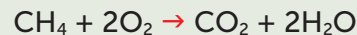


Termodinamica e cinetica

1. Introduzione alla termodinamica

Una reazione chimica avviene quando due o più **reagenti** rompono i propri legami e, ricombinandosi, formano specie chimiche nuove che vengono dette **prodotti di reazione**.

Prendiamo in considerazione la reazione di combustione del metano:



È molto interessante chiedersi: **perché questa reazione avviene? E perché non avviene la seguente reazione contraria opposta?**



FIGURA 1 Pentola in fase di cottura, sistema termodinamico aperto



FIGURA 2 Pentola a pressione, sistema termodinamico chiuso



FIGURA 3 Calorimetri, sistemi termodinamici approssimativamente isolati

La risposta a queste domande viene dagli **studi termodinamici** applicati alla Chimica. Il termine **termodinamica** sottintende lo studio del **movimento di calore**, e poiché le reazioni Chimiche sviluppano o sottraggono calore è molto importante studiare questo aspetto della Chimica fisica.

La termodinamica è caratterizzata da **sistemi termodinamici** che, a dispetto del nome un poco altisonante, possono essere in realtà anche molto semplici ed elementari: un bicchiere d'acqua, una pentola a pressione, un termos.

Un sistema termodinamico in buona sostanza è tutto ciò che è composto da materia e può scambiare materia e/o energia con l'ambiente esterno.

I sistemi termodinamici possono essere: aperti, chiusi e isolati.

I **sistemi aperti** possono scambiare sia energia che materia con l'ambiente esterno.

Un bicchiere d'acqua o una pentola riscaldata da un fornello (**FIGURA 1**) sono esempi di **sistemi aperti** perché possono essere scaldati o raffreddati (scambio di energia), e possono «perdere materia» (ad esempio per evaporazione).

I **sistemi chiusi** possono scambiare solo energia e non materia: è il caso della pentola a pressione (**FIGURA 2**), la quale essendo a tenuta può (se non si apre la valvola di sicurezza) essere riscaldata o raffreddata senza che vi sia scambio di materia con l'esterno.

I sistemi isolati (**FIGURA 3**) non scambiano energia né materia con l'ambiente esterno: con qualche approssimazione il termos è un valido esempio di sistema isolato.

2. Parametri, primo principio della termodinamica e funzioni di stato

Nello studio dei fenomeni termodinamici l'aspetto energetico occupa un posto di assoluto rilievo.

Trovare una definizione appropriata di **energia** è molto complicato. La definizione classica afferma che essa è la **capacità di un corpo o di un sistema di compiere un lavoro**.

Questa definizione presuppone un concetto importante: l'equivalenza tra calore (quindi energia) e lavoro meccanico.

R. Mayer e J. Joule (**FIGURA 4**), a metà del XIX Secolo, dimostrarono che calore e lavoro sono equivalenti, o più accuratamente che **1 caloria corrisponde a 4,184 joule**.

Per convenzione il calore è positivo quando il sistema termodinamico lo riceve, mentre è negativo il calore ceduto.



FIGURA 4 James Prescott Joule (1818 - 1899)

Il lavoro invece è positivo quando è compiuto dal sistema termodinamico verso l'ambiente esterno, negativo quando è subito dal sistema termodinamico.

Gli altri parametri da considerare sono la **temperatura**, il **volume**, la **pressione**, il numero delle moli, concetti che già conosciamo.

Il primo principio della termodinamica afferma che «l'energia non si crea né si distrugge, ma si trasforma».

Per poter capire meglio i fenomeni delle trasformazioni termodinamiche occorre introdurre il concetto delle **funzioni di stato**. Una funzione di stato di una trasformazione termodinamica è una funzione indipendente dal percorso compiuto dalla stessa trasformazione, ma dipende esclusivamente dallo stato iniziale (1) e dallo stato finale (2).

3. Energia interna

L'energia interna è la somma delle energie che caratterizzano la materia per il solo fatto che essa stessa esiste.

L'energia interna (U) è l'insieme delle energie molecolari, atomiche, elettroniche, nucleari ecc. che la materia possiede.

Calcolare il valore assoluto dell'energia interna di un sistema termodinamico è impossibile vista la sua complessità.

Ma siccome la materia può subire delle trasformazioni sia fisiche che chimiche, si può calcolare la variazione di energia interna che il sistema termodinamico subisce durante la trasformazione.

Questa variazione (ΔU) è una funzione di stato e corrisponde, secondo la convenzione anticipata nel paragrafo precedente, al bilancio energetico del calore scambiato dal sistema. Ipotizziamo che un sistema termodinamico passi dallo stato 1 allo stato 2 scambiando energia con l'ambiente esterno. Possiamo calcolare la variazione di energia interna nel seguente modo:

$$\Delta U = U_2 - U_1 = Q - L$$

Dove **Q** e **L** sono rispettivamente il calore e il lavoro scambiato dal nostro sistema termodinamico.

L'energia interna viene misurata nei calorimetri utilizzando la seguente formula:

$$\Delta U = n \cdot C_v \cdot \Delta t = Q_v$$

Dove **n** è il numero di moli della sostanza in esame, **C_v** è il calore specifico molare (calore che serve a elevare, in un intervallo ben definito, di 1°C la temperatura di 1 mole di una determinata sostanza), **Δt** è la variazione di temperatura subita dalla sostanza.

Infine il **ΔU** corrisponde al **Q_v**, **il calore scambiato a volume costante.**

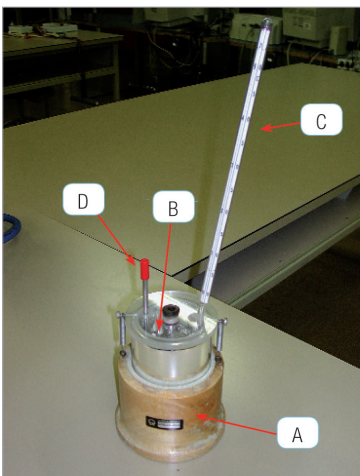


FIGURA 5 Un calorimetro. Questo strumento è composto da un contenitore esterno isolante (A), uno interno che viene riempito da una quantità pesata di acqua (B), nella quale viene immerso un termometro (C), e un agitatore verticale (D). Al suo interno si fa avvenire una reazione e se ne determina il calore a pressione costante (Q_v)

TABELLA 1 Fattori di conversione tra le unità di energia

	British thermal unit (BTU)	erg	piede per libra (ft • lb)	cavallo vapore ora (hp • h)	Joule (J)	calorie (cal)	chilowattora (kWh)	elettron volt (eV)	megaelettron-volt (MeV)
1 British thermal unit (BTU)	1	1,055 • 10 ¹⁰	777,9	3,929 • 10 ⁻⁴	1.055	252	2,930 • 10 ⁻⁴	6,585 • 10 ²¹	6,585 • 10 ¹⁵
1 erg	9,481 • 10 ⁻¹¹	1	7,376 • 10 ⁻⁸	3,725 • 10 ⁻¹⁴	1 • 10 ⁻⁷	2,388 • 10 ⁻⁸	2,778 • 10 ⁻¹⁴	6,242 • 10 ¹¹	6,242 • 10 ⁵
1 piede per libra (ft • lb)	1,285 • 10 ⁻³	1,356 • 10 ⁷	1	5,051 • 10 ⁻⁷	1,356	0,3238	3,766 • 10 ⁻⁷	8,464 • 10 ¹⁸	8,464 • 10 ¹²
1 cavallo vapore ora (hp • h)	2.545	2,685 • 10 ¹³	1,980 • 10 ⁶	1	2,685 • 10 ⁶	6,413 • 10 ⁵	0,7457	1,676 • 10 ²⁵	1,676 • 10 ¹⁹
1 Joule (J)	9,481 • 10 ⁻⁴	1 • 10 ⁷	0,7376	3,725 • 10 ⁻⁷	1	0,2388	2,778 • 10 ⁻⁷	6,242 • 10 ¹⁸	6,242 • 10 ¹²
1 caloria (cal)	3,969 • 10 ⁻³	4,187 • 10 ⁻⁷	3,088	1,560 • 10 ⁻⁶	4,187	1	1,163 • 10 ⁻⁶	2,614 • 10 ¹⁹	2,614 • 10 ¹³

