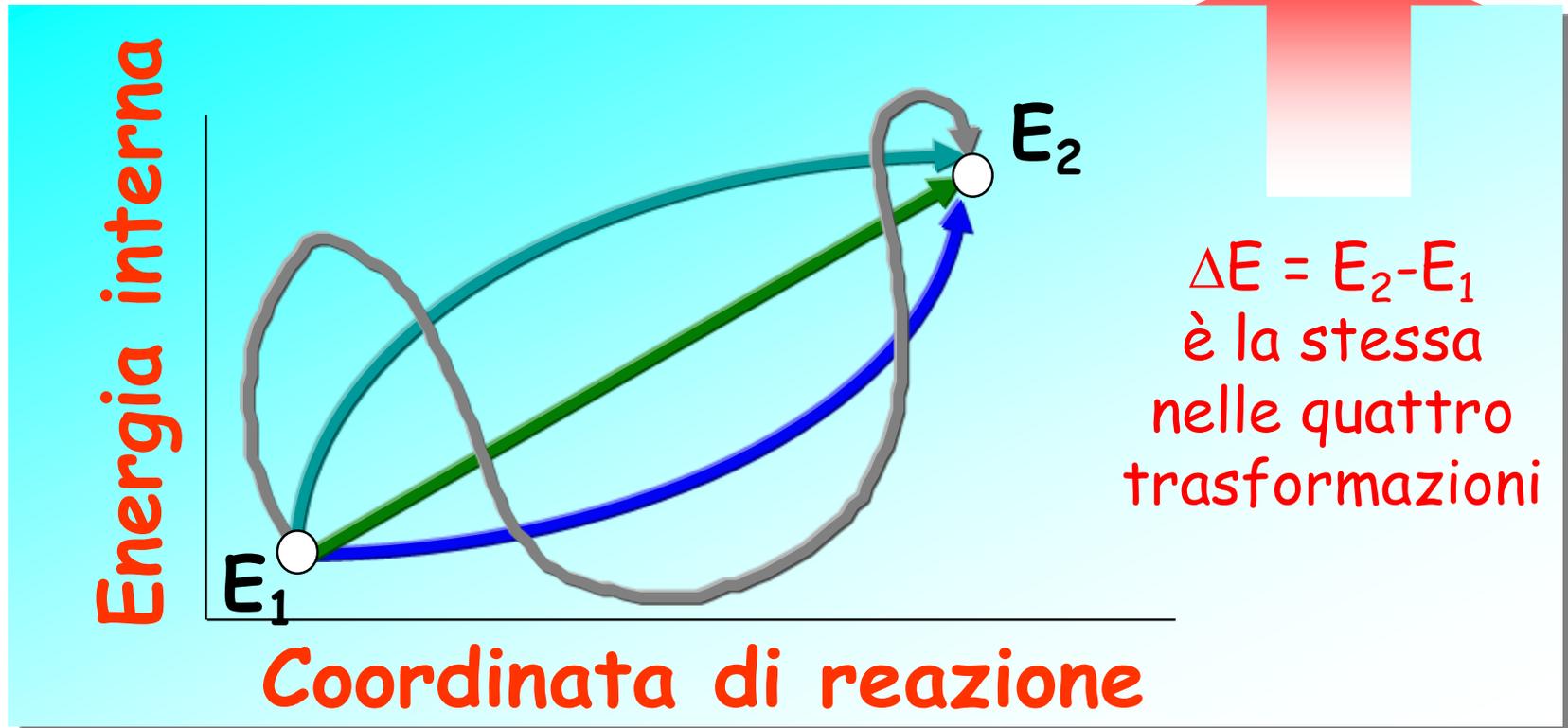
Un sistema si definisce aperto quando può scambiare con l'ambiente esterno sia energia che materia.



Funzioni di stato

Una funzione di stato è una variabile che allo stato di equilibrio del sistema risulta definita, indipendentemente da come lo stato finale di equilibrio sia stato raggiunto.

L'energia interna è una funzione di stato



funzioni termodinamiche che definiscono lo stato di un sistema

stato iniziale

E_i

H_i

G_i

S_i

energia interna

entalpia

energia libera

entropia

stato finale

E_f

H_f

G_f

S_f

trasformazione



- Spesso le reazioni chimiche sono accompagnate da sviluppo o assorbimento di calore.
- Le reazioni che sviluppano calore sono dette *reazioni esotermiche*
- Le reazioni che assorbono calore sono dette *reazioni endotermiche*

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.

