



*Centro Studi  
Colombo*

*Cenni di termodinamica  
elettrochimica e cinetica*

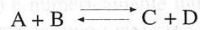
# 11

## CENNI DI TERMODINAMICA, ELETTROCHIMICA E CINETICA

### 11.1 LA TERMODINAMICA E I SUOI SISTEMI

La termodinamica chimica studia e inquadra in leggi generali le variazioni di energia che intervengono nelle reazioni chimiche allo scopo di:

a) individuare un criterio per prevedere se, prefissate le condizioni di una generica reazione:



i reagenti si trasformano spontaneamente, ovvero senza aiuti esterni, in prodotti;

b) individuare un criterio per prevedere qual è il rapporto tra la concentrazione dei prodotti e dei reagenti di una reazione, ad equilibrio raggiunto, ovvero determinare la costante di equilibrio di una reazione.

Al contrario, la termodinamica non dà alcuna indicazione del tempo necessario perché una reazione possa raggiungere l'equilibrio.

La termodinamica studia i sistemi termodinamici che rappresentano una qualsiasi porzione dell'universo delimitata da un confine, ideale o reale. Un sistema è tale che è possibile determinare quantitativamente tutti gli scambi di materia e/o energia che avvengono fra il sistema e la restante parte dell'universo, che viene detta intorno del sistema o ambiente esterno. Un sistema termodinamico può essere:

- un sistema omogeneo, se presenta proprietà chimiche e fisiche costanti in ogni suo punto;
- un sistema eterogeneo, se è costituito da più parti di dimensioni macroscopiche, ciascuna chimicamente e fisicamente omogenea, dette fasi;

Inoltre, un sistema termodinamico si definisce:

- sistema isolato, se non può scambiare né materia né energia con l'ambiente esterno (un semplice sistema isolato è un termos ben chiuso);
- sistema chiuso, se può scambiare energia ma non materia con l'ambiente esterno;
- sistema aperto, se può scambiare sia materia che energia con l'ambiente esterno.

È intuitivo che un sistema e il suo ambiente esterno costituiscono un sistema isolato, perciò l'intero universo è un sistema isolato.

Per descrivere in modo univoco un sistema termodinamico e lo stato in cui si trova, così che un qualsiasi ricercatore possa essere in grado di riprodurlo, la termodinamica utilizza alcune proprietà chiamate variabili di stato (es. pressione, volume, temperatura, composizione chimica ecc.). Inoltre ad ogni particolare stato di un sistema la termodinamica associa alcune grandezze chiamate funzioni di stato che sono grandezze il cui valore dipende esclusivamente dallo stato in cui si trova il sistema e non dal modo in cui esso è stato raggiunto (le funzioni di stato della termodinamica sono: l'energia interna ( $E$  o  $U$ ), l'entalpia ( $H$ ), l'entropia ( $S$ ) e l'energia libera ( $G$ )).

Il valore di queste funzioni termodinamiche dipende dallo stato in cui si trova il sistema, per cui per poter confrontare il valore che esse assumono in diversi sistemi (corrispondenti alle diverse reazioni chimiche), è necessario stabilire condizioni di riferimento comuni chiamate condizioni standard che definiranno lo stato standard dei diversi sistemi. Queste condizioni si riferiscono a una sostanza pura, nella sua forma stabile, alla pressione di 1 bar e a una temperatura  $T$  specificata. Le variazioni di una funzione termodinamica in Condizioni Standard si indicano con l'indice: °, riportando al pedice e in kelvin la temperatura alla quale ci si riferisce (che non è necessariamente di 298 K, come tuttavia accade più frequentemente per la pigra reiterazione di vecchie tabelle). Ad esempio le variazioni di entalpia, di entropia e di energia libera standard, se ci si riferisce a 25°, sono indicate come segue:  $\Delta H_{298}^\circ$ ,  $\Delta S_{298}^\circ$ ,  $\Delta G_{298}^\circ$ .

In termodinamica il lavoro ( $w$ ) e il calore ( $q$ ) rappresentano semplicemente due modalità con le quali si può avere il trasferimento di energia fra il sistema e l'ambiente esterno. Il lavoro ed il calore non sono né variabili né funzioni di stato.

Per convenzione i chimici considerano positivo il calore quando è trasferito dall'ambiente esterno al sistema (apporta energia al sistema, facendo aumentare il valore dell'energia interna), negativo in caso contrario, e considerano positivo il lavoro quando è effettuato dall'ambiente esterno sul sistema, negativo quando è effettuato dal sistema sull'ambiente esterno (il sistema compie un lavoro, significa che deve utilizzare parte dell'energia che possiede, si ha quindi una riduzione dell'energia interna).