1 chilowattora (kWh)	3.413	$3,6 \cdot 10^{13}$	$2,655 \cdot 10^6$	1,341	$3,6 \cdot 10^6$	$8,598 \cdot 10^5$	1	$2,247 \cdot 10^{25}$	$2,247 \cdot 10^{19}$
1 elettron volt (eV)	$1,519 \cdot 10^{-22}$	$1,602 \cdot 10^{-12}$	$1,182 \cdot 10^{-19}$	$5,967 \cdot 10^{-26}$	$1,602 \cdot 10^{-19}$	$3,826 \cdot 10^{-20}$	$4,450 \cdot 10^{-26}$	1	$1 \cdot 10^{-6}$
1 megaelettronvolt (MeV)	$1,519 \cdot 10^{-16}$	$1,602 \cdot 10^{-6}$	$1,182 \cdot 10^{-13}$	$5,967 \cdot 10^{-20}$	$1,602 \cdot 10^{-13}$	$3,826 \cdot 10^{-14}$	$4,450 \cdot 10^{-20}$	$1 \cdot 10^6$	1

4. Entalpia

Essendo la variazione di energia interna uguale al calore scambiato a volume costante la formula:

$$\Delta U = Q - L = n \cdot C_v \cdot \Delta t = Q_v$$

non è applicabile alle numerosissime reazioni chimiche che avvengono a pressione costante.

Per questo motivo occorre introdurre una nuova funzione di stato che, nel rispetto del primo principio della termodinamica, tenga conto di tutte le energie in ballo in una reazione chimica e che sia valida a pressione costante, una sorta di energia totale: l'**entalpia**.

Il concetto di entalpia (ΔH) deriva da alcuni studi sulle trasformazioni fisiche operati a **pressione costante**: fornendo o sottraendo calore a un cilindro munito di pistone mobile, con all'interno del gas, si otteneva la compressione o l'espansione dello stesso gas.

Questi studi stabilirono che l'entalpia (ΔH) è data dalla somma dell'energia interna (ΔU) con il prodotto della pressione (P) a cui avviene la trasformazione per la variazione di volume (ΔV):

$$\Delta H = \Delta U + P\Delta V$$

$P\Delta V$ rappresenta l'energia (o lavoro) pressione volume di espansione o di compressione che si realizza nel corso di una reazione (pensiamo per esempio a un'esplosione).

La pressione è il rapporto tra la **forza applicata sull'unità di superficie (F/A)**, che nel S.I. si misura in Newton, e la superficie misurata in m^2 (il volume in m^3).

Sostituendo questi valori alla relazione $P\Delta V$ si ha:

$$P\Delta V = N \cdot m^3 / m^2 = N \cdot m = J$$

Il risultato ha le dimensioni di un lavoro (o energia) ed è espresso in Joule; $P\Delta V$ si può esprimere anche in **litriatmosfere**, quando P è espressa in atmosfere e ΔV in litri: 1 litroatmosfera corrisponde a 101,27 Joule. In una trasformazione termodinamica, quindi anche una reazione chimica, che parte dallo stato iniziale 1 e arriva allo stato finale 2, la **variazione di entalpia** è data dalla seguente equazione:

$$\Delta H = H_2 - H_1 = \Delta U + P\Delta V = n \cdot C_p \cdot \Delta t = Q_p$$

Dove n è il numero di moli, C_p è il calore specifico molare a pressione costante, Δt è la variazione di temperatura in $^{\circ}C$ e Q_p è il calore scambiato da un sistema termodinamico a pressione costante.

Dalla relazione sopra possiamo notare come la variazione di entalpia (ΔH) sia uguale al calore scambiato a pressione costante Q_p .

Se prendiamo in considerazione una reazione chimica possiamo avere sostanzialmente due casi:

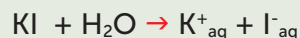
- **se il valore di $H_2 - H_1$ è maggiore di zero ($\Delta H > 0$)** si ha una reazione chimica che **assorbe calore** dall'ambiente esterno (poiché risulta H_2 maggiore di H_1). La reazione si dice **endotermica**;
- **se il valore di $H_2 - H_1$ è minore di zero ($\Delta H < 0$)** la reazione sviluppa calore (poiché risulta H_1 maggiore di H_2) e la reazione è **esotermica**.

Un esempio di reazione esotermica è quella di combustione del metano con l'ossigeno:



FIGURA 6 Esempio di entalpia: una reazione fortemente esotermica, i fuochi d'artificio

Un esempio invece di reazione endotermica è la dissoluzione di un sale, per esempio lo ioduro di potassio (KI), in acqua:



che provoca una diminuzione di temperatura del finale (la soluzione del sale) rispetto al sistema termodinamico iniziale (il sale e l'acqua separati).

5. La termochimica

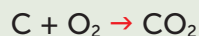
La termochimica è quella branca della termodinamica che si occupa degli **scambi di calore nelle reazioni chimiche**.

La termochimica si basa sulla legge di Hess, la quale afferma che: **«il ΔH di una reazione chimica non dipende dal percorso della stessa ma dal tipo e dalla quantità delle specie reagenti»**.

Per chiarire meglio la legge immaginiamo di far reagire il carbonio con l'ossigeno:



FIGURA 7 Germain Henri (1802 - 1850)



Questa reazione ha $\Delta H = -393,50 \text{ KJ/mole}$.

Però l'anidride carbonica si può sintetizzare anche seguendo un altro percorso:



Si può cioè prima sintetizzare il monossido di carbonio (**CO**) facendo reagire il carbonio con mezza mole di ossigeno e successivamente, facendo reagire il monossido con mezza mole di ossigeno, si produce l'anidride carbonica.

Sommando le due reazioni si ha:



$$\Delta H = -110,54 \text{ KJ/mole} - 282,96 \text{ KJ/mole} = -393,50 \text{ KJ/mol}$$

Analizzando i risultati dei due percorsi possiamo affermare che la variazione di entalpia (ΔH) o il calore sviluppato (poiché la reazione è esotermica: $\Delta H < 0$) è uguale. La legge di Hess è così confermata.

TABELLA 2 Calori molari (ΔH) di formazione partendo dagli elementi puri espressi in KJ/mole

Specie chimica	ΔH	Specie chimica	ΔH
H ₂ O	-241,84	NH ₃	-46,19
HCl	-92,30	CH ₄	-74,85
AgCl	-127,03	SO ₂	-296,90
N ₂ O	81,55	SO ₃	-395,18
NO	90,37	C ₆ H ₆	82,93
NO ₂	33,72	H ₂ S	-39,33
CaCO ₃	-1206,9	PbO ₂	-276,65
CaSO ₄	-1432,7	CS ₂	-115,27
CCl ₄	-106,69	CF ₄	-674,9

6. Secondo principio della termodinamica ed entropia

Il primo principio della termodinamica, affermando che l'energia si può solo trasformare, ha dei notevoli limiti. Infatti ammette che un corpo meno caldo (a temperatura minore), naturalmente e senza alcun lavoro esterno, possa riscaldare un corpo più caldo (a temperatura maggiore).

Ovviamente l'ipotesi suggerita è assurda e l'impossibilità del fenomeno è confermata dalle osservazioni scientifiche e pratiche in merito.

Per superare queste difficoltà concettuali si è avuto il bisogno di introdurre il secondo principio della termodinamica, il quale afferma che: «**non tutto il calore si può trasformare in lavoro**».

