

L'equilibrio chimico

- Il concetto di driving force
- La costante di equilibrio
- Dipendenza dell'energia libera da T
 - Equazione di Gibbs – Helmholtz
- Dipendenza della costante di equilibrio da T
 - Equazione di van't Hoff
- Dipendenza dell'energia libera da T: peso del termine entropico

Il concetto di driving force

“forza” che trascina il sistema da uno stato ad un altro (equilibrio).

Corrisponde al ΔG della reazione

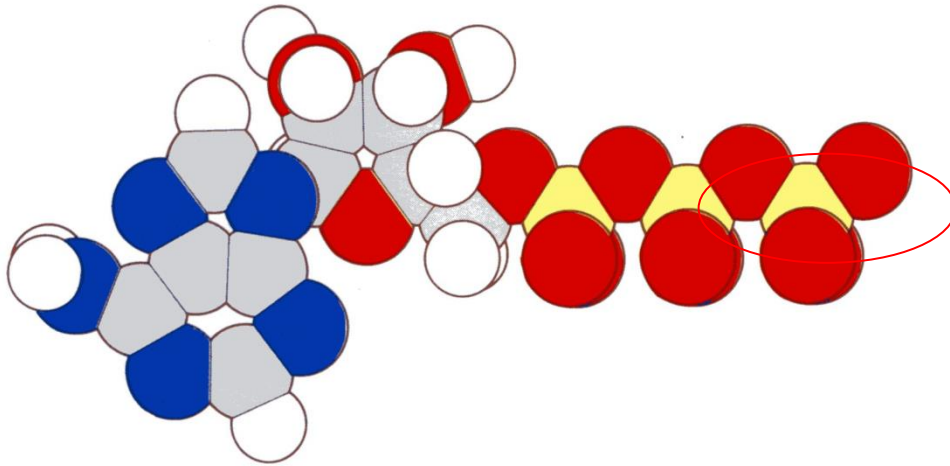
Sistema vivente:

contrasta la tendenza di molte reazioni verso i rispettivi stati di equilibrio;

generazione molecole con elevata energia libera

tendenza complessiva verso minimi di G.

Molecola di ATP



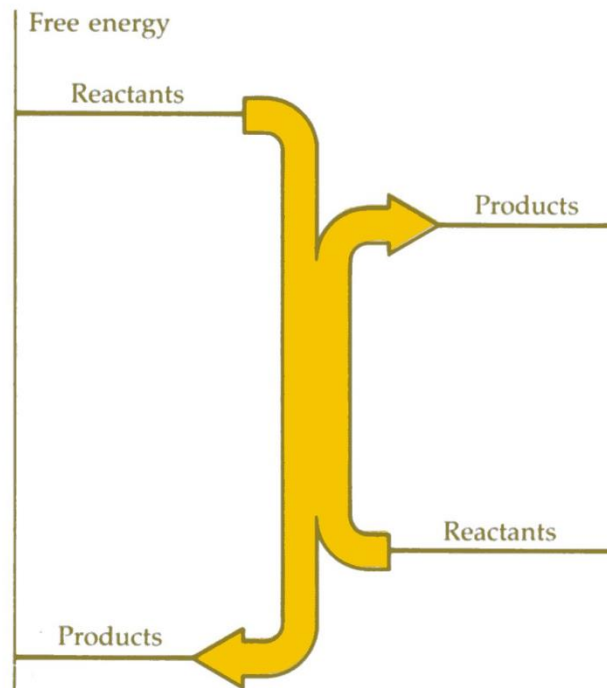
ATP → ADP

perdita di PO_4 terminale

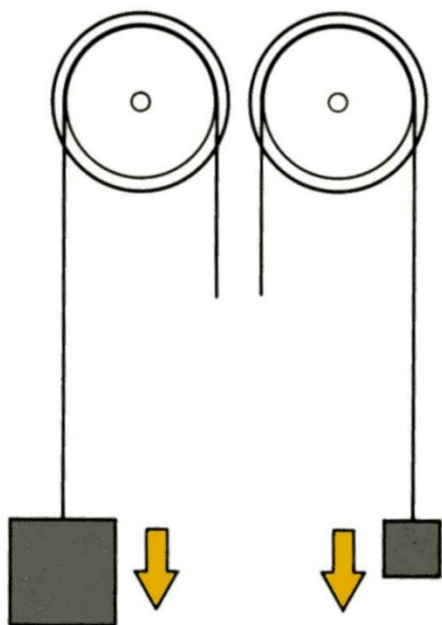
**rilascia energia libera in
grande quantità**