L'entalpia (H) rappresenta il *contenuto termico* di un sistema

$$Q = \Delta H$$

Q (*calore di reazione*) è il calore che viene assorbito o sviluppato dal sistema a pressione costante.

La variazione di entalpia ($\Delta H = H_f - H_i$)

rappresenta la

quantità di calore

emessa ($\Delta H < 0$ processo esotermico)

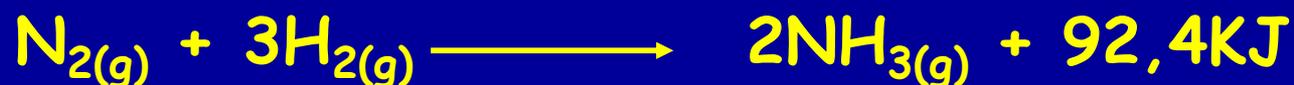
o

assorbita ($\Delta H > 0$ processo endotermico)

nel corso di una trasformazione

(a pressione costante)

Il calore può essere considerato come un reagente (nelle reazioni endotermiche) o come un prodotto nelle reazioni (esotermiche) e come tale deve essere indicato nell'equazione:



Legge di Hess

Dato che l'entalpia è una funzione di stato, il ΔH di una reazione dipende solo dagli stati iniziale e finale del sistema e quindi ha lo stesso valore indipendentemente dal fatto che essa avvenga in un solo stadio o attraverso una serie di passaggi intermedi.

Lo sviluppo di calore
non è condizione sufficiente
per stabilire la spontaneità
di un processo

Spesso le reazioni esotermiche ($\Delta H < 0$) sono reazioni spontanee. Il segno della variazione di entalpia non è però l'unico fattore da cui dipende la spontaneità di un processo. Gli altri due fattori sono la temperatura T e la variazione di **entropia** del sistema ΔS .

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

entropia (S)

L'entropia è una misura del grado di disordine del sistema.....

.....si definiscono spontanei i processi che comportano un aumento della entropia totale (S_{tot}).

$S_{\text{tot}} =$ entropia del sistema + entropia dell'intorno

J. W. Gibbs definì una nuova
grandezza termodinamica per
caratterizzare lo stato di un sistema:

energia libera

La funzione di stato
ENERGIA LIBERA
è definita come

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

È possibile valutare la spontaneità o la non spontaneità di un processo dalla variazione della energia libera del sistema durante quel processo

$$G_2 - G_1 = H_2 - H_1 - T \cdot (S_2 - S_1)$$

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

il processo è spontaneo se $\Delta G < 0$

Reazione esoergonica

il sistema è all'equilibrio se $\Delta G = 0$

Reazione all'equilibrio

se $\Delta G > 0$ il processo non è spontaneo

Reazione endoergonica

(è invece spontaneo il processo di trasformazione dei prodotti in reagenti)

Gli effetti dei segni di ΔH e di ΔS e l'effetto della temperatura sulla spontaneità di un processo possono essere così schematizzati:

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

| ΔH | ΔS | ΔG | |
|------------|------------|------------|---|
| - | + | - | reazione spontanea a ogni temperatura |
| + | - | + | reazione non spontanea a ogni temperatura |
| + | + | +/- | reazione spontanea solo a elevate temperature |
| - | - | +/- | reazione spontanea solo a bassa temperatura |

Cinetica chimica

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.