Ma se il calore non si può trasformare integralmente in lavoro, la parte non trasformabile che fine fa?

Per rispondere a questa domanda dobbiamo introdurre una nuova funzione di stato: **l'entropia**.

Concettualmente l'entropia si può definire come l'indice del disordine (o viceversa dell'ordine) di un sistema termodinamico. Facciamo l'esempio di due sistemi simili ma con contenuto entropico (disordine) diverso: la **grafite e il diamante**.

Grafite e diamante sono composti dallo stesso tipo di atomo: il **carbonio**.

Sono però cristalli che hanno proprietà fisiche nettamente diverse: la grafite è un solido molto soffice ed è un conduttore, mentre il diamante è durissimo ed è un isolante.

La grafite con carbonio ibridizzato sp^2 ha una struttura meno ordinata del diamante (con carbonio ibridizzato sp^3), ne segue che il diamante ha un contenuto entropico minore.

La variazione di entropia tra due stati termodinamici, che come funzione di stato è simboleggiata dal ΔS , è data dalla relazione:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = Q / T$$

Dove Q è il calore scambiato e T la temperatura in gradi Kelvin.

L'entropia è l'unica funzione di stato di cui si può conoscere il valore assoluto, infatti il terzo principio della termodinamica afferma che «**allo zero assoluto un cristallo puro ha entropia pari a zero**».

7. Energia libera

La funzione di stato «energia libera» è la più importante per la Chimica poiché ci dice, come vedremo, se una reazione avviene spontaneamente o meno.

Precisiamo che «spontaneamente» significa «naturalmente», e cioè senza alcun intervento esterno.

La variazione di energia libera è data dalla **relazione di Gibbs** (FIGURA 8):

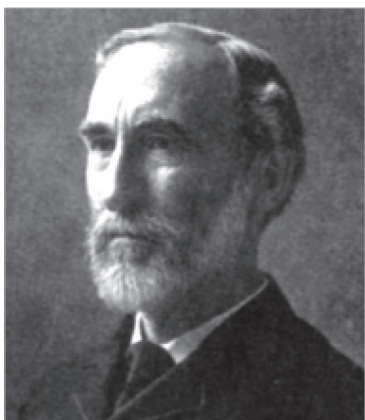


FIGURA 8 Josiah Willard Gibbs (1839 - 1903)

$$\Delta G = G_2 - G_1 = \Delta H - T\Delta S = -L_{\text{utile}}$$

Calore totale
Calore disperso non trasformabile in lavoro

Dove ΔH è l'entalpia o calore totale, e il $T\Delta S$ è il contributo entropico.

Ma cosa risulta dalla differenza tra calore totale e calore dissipato, non trasformabile in lavoro? La risposta è molto semplice: il **lavoro utile**, ovvero l'energia che serve per fare avvenire una reazione chimica: il **lavoro chimico**.

Il ΔG è una funzione di stato molto importante perché, a seconda del suo valore, una reazione sarà spontanea o non spontanea:

- una reazione con $\Delta G > 0$ non è spontanea; si può realizzare la reazione inversa (che ha un ΔG negativo);

- una reazione con $\Delta G = 0$ non procede perché ha raggiunto il suo equilibrio termodinamico;
- una reazione con $\Delta G < 0$ è spontanea e si verifica naturalmente.

Nell'equazione di Gibbs, infine, si può notare come siano condensate le due leggi della termodinamica. Vengono infatti rispettate la conservazione dell'energia e l'impossibilità di trasformare integralmente il calore in lavoro.

8. Esempi di reazioni spontanee

Come abbiamo detto poc'anzi, si possono avere due tipi di reazione spontanea: **esotermica** ed **endotermica**.

Una generica reazione esotermica:



sviluppa calore perché il prodotto di reazione **B** ha un contenuto termico totale (H_B) minore del reagente **A** (H_A), per cui il $\Delta H = H_B - H_A$ è minore di zero.

Perché la reazione sia spontanea si deve rispettare la seguente condizione:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$$

Quindi il contributo entropico ($T\Delta S$) se negativo non deve essere maggiore in valore assoluto della variazione di entalpia (ΔH).

Invece una generica reazione endotermica:



ha un ΔH positivo perché, assorbendo calore, l'entalpia dello stato **D** (H_D) è maggiore dell'entalpia dello stato **C** (H_C).

Ciò è dovuto al fatto che la reazione ha fatto abbassare la temperatura del sistema termodinamico.

Perché questa reazione sia spontanea bisogna rispettare la seguente condizione:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$$

La reazione endotermica, avendo un ΔH positivo, per essere spontanea deve avere un contributo entropico se positivo ($T\Delta S$) maggiore:

$$T\Delta S > \Delta H$$

9. Introduzione alla cinetica chimica

La termodinamica chimica ci informa, come abbiamo già visto, se una reazione può avvenire spontaneamente o meno, ma non ci dà nessuna informazione sul **tempo di realizzazione** della stessa reazione.

Determinare la velocità di una reazione è compito della **cinetica chimica**.

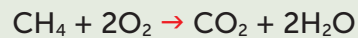
Una reazione è sostanzialmente una rottura e un nuovo arrangiamento di legami chimici; ciò comporta che lo stadio più lento della reazione sia la fase iniziale di rottura dei legami chimici dei reagenti, in quanto i reagenti hanno, con maggiore o minore energia, un'inerzia chimica che si oppone al processo reattivo pur avendo un ΔG negativo.

In poche parole non basta un ΔG minore di zero per fare avvenire una reazione.

Come esempio prendiamo l'accensione del fornello a metano (CH_4) delle nostre cucine.

Per innescare la reazione di combustione bisogna provocare una scintilla o avvicinare una fiamma, pur trattandosi di una reazione, una volta innescata, molto favorita dal punto di vista energetico.

La reazione dell'esempio è:



La reazione, per potere avvenire, deve comportare la rottura di quattro legami **C-H** del metano e del doppio legame dell'ossigeno **O=O** (reagenti).

Una volta verificatesi queste rotture, la formazione di anidride carbonica e acqua (prodotti di reazione) è quasi istantanea, e il calore che si sviluppa alimenta la reazione stessa.

La velocità di reazione (**v**) è ricavata dalla misura della quantità di reagenti che si consuma nell'unità di tempo in una reazione chimica.

La velocità di reazione può anche essere ottenuta dalla misura della quantità di prodotto di reazione che si forma nell'unità di tempo:

$$v = \text{reagente consumato (moli)} / \text{tempo (s)} = \text{prodotto (moli)} / \text{tempo (s)}$$

10. Il complesso attivato

Prendiamo in esame la generica reazione:



nella quale le lettere maiuscole sono le specie chimiche partecipanti alla reazione (**A** e **B** reagenti, **C** e **D** prodotti), e le lettere minuscole (**a**, **b**, **c** e **d**) i rispettivi coefficienti stechiometrici.

Perché la reazione avvenga occorre che **A** e **B** si urtino con un'energia sufficiente a «rompere» i loro legami.

L'urto efficace determina la formazione del **complesso attivato (A•B)** ovvero di quell'intermedio di reazione poco stabile e molto reattivo che precede la formazione dei prodotti.

La realizzazione del complesso attivato è determinata dall'energia di attivazione, il cui valore è dato dalla maggiore o minore inerzia chimica dei reagenti.

Come abbiamo visto si possono avere due tipi di reazione, una esotermica e l'altra endotermica.

Le reazioni di tipo esotermico (**FIGURA 11**) sviluppano calore poiché il contenuto termico dei prodotti di reazione è minore rispetto al contenuto termico dei reagenti, e questa differenza viene ceduta all'ambiente esterno.