utilizzata in altre reazioni

$$\Delta G < 0$$



**Accoppiamento di reazioni
con diverso ΔG**

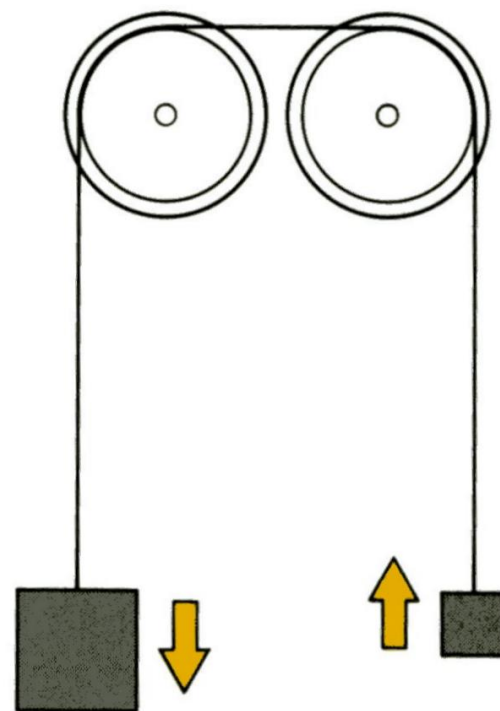


Analogia con i pesi

tendenza naturale a cadere verso il basso

diminuzione dell'energia libera:

tendenza verso l'equilibrio



Pesi accoppiati

il più pesante solleva il più leggero.

Reazioni chimiche:

accoppio due reazioni con diverso ΔG

L'equilibrio chimico

- Il concetto di driving force
- La costante di equilibrio
- Dipendenza dell'energia libera da T
 - Equazione di Gibbs – Helmholtz
- Dipendenza della costante di equilibrio da T
 - Equazione di van't Hoff
- Dipendenza dell'energia libera da T: peso del termine entropico

Reazioni complete e di equilibrio

Una reazione chimica è un processo in cui uno o più reagenti vengono trasformati, in un certo intervallo di tempo, in uno o più prodotti.

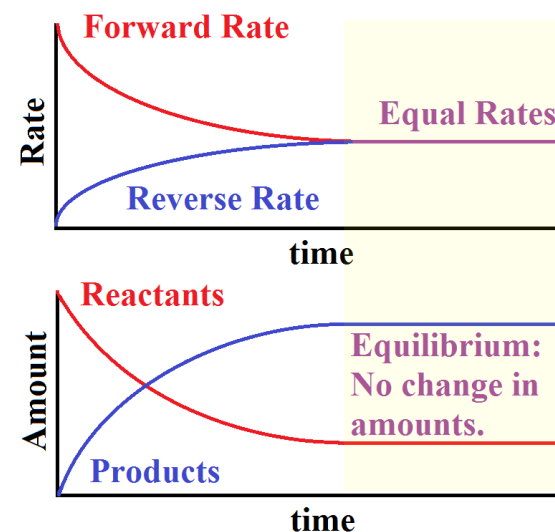
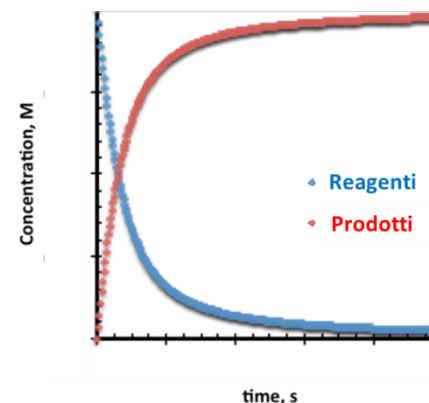
Se si segue la concentrazione dei reagenti e/o dei prodotti nel corso della reazione ci si accorge che questa inizialmente cambia nel tempo (diminuendo per i primi e aumentando per i secondi) fino ad arrivare ad una situazione in cui le concentrazioni diventano costanti.

Questo può verificarsi per due motivi:

- 1. Perché la reazione procede fino all'esaurimento di uno o più reagenti.** In questo caso si parla di **reazione irreversibile** e si scrive:

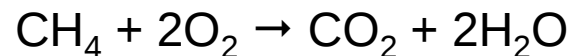


- 2. Perché la reazione procede fino all'instaurarsi di una situazione in cui la velocità con cui i reagenti vengono trasformati nei prodotti eguaglia quella della possibile reazione inversa, che ritrasforma i prodotti nei reagenti.** Si parla in questo caso di **reazione reversibile o di equilibrio** e si scrive:



Equilibrio chimico e termodinamica

Classico esempio di reazioni che vanno a completamento (irreversibili) sono le reazioni di combustione, che procedono fin tanto che è presente il combustibile o il comburente:



Tipiche reazioni di equilibrio sono quelle che portano alla formazione di soluzioni di gas reattivi:



Gran parte delle reazioni, e tra queste sicuramente la stragrande maggioranza di quelle di interesse biologico, sono di equilibrio ed è su queste che fisseremo ora l'attenzione.