È importante sottolineare che i fisici utilizzano una diversa convenzione per il calore e il lavoro in termodinamica. La convenzione usata dai fisici è basata sul ciclo della macchina a vapore e considera positivo tutto quello che avviene in essa. Per quanto riguarda il calore scambiato non c'è differenza fra chimici e fisici, ambedue considerano positivo il calore che dall'ambiente entra nel sistema, la differenza riguarda il lavoro. Infatti i fisici considerano positivo il lavoro fatto dal sistema sull'ambiente esterno, che presenta perciò segno opposto rispetto ai chimici.

Una branca della termodinamica che oggi ha assunto un'ampiezza tale da richiedere uno studio a sé è l'elettrochimica, alla quale si accennerà in seguito.

## 11.2 CALORE SCAMBIATO IN UNA REAZIONE

L'energia interna ( $E$ ) è una funzione di stato che rappresenta la somma di tutte le forme di energia possedute dal sistema. Non è possibile conoscerne il valore assoluto, ma solo le variazioni fra due stati del sistema (in pratica si può conoscere la variazione che questa grandezza subisce in seguito a una data trasformazione). La variazione di energia interna è numericamente uguale al calore scambiato in una trasformazione che avviene in un sistema chiuso a volume costante (in pratica il sistema deve essere un recipiente rigido, ad esempio una pentola rigida di metallo).

Il primo principio della termodinamica afferma che:

*in un sistema isolato possono avvenire solo i processi che non comportano variazione di energia interna ( $\Delta E$ ).*

L'applicazione dello stesso principio ad un sistema chiuso comporta che: la variazione di energia interna del processo deve essere uguale al lavoro più il calore associati al processo:<sup>2</sup>

Sistema isolato:  $\Delta E = 0$

Sistema chiuso:  $\Delta E = q + w$

Gran parte delle reazioni chimiche avvengono non a volume costante ma a pressione costante (in genere la pressione atmosferica), risulta in questo caso più utile utilizzare la funzione di stato entalpia, definita come la somma fra l'energia interna del sistema e il prodotto PV (pressione per volume del sistema):

$$H = E + P V$$

Infatti la variazione di entalpia ( $\Delta H$ ) è numericamente uguale al calore scambiato fra sistema e l'ambiente esterno nei processi che avvengono a pressione costante e nei quali l'unica forma di lavoro è quella dovuta a variazioni di volume. In questi processi (che rappresentano gran parte delle reazioni chimiche) la variazione di entalpia ci permette di conoscere immediatamente il bilancio energetico della trasformazione, il suo valore assoluto infatti ci indica la quantità di calore scambiato (in kJ o in kcal), mentre il segno algebrico ci dice se la reazione è esotermica ( $\Delta H < 0$ ), endotermica ( $\Delta H > 0$ ) o se non viene né assorbito né rilasciato calore ( $\Delta H = 0$ ).

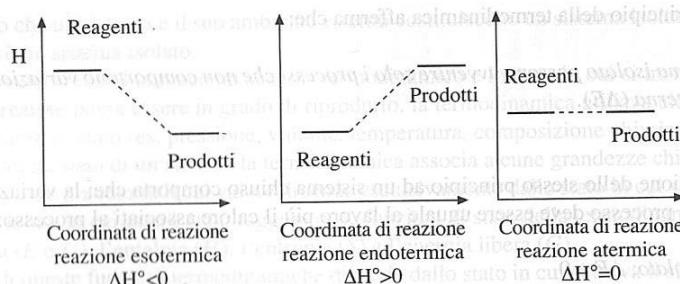
In definitiva il calore prodotto o assorbito da una reazione chimica, se essa è effettuata a volume costante (reattori rigidi), è numericamente uguale alla differenza di energia fra prodotti e reagenti; se la reazione è effettuata a pressione costante (gran parte delle reazioni sono effettuate in recipienti aperti, cioè a pressione atmosferica), il calore scambiato è dato dalla differenza di entalpia fra prodotti e reagenti.

Quindi i chimici hanno trovato il modo di risalire da misure di calore di reazione a pressione costante alle variazioni di entalpia di reazione dimostrando che si ha:

$$q_p = \Delta H = H_p - H_r$$

dove  $q_p$  è il calore scambiato nella reazione a  $P = K$  e  $H_p$  = entalpia dei prodotti e  $H_r$  = entalpia dei reagenti. Ciò significa che dai valori tabulati delle entalpie delle sostanze si può ricavare la variazione di entalpia di una reazione che interessa. La termodinamica definisce *entalpia standard di formazione di una sostanza pura* (elemento o composto)  $\Delta_f H^\circ$ , ad una temperatura definita, la variazione di entalpia che si ha quando la sostanza si forma dagli elementi costituenti presi nello stato standard. Ciò comporta che l'entalpia di formazione degli elementi puri è zero (in quanto si formano da sé stessi). Ciò facilita molti calcoli, che qui però non interessano.

Si noti che, in una reazione endotermica il valore di  $q_p$  è positivo, in una reazione esotermica il valore di  $q_p$  è negativo. In una reazione atermica il valore di  $q_p$  è zero.