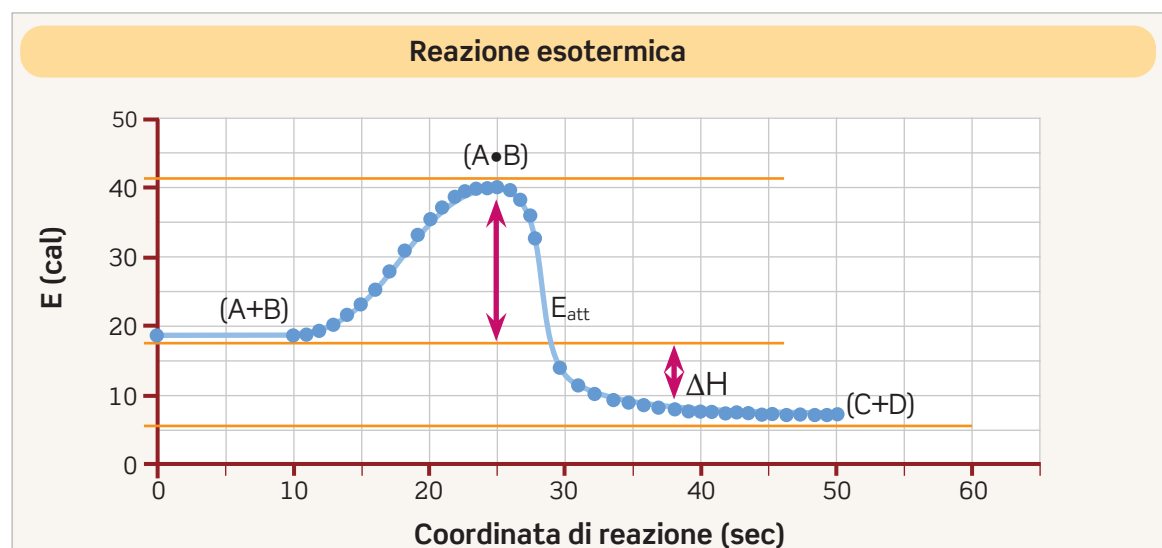


FIGURA 11 Grafico di una reazione esotermica

Nelle reazioni endotermiche (FIGURA 12), invece, i prodotti di reazione hanno un contenuto termico maggiore rispetto ai reagenti e sottraggono calore all'ambiente esterno.

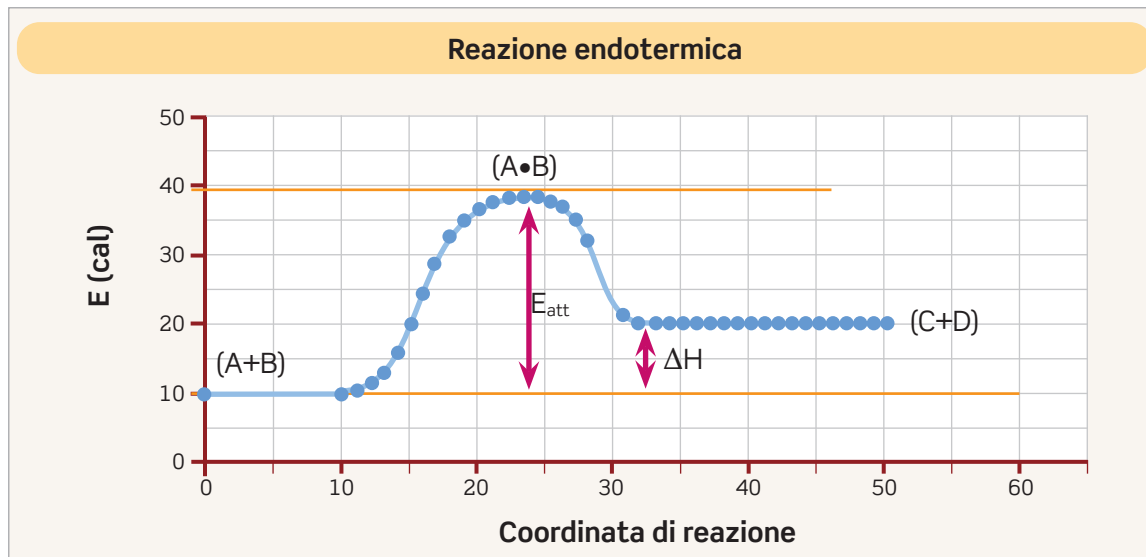


FIGURA 12 Grafico di una reazione endotermica

Esempi di semplici reazioni esotermiche sono la dissoluzione in acqua di acido solforico (H_2SO_4), o di soda (NaOH), mentre un esempio semplice di reazione endotermica è la dissoluzione in acqua di cloruro di potassio (KCl).

Come si può osservare dai grafici di reazione (FIGURE 11 E 12), a prescindere dal fatto che la reazione sia esotermica o endotermica, occorre superare la «barriera» dell'energia del complesso attivato perché essa venga innescata.

Per superare questo ostacolo e velocizzare la reazione possiamo fornire energia sotto forma di calore, ovvero possiamo:

- riscaldare i reattivi;
- aumentare la concentrazione dei reattivi;
- introdurre una sostanza che velocizza la reazione (il **catalizzatore**).

11. Temperatura e catalisi

L'aumento della temperatura corrisponde a un aumento dell'energia cinetica media delle molecole o degli atomi coinvolti in una reazione.

Ciò comporta che le molecole o gli atomi si urtano più velocemente e in maniera più efficace, innescando la reazione in minor tempo.

Un esempio di ciò è la reazione tra permanganato di potassio (KMnO_4) e acido ossalico ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$) in ambiente acido per acido solforico (H_2SO_4):



Il permanganato ha una colorazione violacea molto intensa, e mescolando la miscela acida di acido ossalico notiamo subito che non avviene nessuna decolorazione (poiché il prodotto di reazione MnSO_4 è incolore). Basta tuttavia scaldare la soluzione fino a 60°C per osservare l'immediata decolorazione della stessa: il calore ha innescato la reazione portando rapidamente ai prodotti di reazione.

La stessa reazione può essere velocizzata usando dei reattivi più concentrati, in quanto le soluzioni più concentrate hanno una quantità di reattivo per unità di volume maggiore delle soluzioni diluite.

Si avranno così più urti efficaci nell'unità di tempo e la reazione risulterà più veloce.

Le reazioni possono essere velocizzate anche grazie all'aggiunta di una specie chimica che non reagisce direttamente con le sostanze reagenti (infatti la si ritrova inalterata alla fine della reazione), ma produce con i reagenti stessi degli intermedi molto reattivi che, con un minimo di energia, innescano la reazione. Queste sostanze vengono dette **catalizzatori**.

Non è corretto dire che i catalizzatori abbassano l'energia del complesso attivato della reazione perché ciò è impossibile.

I catalizzatori fanno avvenire un'altra reazione avente meccanismi di reazione diversi con una minore energia di attivazione.

Un esempio può renderci più chiaro il fenomeno (FIGURA 13): immaginiamo di paragonare il percorso di una reazione chimica al tragitto di un'automobile che si appresta a superare una montagna per raggiungere una determinata meta.

Se l'auto percorresse una stradina di montagna impiegherebbe sicuramente molto più tempo che se utilizzasse una galleria che buca la montagna e conduce rapidamente dall'altra parte.

Il punto di arrivo delle due strade è lo stesso, quindi paragonando il tragitto dell'auto a una reazione chimica si arriva alla produzione degli stessi prodotti.

Ebbene, il catalizzatore è rappresentato metaforicamente dalla galleria che permette all'auto di percorrere una strada diversa, più agevole e veloce, e quindi di impiegare meno tempo e meno energia.