Si definisce velocità della reazione

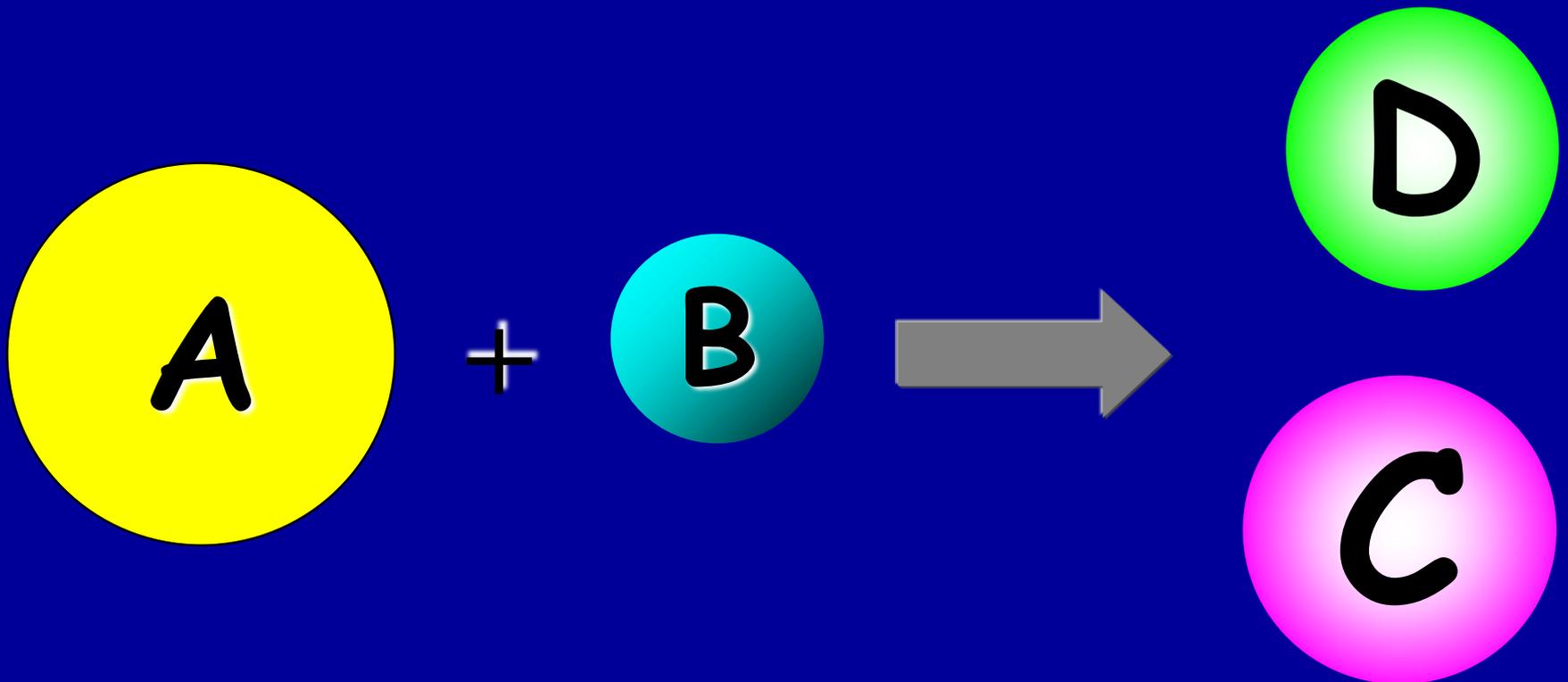


“La variazione nell'unità di tempo della concentrazione dei reagenti e dei prodotti”