Abbiamo già visto come la termodinamica, soprattutto quando si ricorra alla funzione di stato *energia libera di Gibbs*, sia in grado di prevedere la direzione di spontanea evoluzione di sistema, inclusa una reazione chimica.

Cercheremo ora innanzitutto di capire come l'idea che esista una direzione spontanea di reazione si possa coniugare con il concetto di equilibrio (che prevede la possibilità della reazione inversa, non 'spontanea').

Vedremo poi come attraverso la descrizione termodinamica degli stati di equilibrio si possano descrivere anche gli aspetti quantitativi di una reazione (concentrazioni di equilibrio di reagenti e prodotti) in funzione di parametri sperimentali quali T e P .

La termodinamica non è invece in grado di dire nulla sul *tempo* necessario perché la reazione arrivi all'equilibrio (**velocità di reazione**). Questo problema è affrontato e risolto dalla **cinetica**.

Termodinamica di equilibrio

Consideriamo una semplice reazione:



Per una quantità infinitesima dn di A che si consuma, si avrà la formazione della stessa quantità di B (e viceversa); possiamo allora scrivere:

$$\begin{aligned} dn_A &= - dn \\ dn_B &= + dn \end{aligned}$$

La corrispondente variazione di energia libera del sistema è data da:

$$dG(T, P, n_A, n_B) = VdP - SdT + \mu_A dn_A + \mu_B dn_B$$

Se, come in genere succede, T e P vengono mantenuti costanti:

$$dG = \mu_A dn_A + \mu_B dn_B = (\mu_B - \mu_A)dn$$

Dividendo per dn otteniamo la variazione finita (netta) di **energia libera** (molare) **di Gibbs di reazione**:

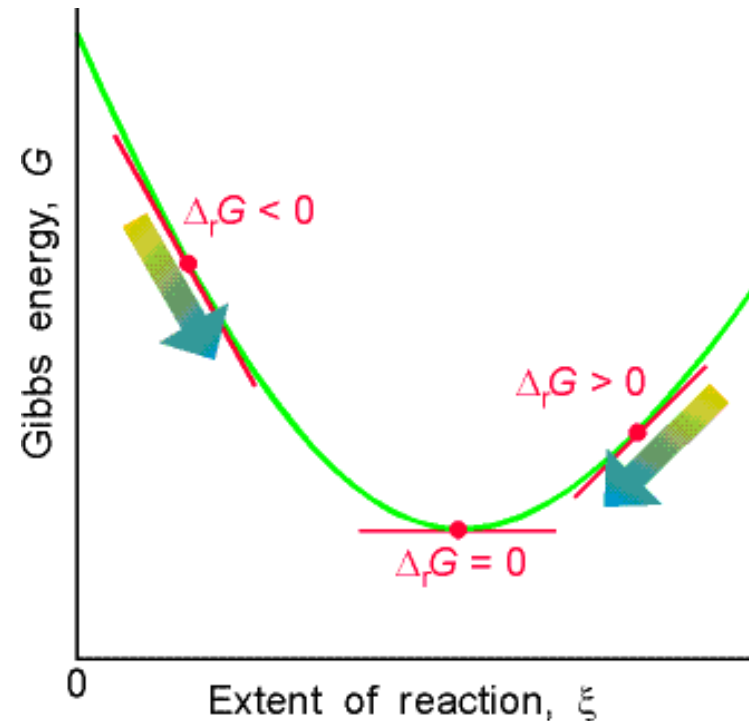
$$\Delta G_r = dG/dn = (\mu_B - \mu_A)$$

Sulla base di questa relazione, possiamo fare alcune importanti osservazioni e trarre importanti conclusioni.