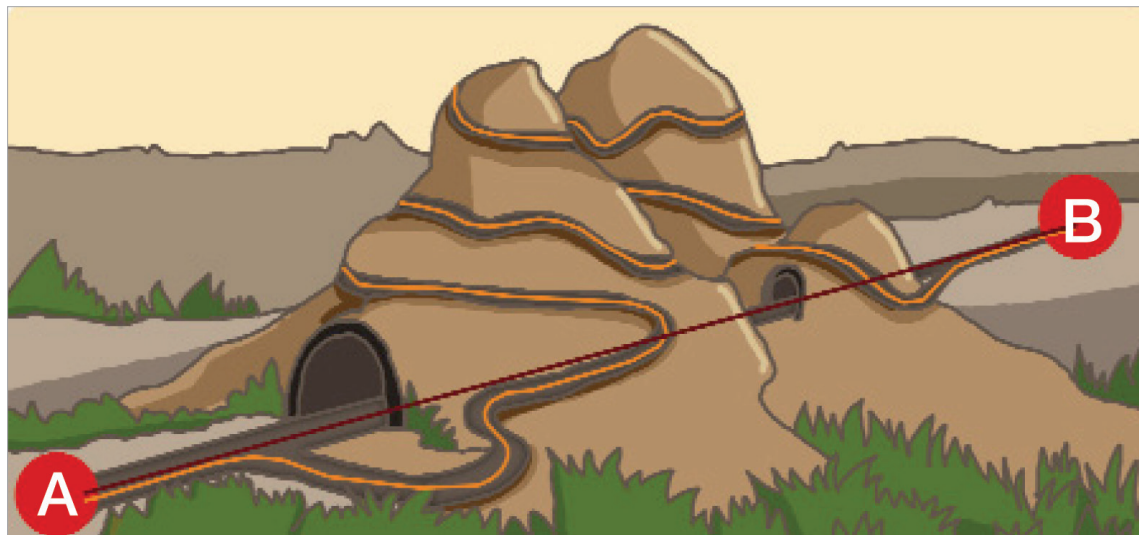


FIGURA 13 Per arrivare dal punto A a quello B è possibile seguire la strada o in alternativa percorrere la galleria. Utilizzando la galleria il tempo di percorrenza è più breve

12. Le reazioni reversibili: gli equilibri

Non esistono solo reazioni irreversibili, cioè quelle reazioni che trasformano integralmente i reagenti in prodotti di reazione.

Esistono anche le **reazioni reversibili** nelle quali, come nelle reazioni irreversibili, i reagenti si trasformano in prodotti ma, nello stesso tempo, **i prodotti appena formati si trasformano di nuovo nei reagenti di partenza**.

Ciò avviene perché questo tipo di reazioni ha due velocità: una che porta dai reagenti ai prodotti (che chiameremo **diretta**) e un'altra che, viceversa, porta dai prodotti ai reagenti (che chiameremo **inversa**). Prendiamo ad esempio una generica reazione che parte dal reagente **A** e porta reversibilmente al prodotto **B**.

Inizialmente abbiamo solo **A** e si comincia a produrre **B**, la reazione ha $\Delta G < 0$:



Ma, mentre si forma **B**, lo stesso **B** reagisce e si trasforma in **A**, il ΔG della reazione diretta diventa sempre meno negativo:



All'aumentare della concentrazione di **B** la velocità diretta diminuisce e aumenta quella inversa, la reazione procede fino a che la velocità diretta V_d eguaglia la velocità inversa V_i . A questo punto si è raggiunto l'equilibrio e la reazione non procede più (FIGURA 15), il ΔG della reazione è nullo ($\Delta G = 0$).

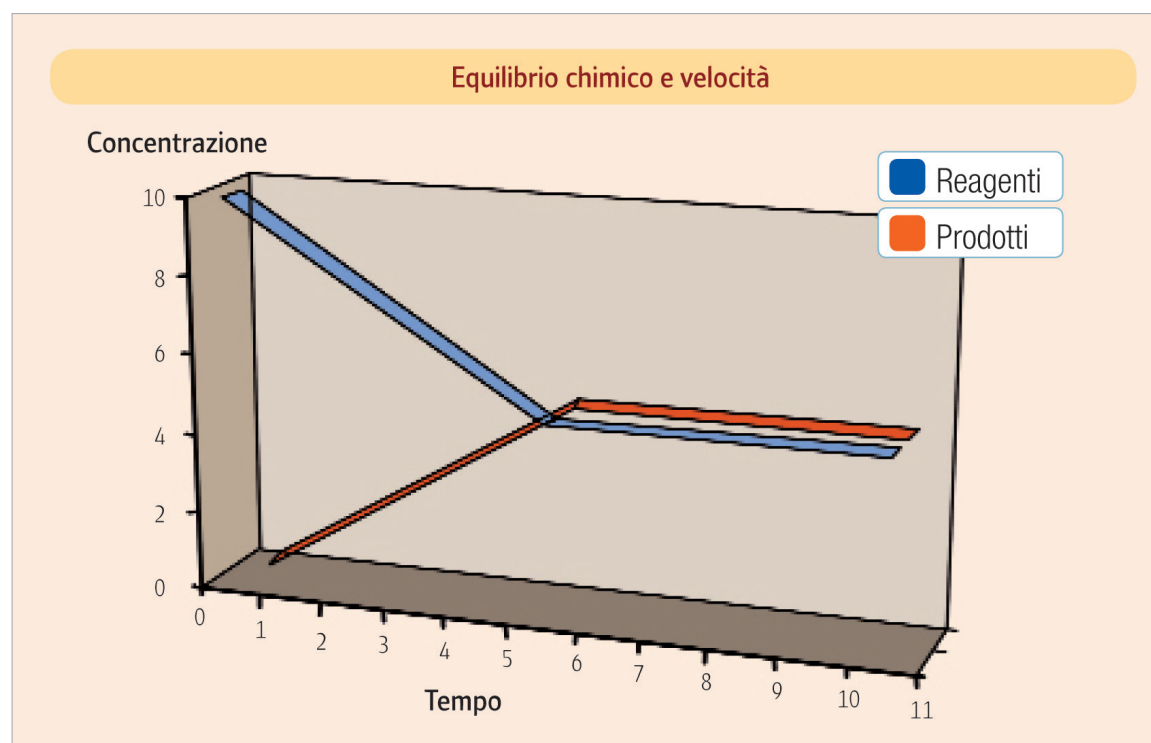


FIGURA 15 Andamento delle concentrazioni dei reagenti e dei prodotti di reazione in una reazione reversibile

La generica reazione dell'esempio di cui sopra si indica simbolicamente:



Il reagente **A** è separato con una coppia di frecce antiparallele dal prodotto **B**.

13. Le concentrazioni

Le soluzioni sono miscugli omogenei composti da uno o più soluti e da un solvente. Il soluto, una volta sciolto nel solvente, non si distingue più: il liquido risultante è limpido ed uniforme.

Il soluto è la parte solida o liquida presente nel miscuglio in minore quantità, mentre il solvente è quel liquido che appunto scioglie il soluto.

La **concentrazione** rappresenta la quantità di soluto presente in una quantità definita di soluzione.

Quindi la concentrazione di una soluzione è un aspetto quantitativo molto importante e vi sono perciò diverse unità di misura impiegate in vario modo.

Le **unità di misura** della concentrazione si dividono in unità fisiche e unità chimiche.

Le **unità fisiche** sono:

- la **percentuale massa/massa** che rappresenta i grammi di soluto in 100 grammi di soluzione;
- la **percentuale massa/volume** che rappresenta i grammi di soluto in 100 millilitri di soluzione;
- la **percentuale volume/volume** che rappresenta i millilitri di soluto (liquido) in 100 millilitri di soluzione.

Il grado alcolico è un esempio di percentuale volume/volume che rappresenta i millilitri di alcol etilico presenti in 100 millilitri di bevanda alcolica.

Le **unità chimiche** sono un po' più complicate. Esse sono:

- la **molarità** (simbolo «**M**») che rappresenta le moli di soluto contenute in 1 litro di soluzione;
- la **molalità** (simbolo «**m**») che rappresenta le moli di soluto contenute in 1 chilogrammo di solvente;
- la **normalità** (simbolo «**N**») che rappresenta il numero degli equivalenti contenuti in 1 litro di soluzione.