Diagrammi delle variazioni di  $\Delta H$  nei tre tipi di reazioni: esotermiche, endotermiche e atermiche

### 11.3 SPONTANEITÀ DI UNA REAZIONE

In natura si osserva che la stragrande maggioranza dei processi spontanei avvengono con emissione di energia sotto forma di calore, in modo che il sistema raggiunga il minimo contenuto energetico (processi esotermici). Tuttavia, l'esistenza di processi spontanei che avvengono con assorbimento di energia (processi endotermici spontanei) impedisce di individuare nell'emissione di energia (fattore energetico o entalpico, in quanto il calore ceduto è numericamente uguale alla variazione di entalpia) il criterio per prevedere la spontaneità di un processo.

D'altro canto, se si osservano i processi fisici e le reazioni chimiche che avvengono nell'universo in maniera naturale o spontanea si evidenzia un'altra loro comune tendenza: *in ogni caso essi si realizzano nella direzione che porta ad un aumento del "disordine" dell'universo*. I chimici hanno così introdotto una seconda funzione termodinamica: l'entropia ( $S$ ), capace di misurare il grado di disordine di un sistema. Speravano così di avere un parametro per prevedere le reazioni spontanee.

L'entropia è considerata dal secondo principio della termodinamica secondo il quale *in un sistema isolato non possono mai avvenire spontaneamente processi che portino ad una diminuzione di entropia*. Ovvero l'entropia in un sistema isolato non può mai diminuire.

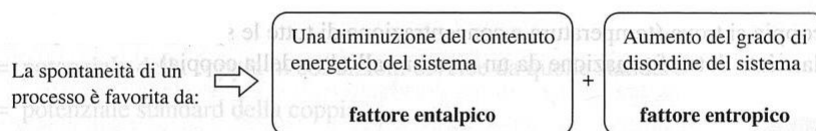
Ciò significa che in un sistema isolato possono avvenire (sono spontanei) solo quei processi che comportano aumento dell'entropia:  $(\Delta S) > 0$ .

Quindi in un sistema isolato le variazioni di entropia ( $\Delta S$ ) permettono di conoscere se il sistema è all'equilibrio ( $\Delta S = 0$ ), se dà luogo ad una trasformazione spontanea ( $\Delta S > 0$ ) o se la trasformazione considerata non può avvenire spontaneamente ( $\Delta S < 0$ ). L'entropia è il criterio di spontaneità per le reazioni che avvengono in sistemi isolati.

Per un sistema chiuso, come è una reazione chimica, nemmeno l'entropia è però utile.

I chimicofisici hanno così introdotto una terza funzione termodinamica, detta energia libera ( $G$ ). L'energia libera tiene conto sia delle variazioni di entalpia che di quelle di entropia di un processo e permette di prevedere la direzione di evoluzione di un processo.

In un sistema chiuso per definire la spontaneità di una trasformazione è necessario considerare ambedue i fattori: entalpico (scambio di calore con l'ambiente esterno) ed entropico (aumento del grado di disordine del sistema). Ciò è realizzato considerando la variazione della funzione di stato energia libera. L'energia libera ( $G$ ) è una funzione di stato definita come la differenza fra l'entalpia e il prodotto fra la temperatura assoluta e l'entropia:  $G = H - T S$ .  $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$ .



La variazione di energia libera indica, in un sistema chiuso, se una trasformazione è spontanea, non è spontanea o se il sistema è all'equilibrio:

- se  $\Delta G = 0$  il sistema è all'equilibrio
- se  $\Delta G < 0$  la trasformazione è spontanea (esoergonica)
- se  $\Delta G > 0$  la trasformazione non è spontanea (endoergonica).

Perciò siate certi che il calcolo delle variazioni di energia libera di una reazione è il criterio per valutare la spontaneità delle reazioni che avvengono in sistemi chiusi.

In un sistema chiuso possono quindi avvenire spontaneamente anche processi endotermici purché il fattore entropico prevalga su quello entalpico (la reazione avvenga con un forte aumento di disordine).

Una conclusione interessante della termodinamica, che qui non interessa dimostrare, è che le variazioni di energia libera coincidono con il *lavoro utile* che il sistema compie (a  $T$  e  $P$  costanti):  $\Delta G = -L_{\text{utile}}$ .

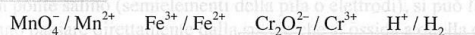
Il lavoro utile, d'altro canto, è il lavoro massimo utilizzabile in un processo chimico. Per esempio, in una reazione chimica che avviene con variazione di volume, c'è una parte di lavoro ( $P\Delta V$ ) non utilizzabile ma compiuto obbligatoriamente dal sistema per lo svolgimento della reazione. Il lavoro utile (e l'energia libera) è dato dal lavoro massimo ottenibile dalla reazione una volta sottratto il lavoro legato al processo (non utilizzabile  $P\Delta V$ ). L'espressione  $\Delta G = -L_{\text{utile}}$  mostra anche che mentre il sistema compie lavoro utile, la sua energia libera diminuisce sempre fino al raggiungimento dell'equilibrio, situazione in cui il sistema non compie lavoro ( $\Delta G = 0$ ). A questo punto una batteria o una pila sono scariche. L'uomo è morto!