Termodinamica di equilibrio

$$\Delta G_r = dG/dn = (\mu_B - \mu_A)$$

- L'energia libera della reazione è in realtà la **derivata** (pendenza) della curva che descrive l'andamento dell'energia libera di Gibbs al procedere della reazione (in funzione di parametri quali il numero di moli dei componenti o, più in generale, del cosiddetto *grado di avanzamento della reazione*).
- All'inizio della reazione, quando predomina A, la pendenza della curva è negativa e $\Delta G_r < 0$; in queste condizioni è anche $\mu_A > \mu_B$. Il sistema tenderà quindi a diminuire il suo potenziale diminuendo la concentrazione di A (si ricordi infatti che $\mu_A \propto \ln c_A$) trasformandolo in B, e viceversa quando predomina B.
- La curva ha un minimo, che rappresenta la situazione più stabile, quella di equilibrio, per $\Delta G_r = 0$ ovvero per $\mu_A = \mu_B$. In queste condizioni non necessariamente $c_A = c_B$, dal momento che $\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln c_i$ e la concentrazione relativa di A e B dipende quindi anche dal valore dei rispettivi potenziali chimici standard.



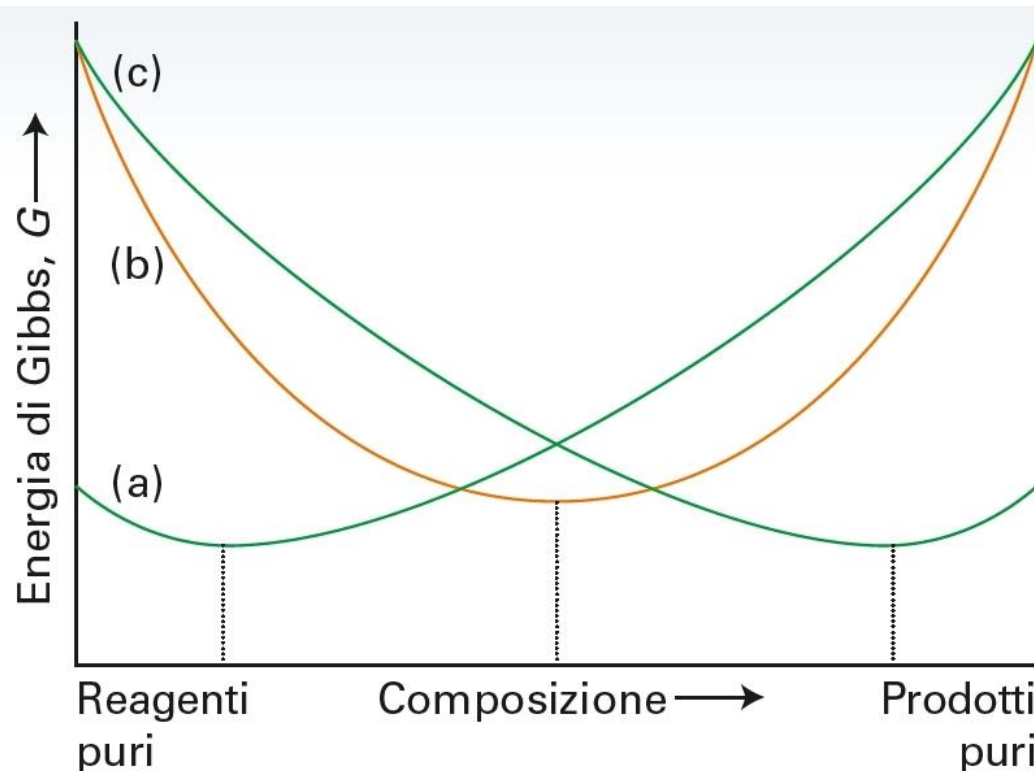
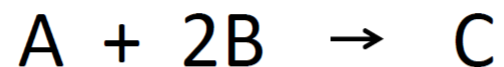


Figura 1 Variazione di energia di Gibbs di una miscela di reazione in funzione dell'avanzamento della reazione; reagenti puri a sinistra e prodotti puri a destra. (a) Questa reazione “non procede” (almeno, non molto lontano): il minimo dell'energia di Gibbs si verifica molto vicino ai reagenti. (b) Questa reazione raggiunge l'equilibrio con quantità approssimativamente uguali di reagenti e prodotti nella miscela. (c) Questa reazione va quasi a completezza, in quanto il minimo dell'energia di Gibbs è molto vicino ai prodotti puri.

Termodinamica di equilibrio

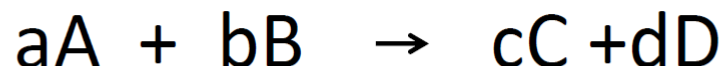
Estendendo questi concetti a reazioni 'più complesse':



$$dG_{T,p} = -\mu_A dn_A - 2\mu_B dn_B + \mu_C dn_C$$

$$dG / dn = \Delta G = \mu_C - (\mu_A + 2\mu_B)$$

In generale:



$$\Delta_r G = (c\mu_C + d\mu_D) - (a\mu_A + b\mu_B)$$

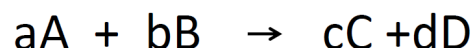
L'energia libera di reazione è data dalla differenza tra la somma dei potenziali chimici dei reagenti, ciascuno moltiplicato per il coefficiente stechiometrico con cui il reagente compare nella reazione, e quella dei prodotti.