13.1. Molarità

Le moli rappresentano il rapporto tra la massa in grammi (**Mg**) del soluto e la sua massa molecolare (**MM**):

$$n = Mg / MM$$

Per cui, dalla definizione data, la molarità sarà:

$$M = n / V = Mg / (MM \cdot V)$$

Dove **V** è il volume della soluzione espresso in litri.

13.2. Molalità

Dalla definizione data e analogamente a quanto abbiamo visto per la molarità, la molalità sarà:

$$m = n / Kg = Mg / (MM \cdot Kg)$$

Dove **Kg** è la massa del solvente puro espresso in chilogrammi.

13.3. Normalità

Il numero di equivalenti (**n_{eq}**) è dato dal rapporto tra la massa in grammi del soluto e la sua massa equivalente (**ME**):

$$n_{eq} = Mg / ME$$

La massa equivalente (**ME**) è il rapporto tra la massa molecolare (**MM**) e la valenza (**Z**) per cui si ha:

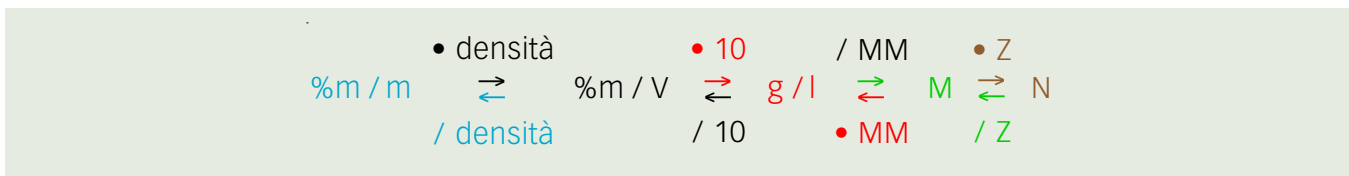
$$n_{eq} = Mg \cdot Z / MM$$

Infine la normalità:

$$N = Mg \cdot Z / MM \cdot V = M \cdot Z$$

che è uguale alla molarità (**M**) per la valenza (**Z**). La valenza viene data per esempio dal numero di ioni idrogeno (**H⁺**) che un acido impegna in una reazione, o il numero degli ossidrili (**OH⁻**) che una base impegna in una reazione.

Le unità delle concentrazioni, sia quelle fisiche che quelle chimiche, sono collegate. Proponiamo perciò un semplice schema riassuntivo che collega tra loro le diverse unità:



Moltiplicando la percentuale massa/massa (**g/100g**) per la densità otteniamo la percentuale massa/volume (**g/ml**) perché la massa della soluzione diviene il volume:

$$\frac{g}{100g} \cdot \frac{g}{ml} = \frac{g}{100ml}$$

Moltiplicando poi la percentuale massa/volume (**g/100ml**) per 10 otteniamo la concentrazione grammi su litro (**g/l**) perché la massa del soluto in 100 ml di soluzione diviene la massa in 1 litro (1.000 ml):

$$\frac{g}{100ml} \cdot 10 = \frac{g}{l}$$

Dividendo poi i grammi su litro per la massa molecolare (**MM**) si trasforma la concentrazione grammi su litro in molarità (**M**):

$$\frac{g}{l} / \frac{g}{moli} = \frac{moli}{l}$$

Moltiplicando infine la molarità per la valenza (**Z**) si ottiene la normalità (**N**):

$$M \cdot Z = N$$

Lo schema propone anche le operazioni inverse che dalla normalità (**N**) portano alla percentuale massa/massa (**%m/m**).

14. La costante di equilibrio

Quando una reazione reversibile si trova all'equilibrio ($\Delta G = 0$) le concentrazioni delle specie chimiche coinvolte sono costanti.

Prendiamo per esempio una generica reazione:



dove le lettere maiuscole sono i reagenti (**A** e **B**) e i prodotti di reazione (**C** e **D**), e le lettere minuscole (**a**, **b**, **c** e **d**) sono i rispettivi coefficienti stechiometrici.

Quando la reazione reversibile raggiunge l'equilibrio chimico si ha che le concentrazioni delle specie partecipanti alla reazione stessa sono costanti.

Le concentrazioni molari delle specie chimiche all'equilibrio sono quantificate dalla **legge dell'equilibrio chimico detta anche legge di azione di massa** (o di Guldberg e Waage, **FIGURA 16**):

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



FIGURA 16 A sinistra Cato Maximilian Guldberg (1836-1902), a destra Peter Waage (1833-1900)

Essa afferma che **il prodotto delle concentrazioni molari dei prodotti di reazione elevate ai propri coefficienti stechiometrici, diviso il prodotto delle concentrazioni molari dei reagenti elevati sempre ai propri coefficienti stechiometrici, è costante**. Le specie tra parentesi quadrate (A, B, C, D) indicano le relative concentrazioni molari.

La legge ha validità quando le concentrazioni delle sostanze reagenti sono basse.

Quando i reagenti hanno concentrazioni elevate bisogna tenere conto di altri fattori e i calcoli divengono molto più complicati.

Le costanti di equilibrio vengono calcolate attraverso misure termodinamiche e sono adimensionali, ovvero senza unità di misura.

Esporre in questa sede la derivazione termodinamica va oltre gli obiettivi che si prefigge il corso, pertanto rimandiamo a testi più specializzati per l'approfondimento di questi argomenti.

15. Altri equilibri

15.1. Equilibri gassosi

Le reazioni che avvengono in fase gassosa sono governate da una costante che tiene conto della pressione dei gas.

Prendiamo come esempio la generica reazione in fase gassosa:



in cui le lettere maiuscole sono le specie chimiche gassose e le lettere minuscole rappresentano i coefficienti stechiometrici.

La costante di questo equilibrio, detta K_p , poiché considera le pressioni parziali delle specie gassose che partecipano alla reazione è data dalla seguente relazione:

$$K_p = \frac{P_c^c \cdot P_d^d}{P_a^a \cdot P_b^b}$$

dove P_a , P_b , P_c e P_d sono appunto le pressioni parziali dei gas che partecipano alla reazione.

Adesso prendiamo in considerazione la **legge universale dei gas** che viene espressa matematicamente con la seguente relazione:

$$PV = nRT$$

Dove P è la pressione (in atmosfere), V il volume (in litri), n il numero delle moli, R è la costante universale dei gas (0,0821 litri • atmosfere/°K • mole) e T la temperatura (in gradi Kelvin).

Dalla legge universale dei gas estrapoliamo la pressione:

$$P = nRT / V$$

La quantità n/V è la concentrazione molare che indicheremo questa volta con la lettera C , per cui la pressione diviene:

$$P = CRT$$

Sostituendo i valori della pressione delle singole specie nella espressione della K_p , si ottiene:

$$K_p = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b} \cdot RT^{(c+d-a-b)}$$

In questa equazione la grandezza:

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

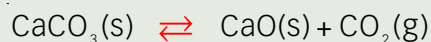
rappresenta la K_c (lo sappiamo dalla legge di azione di massa di Guldberg e Waage). Per cui si ha:

$$K_p = K_c \cdot RT^{(c+d-a-b)}$$

Questa equazione rappresenta la relazione tra K_p e K_c .

15.2. Equilibri eterogenei

Esistono equilibri composti da fasi eterogenee come la decomposizione termica del carbonato di calcio (CaCO_3):



Nella reazione il carbonato di calcio (CaCO_3) solido si decompone in ossido di calcio (CaO) solido e anidride carbonica gassosa.