## 11.4 CENNI DI ELETTROCHIMICA

L'elettrochimica è la branca della chimica che studia le trasformazioni dell'energia chimica in energia elettrica e dell'energia elettrica in energia chimica. La trasformazione di energia chimica in energia elettrica viene realizzata in dispositivi chiamati pile, mentre la trasformazione di energia elettrica in energia chimica è realizzata nell'elettrolisi.

L'elettrochimica considera sempre una coppia ossidoriduttiva, costituita quindi da una specie chimica contenente la forma ossidata di un elemento e da una specie chimica contenente la forma ridotta dello stesso elemento. Coppie di questo genere si rappresentano per convenzione antepo-  
nendo la specie ossidata alla specie ridotta.

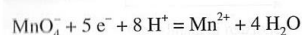
### Esempio



L'elettrochimica dimostra che a ogni coppia ossidoriduttiva si può associare un potenziale elettrico il cui valore dipende dalla natura della coppia ossidoriduttiva e in minor misura dalle condizioni in cui la coppia si trova (temperatura e concentrazione di tutte le specie chimiche presenti nell'equazione bilanciata di trasformazione da un membro all'altro della coppia).

### Esempio

per la coppia:  $\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$  ci si riferisce ai componenti della reazione parziale di riduzione:

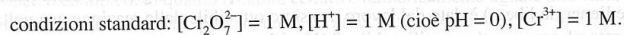
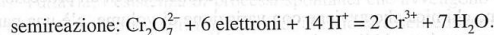


Per poter prescindere dalle condizioni in cui la coppia si trova e confrontare il potenziale delle diverse coppie, dovuto solo alla loro natura, l'elettrochimica (come la termodinamica) ha stabilito condizioni standard comuni a tutte le coppie.

Le condizioni standard (o normali) di una coppia ossidoriduttiva sono: concentrazioni unitarie molari di tutte le specie chimiche implicate nel processo (che intervengono nella semireazione bilanciata), temperatura specificata, pressioni unitarie (1 bar) per le specie gassose.

### Esempio

Le condizioni standard della coppia ossidoriduttiva  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} / \text{Cr}^{3+}$  sono, riferendosi necessariamente alla semireazione bilanciata:



Infatti, l'equilibrio della semireazione (e quindi il potenziale) è influenzato anche dagli ioni  $\text{H}^+$  (o meglio  $\text{H}_3\text{O}^+$ ). Spesso tuttavia ci si riferisce alla temperatura di 298 K (25°C), in quanto nelle vecchie tabelle, usate prima di decidere che la temperatura standard non esiste (è la temperatura alla quale la reazione, si svolge) si definiva standard la temperatura di 25 °C (alcune decine di anni fa).

Inoltre analogamente a tutti i potenziali di campi di forze, il potenziale standard di una coppia ossidoriduttiva non può essere conosciuto in assoluto, ma solo come differenza rispetto a un potenziale di riferimento al quale si associa il valore di 0 V a tutte le temperature. In elettrochimica il potenziale di riferimento per convenzione è il potenziale dell'elettrodo a idrogeno (coppia  $\text{H}^+/\text{H}_2$ ) in condizioni standard e a tutte le temperature, al quale è attribuito valore di 0 V. Definito il potenziale di riferimento, si può definire il potenziale di qualsiasi coppia ossidoriduttiva in condizioni standard (potenziale standard o normale di una coppia ossidoriduttiva) come la differenza di potenziale, determinata sperimentalmente, fra l'elettrodo della coppia ossidoriduttiva, in condizioni standard (o normali), e l'elettrodo di idrogeno in condizioni standard.

L'insieme dei potenziali standard di tutte le coppie ossidoriduttive note costituisce la scala dei potenziali ossidoriduttivi standard.

Per determinare il potenziale di una coppia ossidoriduttiva in condizioni diverse da quelle standard, si usa l'equazione di Nernst:

$$E = E_{\text{Ox/Red}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]}$$

dove:

$E$  = potenziale della coppia in condizioni diverse da quelle standard

$E_{\text{Ox/Red}}^0$  = potenziale standard della coppia

$R$  = costante universale dei gas

$T$  = temperatura assoluta (K)

$F$  = Faraday, 96500 Coulomb, carica elettrica (negativa) posseduta da una mole di elettroni

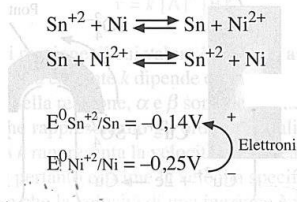
$n$  = quantità di elettroni misurata in mol risultanti nella semireazione bilanciata. Ammesso di operare a 25 °C la stessa equazione diviene:

$$E = E_{\text{Ox/Red}}^0 + \frac{0,059}{n} \log \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]}$$

dove il numero 0,059, oltre al valore di  $R$ ,  $F$  (costanti) e  $T$  (298 K), comprende anche il fattore di conversione (2,303) dei logaritmi naturali (ln) a quelli decimali (log).