Termodinamica di equilibrio

Abbiamo già più volte ricordato la dipendenza del potenziale chimico dalla composizione attraverso il potenziale standard (25 °C e 1 bar):

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln c_i$$

Per la generica reazione:



$$\Delta_r G = (c\mu_C + d\mu_D) - (a\mu_A + b\mu_B)$$

Avremo quindi:

$$\Delta G_r = [c(\mu_C^\circ + RT \ln[C]) + d(\mu_D^\circ + RT \ln[D])] - [a(\mu_A^\circ + RT \ln[A]) + b(\mu_B^\circ + RT \ln[B])]$$

$$\Delta G_r = [(c\mu_C^\circ + d\mu_D^\circ) - (a\mu_A^\circ + b\mu_B^\circ)] + RT[(c \ln[C] + d \ln[D]) - (a \ln[A] + b \ln[B])]$$

da cui, ponendo

$$\Delta G^\circ = [(c\mu_C^\circ + d\mu_D^\circ) - (a\mu_A^\circ + b\mu_B^\circ)]$$

Energia di Gibbs standard di reazione

e riarrangiando la parte con i logaritmi, otteniamo:

$$\Delta G_r = \Delta G_r^\circ + RT \ln \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

All'equilibrio $\Delta G_r = 0$ e quindi:

$$\Delta G_r^\circ = -RT \ln K$$

dove $K = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$ è la **costante termodinamica di equilibrio**.

Si noti che questa costante definisce univocamente le concentrazioni di equilibrio di reagenti e prodotti. Note queste ultime è facile ricavare ΔG_r , e viceversa.

L'equilibrio chimico

- Il concetto di driving force
- La costante di equilibrio
- Dipendenza dell'energia libera da T
 - Equazione di Gibbs – Helmholtz
- Dipendenza della costante di equilibrio da T
 - Equazione di van't Hoff
- Dipendenza dell'energia libera da T: peso del termine entropico

DIPENDENZA di G e K da T

Equazione di Gibbs – Helmholtz e di van't Hoff

$$\Delta G^\circ = - RT \ln K$$

La posizione dell'equilibrio in una reazione chimica dipende dalla temperatura.

Il principio di Le Chatelier (empirico)

Un sistema all'equilibrio, assoggettato ad una perturbazione, risponde in modo tale da rendere minimo l'effetto della perturbazione

- aumentando la temperatura, la composizione all'equilibrio di una reazione endotermica si sposta verso i prodotti
- aumentando la temperatura, la composizione all'equilibrio di una reazione esotermica si sposta verso i reagenti

$$dG = VdP - SdT$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P = -S$$

Reazione chimica: differenza tra l'energia libera dei prodotti e quella dei reagenti

$$\Delta G = G_{\text{prodotti}} - G_{\text{reagenti}}$$

$$\Delta S = S_{\text{prodotti}} - S_{\text{reagenti}}$$

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_P = -\Delta S$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad \text{da cui}$$

$$\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T} \quad (T=\text{cost})$$

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_P = \frac{-\Delta H + \Delta G}{T} = -\frac{\Delta H}{T} + \frac{\Delta G}{T}$$

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_P - \frac{\Delta G}{T} = -\frac{\Delta H}{T}$$

Dimostriamo che il 1° membro è equivalente a:

$$T \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\Delta G}{T} \right)_P$$

derivata di un rapporto di funzioni

$$\frac{d}{dx} \left(\frac{f(x)}{g(x)} \right) = \frac{f'(x)g(x) - f(x)g'(x)}{g^2}$$

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\Delta G}{T} \right)_P = \frac{(\partial \Delta G / \partial T)_P T - \Delta G}{T^2} = \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_P \frac{1}{T} - \frac{\Delta G}{T^2}$$

Moltiplicando ambo i membri per T

$$T \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\Delta G}{T} \right)_P = \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_P - \frac{\Delta G}{T}$$

Sostituisco in

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_P - \frac{\Delta G}{T} = - \frac{\Delta H}{T}$$

$$T \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\Delta G}{T} \right)_P = - \frac{\Delta H}{T}$$

Otteniamo l'equazione di Gibbs – Helmholtz.

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\Delta G}{T} \right)_P = - \frac{\Delta H}{T^2}$$

Descrive variazioni a P cost.