$$v = \frac{d[A]}{dt} = \frac{d[B]}{dt} = \frac{d[C]}{dt} = \frac{d[D]}{dt}$$

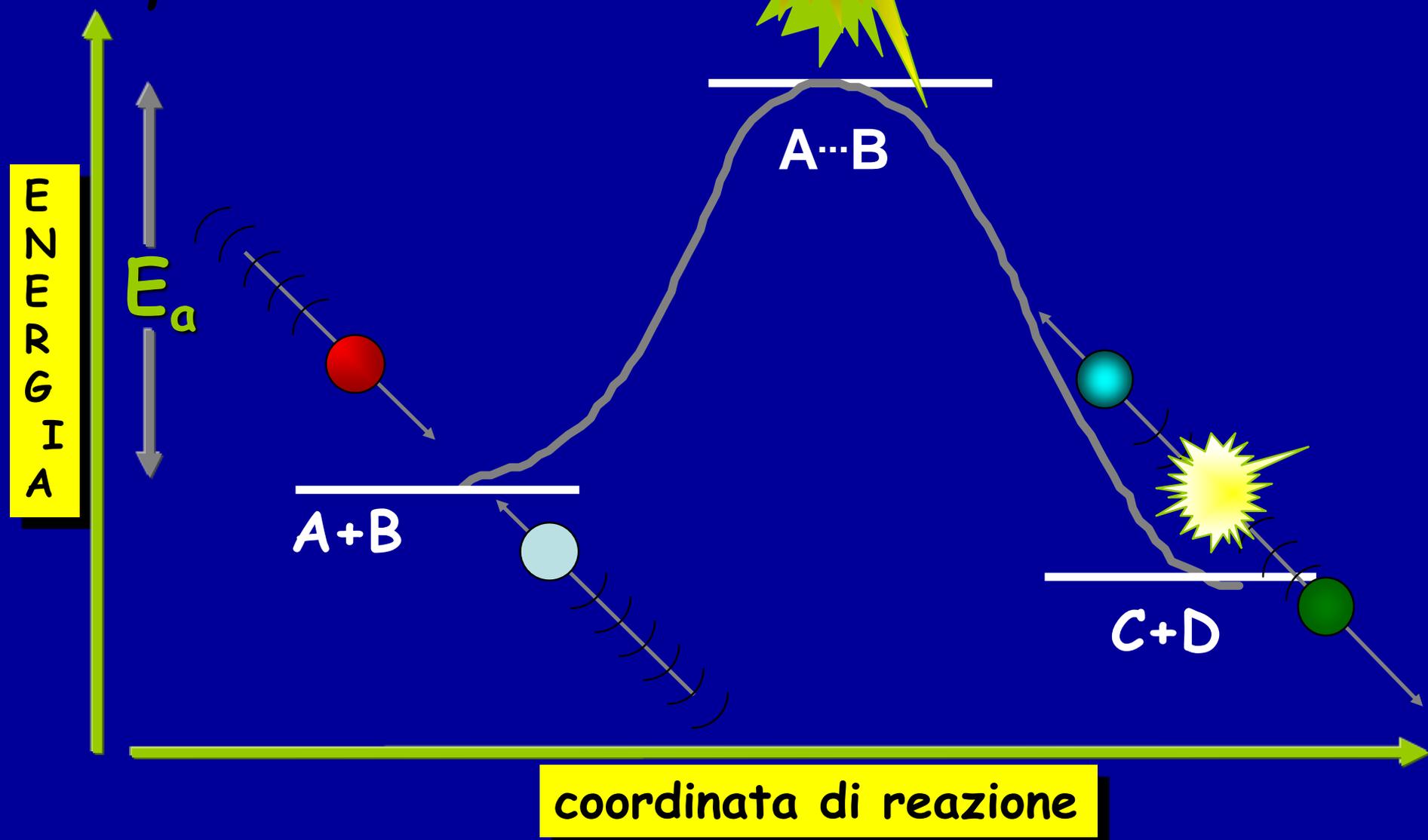
- A e B devono urtarsi perché possano reagire formando C e D

- l'urto deve essere efficace
energeticamente e spazialmente



Energia di attivazione (E_a) è l'energia soglia al di sotto della quale gli urti tra A e B non sono seguiti dalla formazione di C e D e corrisponde all'energia minima richiesta per formare il complesso attivato.

complesso attivato



Il valore dell'**energia di attivazione E_a** è caratteristico per ogni reazione e indipendente dalla temperatura o dalla concentrazione dei reagenti.

Maggiore è il valore di E_a , minore è la velocità di reazione

Equazione Cinetica della velocità

Sperimentalmente si riscontra che:

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

k = costante di velocità della
reazione

m = ordine di reazione

Ordine di Reazione: l'esponente o la somma degli esponenti con cui le concentrazioni compaiono nell'equazione cinetica della velocità

1) Una reazione è di primo ordine se la sua velocità risulta sperimentalmente essere funzione lineare della concentrazione di un solo reagente:

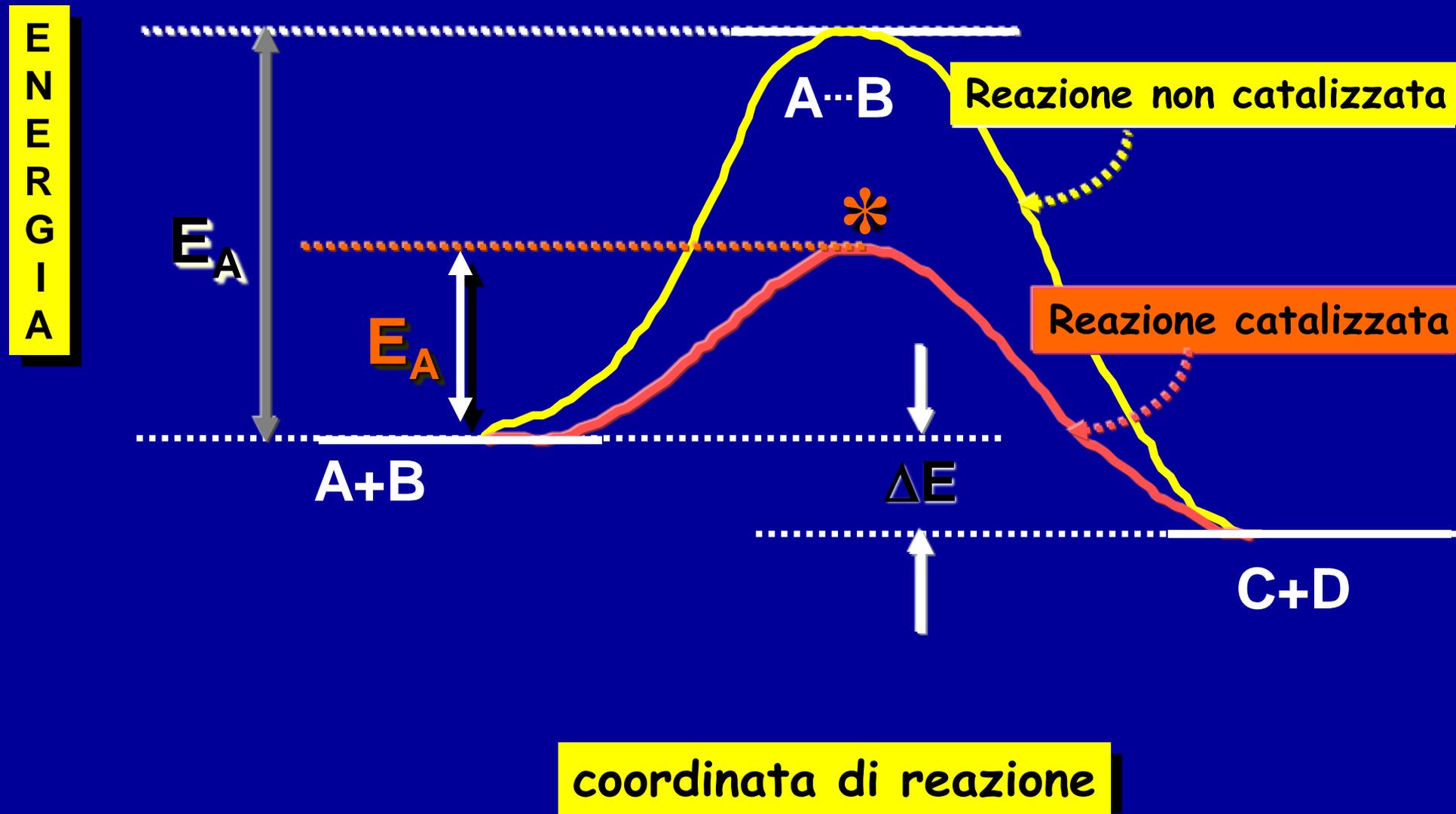


2) Una reazione viene definita di secondo ordine se la sua velocità risulta sperimentalmente essere funzione lineare della concentrazione di un solo reagente elevata al quadrato (o al prodotto delle concentrazioni dei due reagenti).



Catalizzatori

La funzione del catalizzatore è quella di modificare l'energia di attivazione della reazione



I **catalizzatori** non fanno variare né il ΔH , né il ΔS ,
né il ΔG di una reazione; il catalizzatore è una sostanza
che fa aumentare la velocità di una reazione **diminuendo**
l'energia di attivazione

1. Una reazione si definisce endotermica quando:

- A** avviene con assorbimento di calore
- B** avviene con sviluppo di calore
- C** si trova all'equilibrio
- D** presenta una velocità di reazione elevata
- E** non può avvenire a temperatura ambiente

2. Un catalizzatore è una sostanza che ha sempre l'effetto di:

- A** far diminuire l'energia di attivazione di una reazione
- B** rallentare la velocità di una reazione
- C** far avvenire una reazione non spontanea
- D** aumentare il rendimento di una reazione
- E** spostare l'equilibrio di una reazione

3. La variazione di energia libera all'equilibrio è:

A positiva

B negativa

C nulla

D variabile in funzione della pressione

E variabile in funzione del tipo di reazione

4. Un catalizzatore di una reazione chimica ne modifica:

A il ΔG

B il ΔH

C la costante di equilibrio

D la velocità

E sia il ΔG che il ΔH

5. Quale delle seguenti è l'equazione di Gibbs:

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

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

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

D $\Delta G = \Delta H + T \cdot \Delta S$

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