Dalla conoscenza dei valori dei potenziali ossidoriduttivi di due coppie, è possibile prevedere quale sarà il verso della ossidoriduzione che avverrà mettendole a contatto in condizioni standard e a quella temperatura: la coppia ossidoriduttiva a potenziale maggiore si ridurrà (acquisterà elettroni), mentre quella a potenziale minore si ossiderà (cederà elettroni).

Ad esempio, ci si può chiedere quale delle due reazioni avviene in condizioni standard?



Avverrà la reazione:



e per ricordarselo, trascurando spiegazioni scientifiche, ci si può ricordare che gli elettroni (cariche negative) possono andare solo dal potenziale più negativo (-0,25V) al potenziale meno negativo o più positivo (-0,14V) e non viceversa.

Si può osservare che quanto visto corrisponde alla semireazione di una reazione di ossidoriduzione già studiata. Ebbene l'elettrochimica sfrutta proprio le reazioni di ossidoriduzione per ottenere corrente elettrica.

Infatti, se i due processi (o semireazioni) di ossidazione e di riduzione di una reazione di ossidoriduzione vengono fatti avvenire in compartimenti diversi, separati da un setto poroso o collegati da un ponte salino (semielementi della pila o elettrodi), si può fare in modo che gli elettroni non possano passare direttamente dalla specie che si ossida a quella che si riduce, ma siano costretti a passare attraverso un conduttore esterno di prima specie (un metallo) in modo da essere utilizzati per far accendere una lampadina o per far funzionare una macchina. Il dispositivo così ottenuto è una pila.

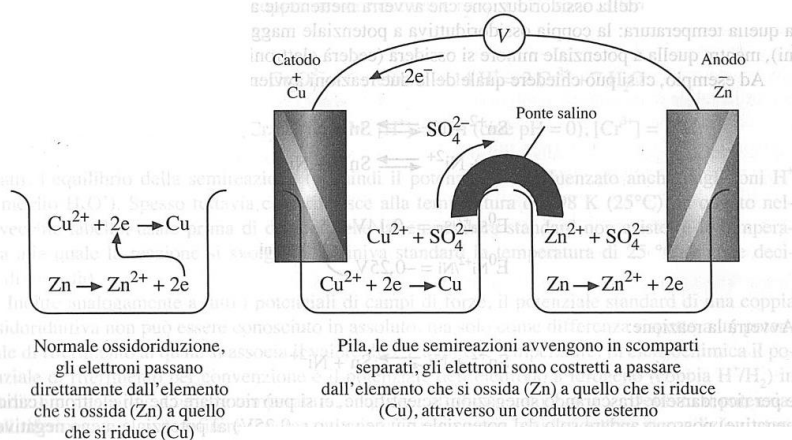
#### 11.4.1 LE PILE

La pila è quindi un dispositivo che permette di utilizzare gli elettroni che l'ossidante e il riducente si scambiano per dar luogo ad una reazione di ossidoriduzione. Il comparto in cui avviene la semireazione di riduzione è detto catodico (o catodo), quello in cui avviene la ossidazione è detto anodico (o anodo).

Nel conduttore che collega i due semielementi si ha il passaggio di elettroni (movimento di cariche elettriche) dalla specie che si ossida (cede elettroni) a quella che si riduce (acquista elettroni), si ha quindi una corrente elettrica. Viene definita forza elettromotrice (f.e.m) di una pila la differenza di potenziale fra i due elettrodi (o semielementi) della pila (misurata a circuito esterno aperto) che genera la corrente elettrica osservata.

La forza elettromotrice della pila (f.e.m.) si ottiene sottraendo algebricamente al potenziale dell'elettrodo a potenziale maggiore quello dell'elettrodo a potenziale minore (elettrodo di destra o catodo - elettrodo di sinistra o anodo):

$$f.e.m. = E_{\text{catodo}} - (E_{\text{anodo}})$$



#### 11.4.2 ELETTROLISI

L'elettrolisi è il processo in cui si usa energia elettrica per promuovere una reazione chimica non spontanea. La quantità di prodotti formati nell'elettrolisi dipende dall'intensità di corrente elettrica fornita agli elettrodi e dal tempo di erogazione dell'energia elettrica (Legge di Faraday). Dipende quindi, oltre che dalla natura della reazione, anche dalla quantità totale di carica elettrica erogata.

Nella elettrolisi dunque si fa avvenire la reazione inversa rispetto alle pile.