L'equilibrio chimico

- Il concetto di driving force
- La costante di equilibrio
- Dipendenza dell'energia libera da T
 - Equazione di Gibbs – Helmholtz
- Dipendenza della costante di equilibrio da T
 - Equazione di van't Hoff
- Dipendenza dell'energia libera da T: peso del termine entropico

P = 1 bar (stato standard)

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\Delta G^\circ}{T} \right) = - \frac{\Delta H^\circ}{T^2}$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K$$

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{-RT \ln K}{T} \right) = - \frac{\Delta H^\circ}{T^2}$$

Equazione di van't Hoff

$$\boxed{\frac{\partial(\ln K)}{\partial T} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2}}$$

principio di Le Chatelier:

- reazione ENDOTERMICA, aumentando la temperatura, si favorisce la formazione dei prodotti
- reazione ESOTERMICA un aumento di temperatura provoca uno spostamento dell'equilibrio verso i reagenti.

$$\frac{\partial(\ln K)}{\partial T} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2}$$

$$\left(\frac{(a_C)^c}{(a_A)^a (A_B)^b} \right)_{eq} = K$$

Dipendenza della costante di equilibrio dalla temperatura

Ricavo il **valore di $\ln K$** ad una certa T

(P cost)

$$\frac{\partial(\ln K)}{\partial T} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2}$$

**Eqz.
van't Hoff**

$$\frac{\partial(1/T)}{\partial T} = -T^{-2} = -\frac{1}{T^2}$$

$$\frac{\partial(\ln K)}{\partial T} = -\frac{\partial(1/T)}{\partial T} \frac{\Delta H^\circ}{R}$$

$$\frac{\partial \ln K}{\partial(1/T)} = -\frac{\Delta H^\circ}{R}$$

$$\partial \ln K = -\frac{\Delta H^\circ}{R} \partial \left(\frac{1}{T} \right)$$

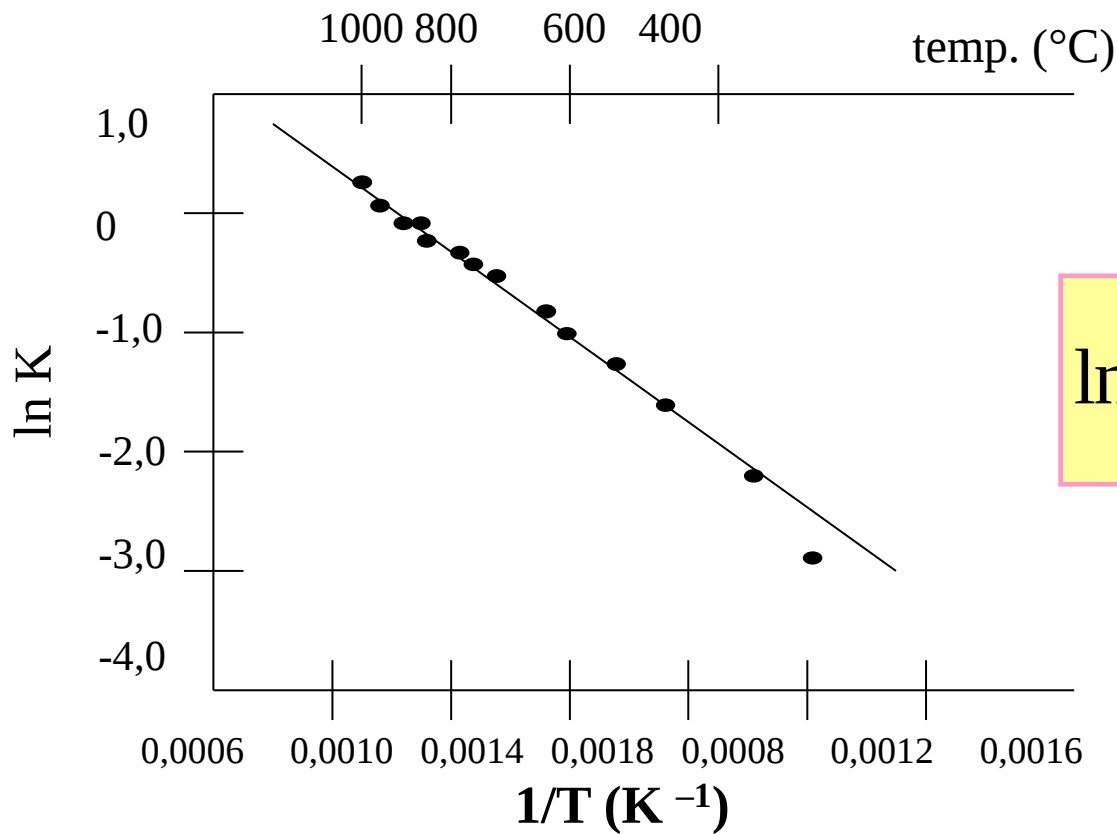
Integro assumendo ΔH° costante rispetto a T:

$$\ln K = -\frac{\Delta H^\circ}{R} \frac{1}{T} + \text{cost } t$$

Ho ottenuto l'equazione di una retta: se riporto in grafico il valore di K misurato a diverse temperature in funzione di $1/T$ posso ricavare il ΔH° della reazione