La costante è data dalla seguente relazione:

$$K_p = \frac{P_{\text{CaO}} \cdot P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CaCO}_3}}$$

La pressione delle sostanze solide per convenzione si ritiene uguale a 1 atmosfera, per cui la relazione della K_p è data dalla pressione dell'anidride carbonica:

$$K_p = P_{\text{CO}_2}$$

16. Diagrammi di stato ed eutettici

Noi sappiamo che un corpo materiale può esistere in tre stati di aggregazione (solido, liquido ed aeriforme) a seconda delle condizioni ambientali (temperatura e pressione) in cui si trova, ma anche della stabilità chimica del corpo stesso. Esistono infatti sostanze, come quelle di natura organica, che si decompongono alle alte temperature.

Le sostanze solide possono, in particolari condizioni di temperatura e pressione, trovarsi in equilibrio con il loro liquido e i loro vapori, producendo degli equilibri eterogenei.

Gli equilibri eterogenei a un componente, cioè composti da una sola sostanza pura, vengono facilmente spiegati con i **diagrammi di stato**.

Per le sostanze pure a un solo componente si può produrre facilmente un grafico cartesiano, detto diagramma di stato, che riporta sulle ascisse la temperatura ($^{\circ}\text{C}$) e sulle ordinate la pressione (mmHg o Torr).

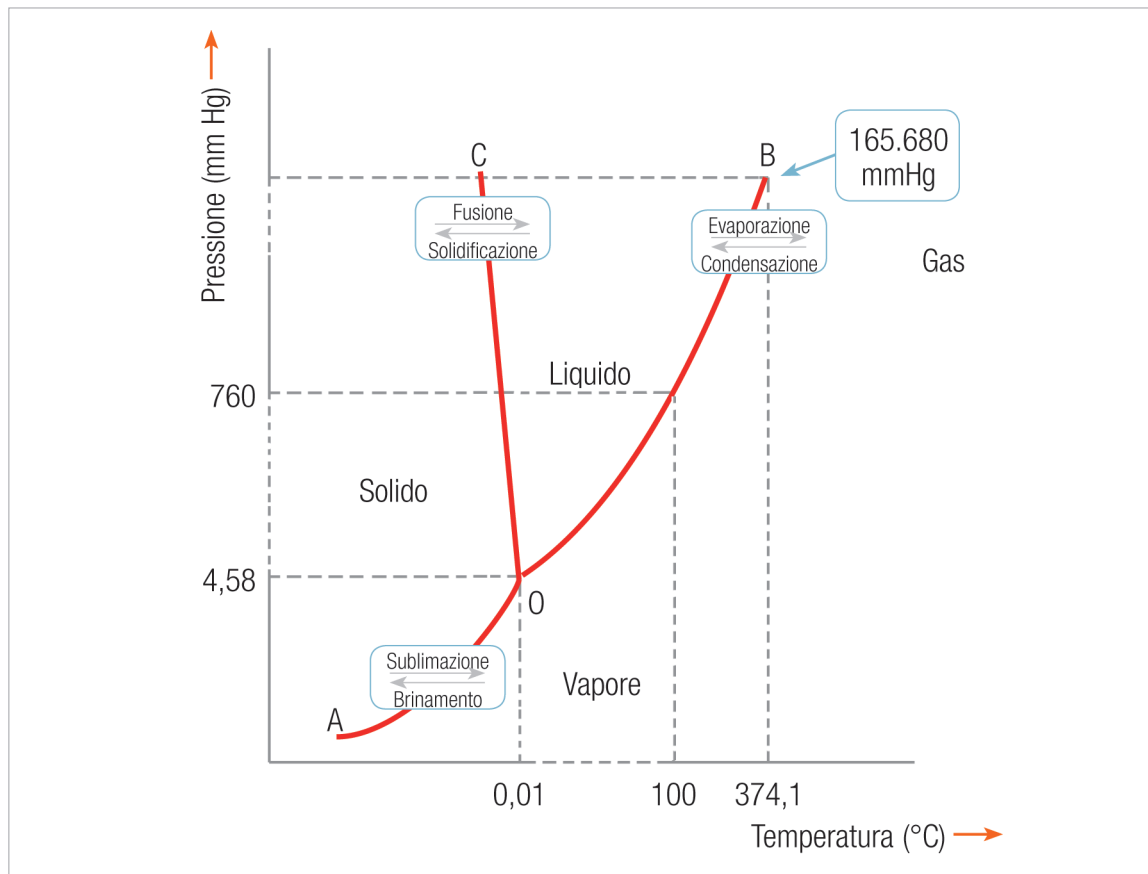


FIGURA 17 Diagramma di stato dell'acqua

Prendiamo come esempio il **diagramma di stato dell'acqua** (FIGURA 17). In questo grafico possiamo vedere che le curve descrivono diversi tratti:

- **il tratto AO** rappresenta la linea di separazione tra l'acqua allo stato solido (a sinistra) e l'acqua allo stato di aeriforme (a destra). Risulta chiaro che se ci si sposta da sinistra a destra vi è la sublimazione, viceversa il brinamento;
- **il tratto OB** rappresenta la linea di separazione tra l'acqua allo stato liquido (a sinistra) e l'acqua allo stato di aeriforme (a destra). Se ci si sposta da sinistra a destra vi è l'evaporazione, viceversa la condensazione;
- **il tratto OC** rappresenta la linea di separazione tra l'acqua allo stato solido (a sinistra) e l'acqua allo stato liquido (a destra). Se ci si sposta da sinistra a destra vi è la fusione, viceversa la solidificazione.

Molto importante è la linea tratteggiata che da **B** si proietta sull'asse delle ascisse, in quanto rappresenta il confine tra lo stato di vapore (a sinistra) e quello di gas (a destra).

Ricordiamo che un vapore è un aeriforme che può essere liquefatto per compressione ed ha una temperatura inferiore alla sua temperatura critica, mentre un gas è un aeriforme che non può essere liquefatto per compressione in quanto ha una temperatura superiore alla sua temperatura critica.

Ricordiamo inoltre che la **temperatura critica** è la temperatura limite alla quale un gas può essere liquefatto quando è sottoposto a una certa pressione detta pressione critica.

Nell'esempio dell'acqua la **temperatura critica** è di $374,1\text{ }^{\circ}\text{C}$ a cui corrisponde una **pressione critica** di 165.680 mmHg (218 atmosfere).

Un altro punto interessante del grafico in esame è il punto **O** (detto **punto triplo**) nel quale l'acqua coesiste nelle tre fasi (solida, liquida e di vapore). Il punto triplo dell'acqua si trova a $0,01\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $4,58\text{ mmHg}$ di pressione.

Un altro grafico molto importante, per quanto riguarda le miscele composte da **due fasi solide**, è il **diagramma eutettico** (il termine deriva dal greco e significa «facile da fondere»).