## 11.5 CENNI DI CINETICA CHIMICA

La cinetica chimica è la branca della chimica fisica che si interessa della velocità con cui avvengono le reazioni chimiche e ne studia il decorso allo scopo di rendere più veloci le reazioni troppo lente e più lente le reazioni troppo veloci (ad esempio le esplosioni).

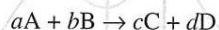
La velocità di una trasformazione chimica viene definita come la quantità di reagente che è trasformato (o di prodotto che è formato) nell'unità di tempo. Allo scopo la cinetica ha individuato i fattori che influenzano la velocità di una reazione:

- 1) la natura dei reagenti;
- 2) la concentrazione dei reagenti;
- 3) la temperatura;
- 4) la presenza di catalizzatori.

Che la velocità di reazione dipenda dal tipo di reazione in esame è intuitivo.

La concentrazione dei reagenti influenza in modo diverso le varie reazioni.

Per la generica reazione:



dove A, B, C e D rappresentano le sostanze chimiche coinvolte e  $a$ ,  $b$ ,  $c$  e  $d$  i rispettivi coefficienti stechiometrici nella reazione bilanciata, la legge di velocità che lega la velocità della reazione alla concentrazione dei reagenti è:

$$v = k [A]^\alpha [B]^\beta$$

dove  $k$  è la costante cinetica di reazione, il cui valore è costante a temperatura costante e aumenta all'aumentare della temperatura. La costante  $k$  dipende dalla natura della reazione e in particolare modo dall'energia di attivazione della reazione,  $\alpha$  e  $\beta$  sono dei numeri interi, nulli o frazionari che si ricavano sperimentalmente e che rappresentano gli ordini parziali della reazione, rispetto ai reagenti A e B. C'è da osservare che la  $k$  rappresenta la velocità che la reazione assume quando la concentrazione dei reagenti è unitaria e pertanto esprime la velocità specifica di una reazione.

L'equazione scritta mostra che la velocità di una reazione è proporzionale, secondo una costante  $k$ , alle concentrazioni delle specie reagenti, (non dipende invece da quella dei prodotti) ciascuna elevata ad un esponente (ordine parziale della reazione rispetto al reagente) che deve essere determinato sperimentalmente e può assumere qualsiasi valore intero o frazionario, compreso lo zero. Tali esponenti non vanno confusi con i coefficienti stechiometrici della reazione bilanciata. La somma degli ordini parziali di ogni reagente rappresenta l'ordine della reazione.

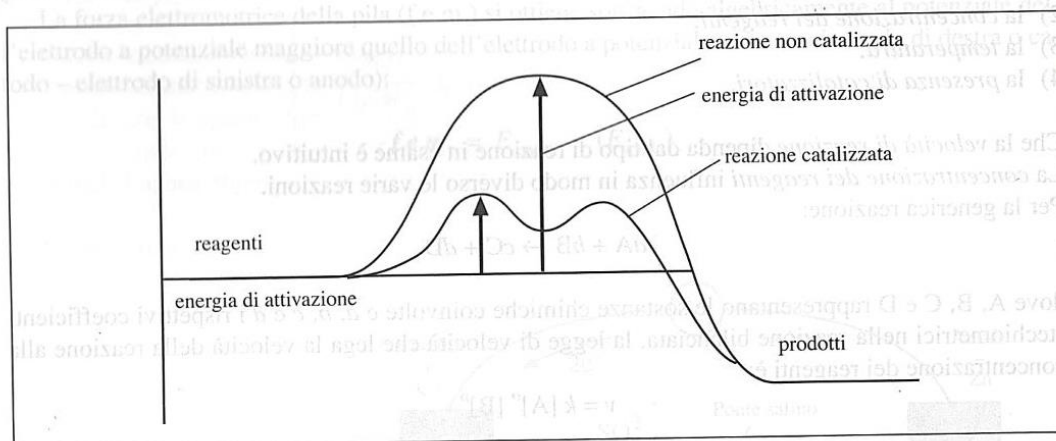
Un aumento di temperatura, per qualsiasi reazione, comporta sempre un aumento della velocità di reazione in quanto influenza il valore della costante cinetica di reazione  $k$  nella legge di velocità. La relazione che lega la costante cinetica  $k$  alla temperatura è espressa dalla legge di Arrhenius che mostra che  $k$  è inversamente proporzionale all'energia di attivazione e che  $k$  aumenta sempre con la temperatura.

L'energia di attivazione viene definita in modo diverso dalle due teorie classiche che la considerano: quella di Arrhenius e quella di Eyring.

**Attenzione!** I testi di liceo, e spesso quelli universitari minori, fanno confusione miscelando le due teorie e dando una definizione unica o mista. Anche qualche quiz potrebbe riflettere tale confusione.

Secondo la teoria di Arrhenius o degli urti, le molecole dei reagenti, per reagire, devono urtarsi. Però non tutti gli urti sono efficaci per portare ai prodotti. L'energia di attivazione ( $E_a$ ) è l'energia limite tra le energie possedute dalle molecole che si urtano senza dar luogo a reazione e quella delle molecole che invece si urtano dando luogo a reazione. (Se si lanciano sassi sui vetri di una finestra, non tutti provocano la rottura del vetro, fanno ciò solo quelli che posseggono energia sufficiente).

Secondo Eyring invece i reagenti per dare i prodotti devono passare attraverso uno stato di maggiore energia potenziale in cui si trovano in una condizione di equilibrio altamente instabile corrispondente alla formazione di un complesso attivato in cui reagenti non si sono ancora trasformati in prodotti.



Il disegno riporta l'andamento dell'energia di attivazione secondo Eyring in una reazione non catalizzata e catalizzata

La teoria di Eyring spiega anche l'influenza dei catalizzatori<sup>3</sup> sulla velocità di reazione: il catalizzatore aumenta la velocità di una reazione modificando il meccanismo della trasformazione in modo da passare attraverso un decorso differente che preveda la formazione di complessi attivati con minore energia singola (vedasi figura sopra).

Secondo la teoria del *pastrocchio*: l'energia di attivazione rappresenta la barriera energetica che separa i reagenti dai prodotti e che può essere superata solo se l'energia necessaria è disponibile (?) al momento dell'urto dei reagenti.<sup>4</sup>

La quasi totalità delle reazioni metaboliche che avvengono negli organismi viventi richiede la presenza di particolari catalizzatori, chiamati *enzimi*. Gli enzimi: sono macromolecole di natura proteica (sono proteine) che accelerano le reazioni che avvengono negli organismi viventi.

È importante sottolineare che i catalizzatori (fra cui gli enzimi) possono solo accelerare una reazione che comunque, in tempi più lunghi, avverrebbe, non possono cioè far avvenire reazioni non spontanee. Infine i catalizzatori non possono modificare la posizione dell'equilibrio di una reazione, spostandola ad esempio in favore dei prodotti, ma possono solo accelerare il raggiungimento dell'equilibrio.

Ancora bisogna fare attenzione a non confondere l'influenza della temperatura sulla costante cinetica  $k$  con quella sulla costante di equilibrio  $K$  di una reazione. La prima aumenta sempre con la temperatura, la seconda può aumentare o diminuire a seconda del tipo di reazione.

<sup>(3)</sup> I catalizzatori sono particolari sostanze in grado di modificare la velocità di una reazione (in genere aumentandola). Essi partecipano in piccole quantità alla trasformazione ma si ritrovano chimicamente inalterati al termine della stessa. Il catalizzatore non compare quindi fra i reagenti di una reazione e viene addizionato in quantità catalitiche inferiori a quelle stechiometriche (che minimo sono in rapporto mole a mole).

<sup>(4)</sup> Si passa da Arrhenius a Eyring tranquillamente e inconsciamente!



## Verifica

### TERMODINAMICA

- 1) **Un sistema termodinamico si definisce isolato quando:**
  - A. può scambiare solo energia ma non materia con l'ambiente esterno
  - B. non può scambiare né energia né materia con l'ambiente esterno
  - C. non si ha alcuna modificazione dei parametri che lo caratterizzano
  - D. può solo cedere o acquistare calore dall'ambiente esterno
  - E. non avviene alcuna trasformazione al suo interno
- 2) **In termodinamica la somma di tutte le energie possedute dai componenti di un sistema si definisce energia:**
  - A. potenziale
  - B. libera
  - C. interna
  - D. nucleare
  - E. di legame
- 3) **In termodinamica per energia interna si intende:**
  - A. l'energia traslazionale delle molecole del sistema
  - B. l'energia che il sistema può utilizzare per ottenere calore
  - C. l'energia che il sistema può utilizzare per fornire lavoro
  - D. la somma di tutte le energie possedute dal sistema
  - E. l'energia degli elettroni degli strati interni degli atomi
- 4) **Durante una trasformazione l'energia interna di un sistema isolato:**
  - A. aumenta
  - B. rimane costante
  - C. diminuisce
  - D. può aumentare, rimanere costante o diminuire
  - E. rimane costante solo se non avvengono trasformazioni
- 5) **L'energia totale dell'universo è:**
  - A. in continua diminuzione
  - B. in continuo aumento
  - C. costante
  - D. di valore variabile nel tempo
  - E. nulla
- 6) **L'entropia può essere definita come:**
  - A. la somma di tutte le energie possedute dal sistema
  - B. la misura dello stato di disordine molecolare di un sistema
  - C. il calore scambiato in una trasformazione a pressione costante
  - D. una misura dell'energia media dei legami presenti negli individui chimici che compongono il sistema
  - E. la variazione di energia di un sistema in seguito a una trasformazione
- 7) **L'entropia dell'universo, sistema isolato:**
  - A. diminuisce continuamente
  - B. rimane costante
  - C. è sempre in aumento
  - D. tende ad un valore unitario
  - E. è nulla
- 8) **Affinché una trasformazione in un sistema termodinamico chiuso sia spontanea è necessario che:**
  - A. la variazione di energia libera sia negativa
  - B. sia fortemente esotermica
  - C. la variazione di energia libera sia positiva
  - D. la variazione di entropia sia positiva
  - E. avvenga con emissione di calore