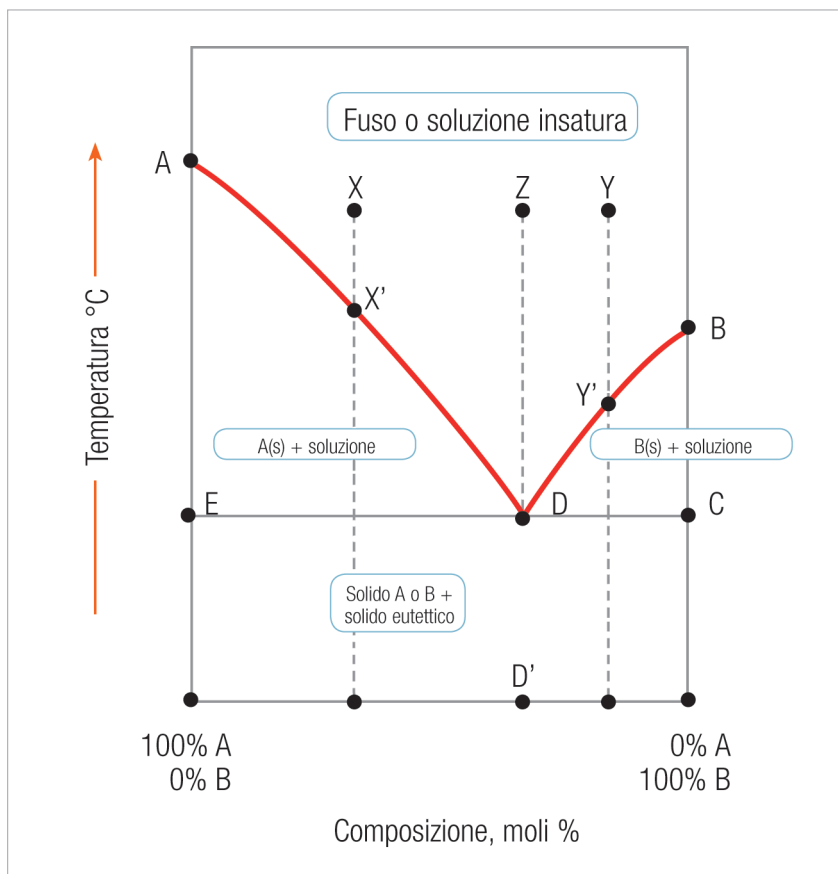


FIGURA 18 Diagramma eutettico di una miscela binaria semplice AB

Un diagramma eutettico semplice (FIGURA 18) a due componenti solidi generici **AB** è un grafico che riporta sulle ascisse la composizione della miscela **AB**. Il punto più a sinistra dell'ascissa corrisponde alla composizione di **A** puro (100%) in assenza di **B** (0%); viceversa il punto più a destra dell'ascissa corrisponde alla composizione di **B** puro (100%) in assenza di **A** (0%). Gli altri punti corrispondono a miscele con composizione variabile di **A** e di **B**.

Sulle ordinate vengono riportate le temperature (generalmente in gradi centigradi).

La FIGURA 19 mostra l'esempio del diagramma eutettico di un sistema a due componenti solidi: l'oro e il tallio. Il punto **A** rappresenta il punto di fusione dell'oro (1.063°C), mentre il punto **B** rappresenta il punto di fusione del tallio (303,5°C).

Il punto **E** è l'**eutettico**, cioè una miscela di oro e tallio con una composizione tale da possedere il più basso punto di fusione possibile della stessa miscela; il punto di fusione di questo eutettico è considerevolmente basso: solo 131 °C.

Le miscele eutettiche a due componenti hanno trovato impiego come refrigeranti nei reattori nucleari. L'esempio di miscela eutettica più rappresentativa in questo senso è il **piombo-bismuto eutettico**, nota anche come **LBE** (Lead Bismuth Eutectic).

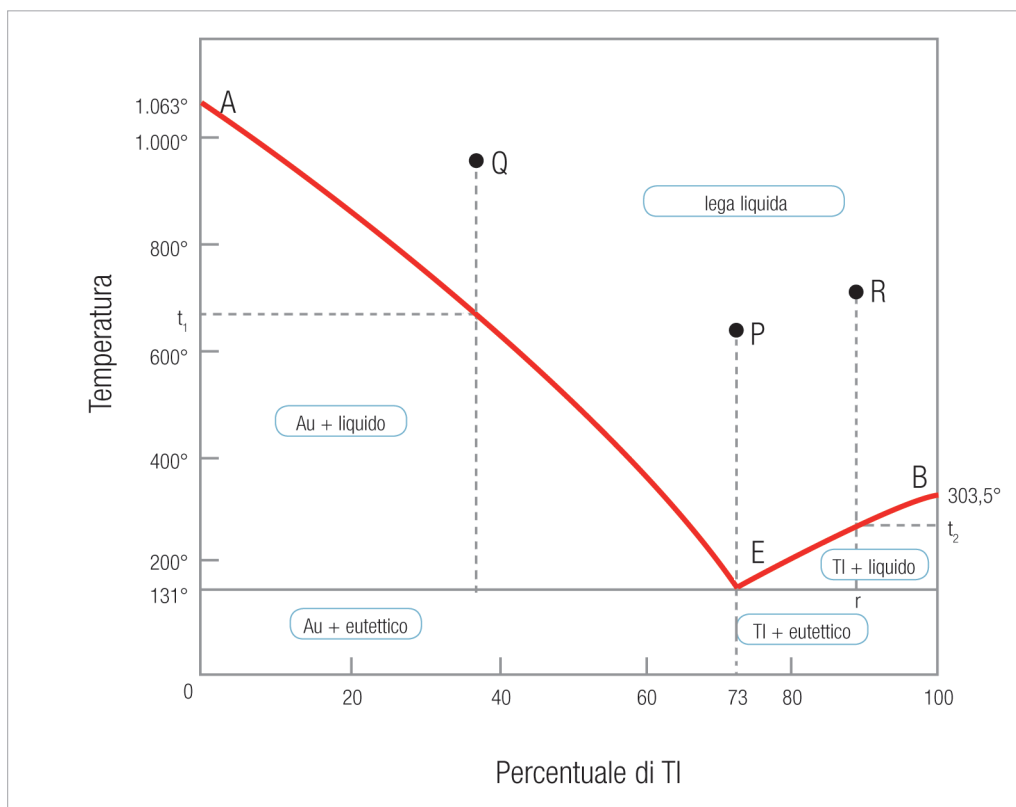


FIGURA 19 Diagramma eutettico di una lega oro tallio

Questo eutettico fu impiegato come refrigerante nei reattori dei sottomarini nucleari sovietici (alfa) alla fine degli anni '70. Questi sottomarini, grazie alle temperature più alte del reattore, raggiungevano potenze elevatissime che spingevano il sottomarino in immersione a velocità notevoli (45 nodi = 83,268 km/h).

Il successo iniziale dell'impiego dell'eutettico piombo-bismuto, con composizione al 44,5% in piombo e 55,5% in bismuto, sta nel fatto che questa miscela fonde a 123,5°C (il piombo puro fonde a 327°C mentre il bismuto a 271°C) e bolle a 1.670°C, quindi ha un intervallo d'impiego elevato.

Altre caratteristiche positive per l'impiego come refrigerante nucleare sono le seguenti:

- è una lega che non reagisce né con l'aria e né con l'acqua;
- assorbe radiazioni gamma non assorbendo al tempo stesso neutroni.

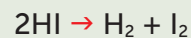
Questa miscela però ha il grosso difetto di essere molto corrosiva con l'ac-

ciaio, e ciò ne ha limitato fortemente l'impiego (si sono verificati molti guasti con fuoriuscite di liquido). Studi recenti hanno preso di nuovo in considerazione questo refrigerante per le future centrali nucleari di IV generazione (2030), che saranno realizzate con materiali ceramici molto resistenti alla corrosione. Queste centrali, potendo operare anche a temperature superiori agli 800 °C, serviranno a produrre idrogeno attraverso processi di decomposizione termochimica.

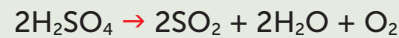
È stato proposto allo scopo un ciclo termico dove inizialmente lo iodio (I₂) viene fatto reagire con l'anidride solforosa (SO₂) per produrre acido idodidrico (HI) e acido solforico (H₂SO₄) a 120 °C:



Successivamente l'acido idodidrico (HI) viene isolato per distillazione e decomposto termicamente a 450 °C in idrogeno (H₂) e iodio (I₂):



L'acido solforico (H₂SO₄) viene a sua volta decomposto termicamente a 830 °C per riformare di nuovo anidride solforosa (SO₂), acqua (H₂O) e ossigeno (O₂):



La reazione complessiva è la seguente:



Questa, come sappiamo, è una reazione endoergonica ($\Delta G > 0$) non spontanea, che in questo caso sfrutta, per poter avvenire, il calore prodotto dalla centrale nucleare.

Tutte le altre sostanze presenti nella reazione (**I₂**, **SO₂**, **HI** e **H₂SO₄**) sono intermedi di reazione che, estratti nelle varie fasi del ciclo, possono essere riutilizzati ogni volta.