## ELETTROCHIMICA

9) La pila è un dispositivo che permette di:

- A. trasformare energia potenziale in energia elettrica
- B. utilizzare energia elettrica per realizzare una reazione chimica non spontanea
- C. trasformare energia chimica in energia potenziale
- D. trasformare energia chimica in energia elettrica
- E. ottenere energia elettromagnetica da energia chimica

10) In una pila avviene globalmente una reazione di:

- A. ossidoriduzione
- B. trasferimento di elettroni da un metallo ad uno ione
- C. trasformazione di ioni in atomi metallici
- D. neutralizzazione
- E. doppio scambio fra i metalli

11) In una pila avviene:

- A. una trasformazione di cationi in anioni
- B. una trasformazione di neutroni in protoni ed elettroni con conseguente generazione di corrente elettrica
- C. l'elettrolisi di un sale
- D. un trasferimento di elettroni da una coppia ossidoriduttiva ad un'altra
- E. la trasformazione di cationi in atomi neutri, con conseguente liberazione di elettroni e generazione di corrente elettrica

12) Nelle pile al catodo avvengono semireazioni di:

- A. doppio scambio ionico
- B. ossidazione
- C. ossidoriduzione
- D. trasporto di elettroni e ioni positivi
- E. riduzione

13) Per forza elettromotrice di una pila si intende:

- A. l'energia erogata dalla pila
- B. l'energia che si deve inizialmente fornire affinché possa cominciare la trasformazione chimica che la caratterizza.
- C. la sua capacità di mettere in movimento un motore elettrico
- D. l'energia che si deve fornire affinché possa esplicare la sua funzione
- E. la sua differenza di potenziale misurata a circuito esterno aperto

14) Le coppie ossidoriduttive, con potenziale standard positivo, in condizioni standard:

- A. hanno più tendenza a cedere elettroni rispetto all'idrogeno
- B. hanno più tendenza a ridursi rispetto all'idrogeno
- C. in una pila costituiscono sempre il polo positivo
- D. in una pila costituiscono sempre l'anodo
- E. in condizioni standard hanno tutte potenziale negativo

15) La serie elettrochimica dei potenziali standard permette di prevedere:

- A. se una data ossidoriduzione è esotermica o endotermica
- B. se una data coppia ossidoriduttiva ossiderà o ridurrà in condizioni standard una seconda coppia
- C. se una data ossidoriduzione è in grado o meno di produrre energia elettrica
- D. la resistenza interna globale della pila
- E. la velocità con la quale avverrà una data ossidoriduzione

16) Un metallo con potenziale standard negativo:

- A. costituisce sempre l'anodo di una pila
- B. non si scioglie in una soluzione acida
- C. si scioglie in una soluzione a  $\text{pH} = 0$  con sviluppo di idrogeno
- D. costituisce sempre il catodo in una pila
- E. si scioglie in una soluzione a  $\text{pH} = 0$  con sviluppo di ossigeno derivante dalla decomposizione dell'acqua

17) Il processo di elettrolisi permette:

- A. di ottenere energia elettrica da una reazione chimica
- B. di scindere in ioni un sale
- C. di far avvenire una ossidoriduzione in senso opposto alla sua direzione spontanea di reazione
- D. di riformare l'acido e la base a partire dal loro sale
- E. di separare gli ioni aventi cariche di segno opposto

18) Una cella elettrolitica è:

- A. una pila costretta a funzionare in senso opposto
- B. una pila che produce corrente elettrica alternata
- C. una pila basata su reazioni non di ossidoriduzione
- D. un dispositivo che permette di ottenere corrente elettrica continua da quella alternata
- E. una pila con forza elettromotrice uguale a zero

## CINETICA

19) La velocità di una reazione rappresenta:

- A. il tempo necessario per trasformare tutti i reagenti nei prodotti
- B. l'energia cinetica posseduta dalle molecole di reagenti
- C. il prodotto delle concentrazioni dei reagenti
- D. la quantità totale di prodotti ottenuti in un determinato tempo
- E. la diminuzione della concentrazione di un reagente nell'unità di tempo

20) In seguito all'aumento della temperatura, la velocità di una reazione chimica:

- A. diminuisce
- B. non varia
- C. aumenta
- D. aumenta o diminuisce a seconda che la reazione sia endotermica o esotermica
- E. diminuisce a pressioni inferiori a 1 atm, aumenta per pressioni superiori