Mi basta anche la misura della K a due temperature

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta_r H}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$



$$\ln k = -\frac{\Delta H^\circ}{R} \frac{1}{T} + \text{cost}$$

Dipendenza da T della costante di equilibrio per la reazione



Buon accordo tra i dati sperimentali con l'andamento rettilineo

Deviazione per ΔT elevati

L'equilibrio chimico

- Il concetto di driving force
- La costante di equilibrio
- Dipendenza dell'energia libera da T
 - Equazione di Gibbs – Helmholtz
- Dipendenza della costante di equilibrio da T
 - Equazione di van't Hoff
- Dipendenza dell'energia libera da T: peso del termine entropico

Peso dei termini entalpici ed entropici nel determinare la dipendenza di ΔG° (e quindi di K) da T

Per intervalli di T molto grandi

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

$$\Delta G^\circ = - RT \ln K$$

Determino il segno di ΔG° (generalizzazione)

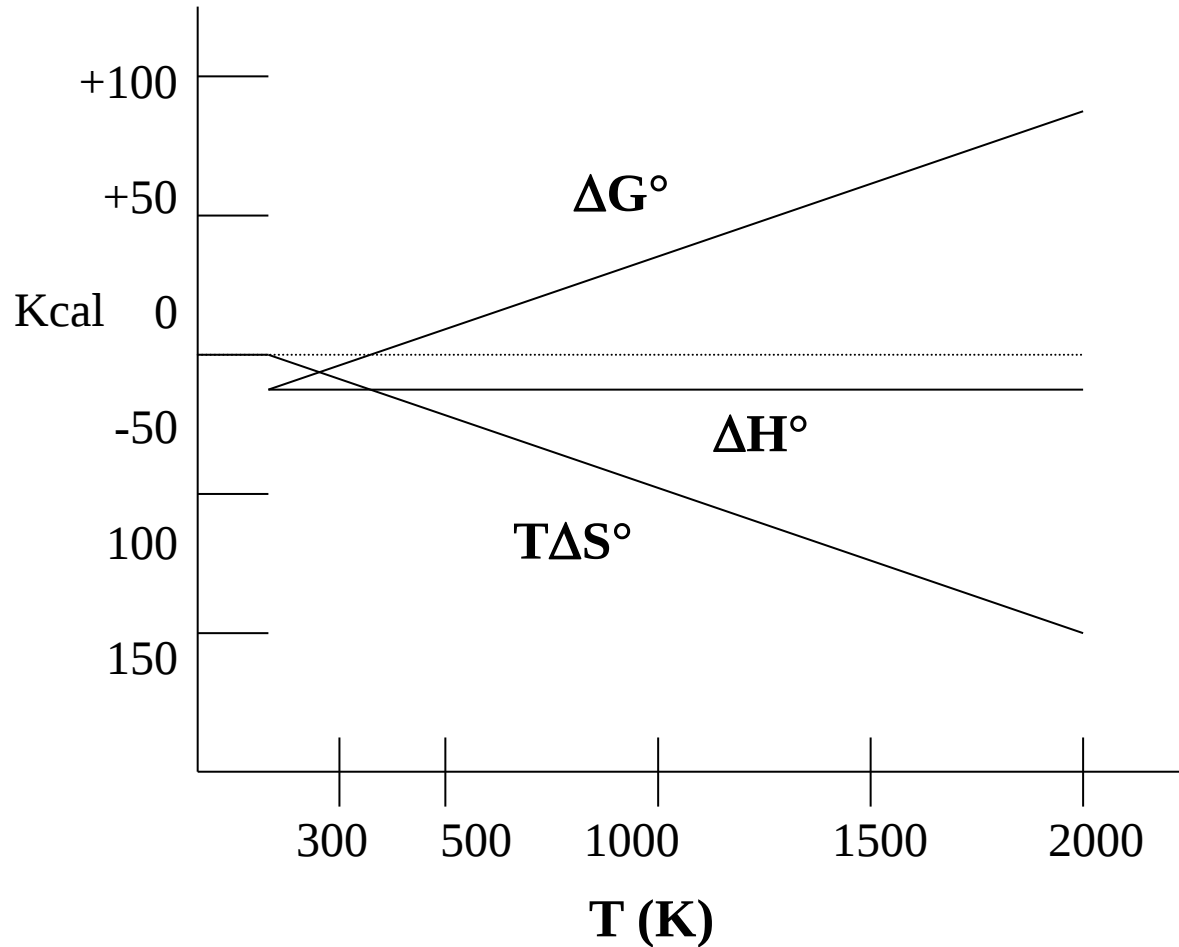
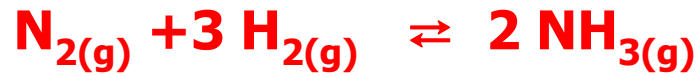
Alte T:

K sempre più grande se

$$\Delta S > 0$$

K sempre più piccolo se

$$\Delta S < 0.$$

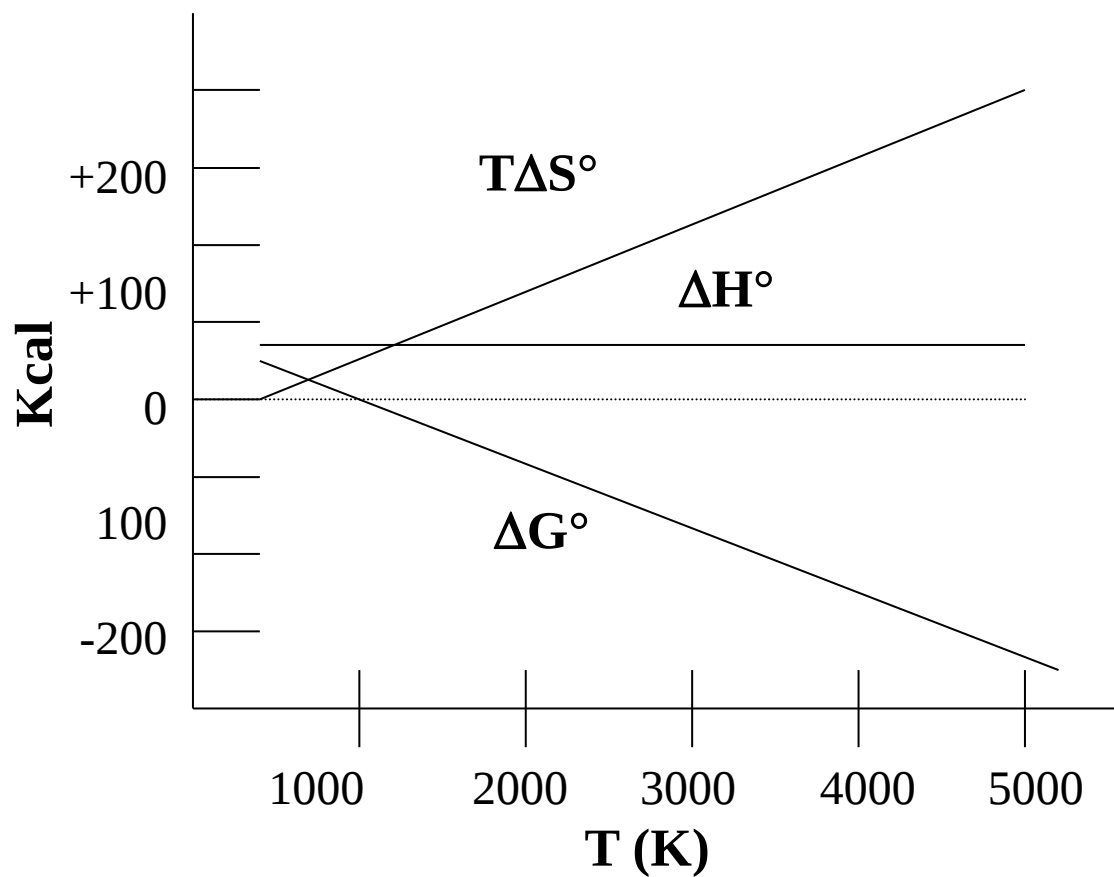


$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

$$\Delta n = -2 \quad \Delta S^\circ < 0$$

T alta favorisce la dissociazione

non la sintesi



$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

$$\Delta n = +1$$

$$\Delta S^\circ > 0$$

Reazione favorita da T alta

ENTALPIA:

Si credeva che determinasse la spontaneità di una reazione

MA:

Dissoluzione di sali in H_2O (KCl e NH_4Cl)

spontanea ($\Delta G < 0$)

fenomeno endotermico $\Delta H > 0$

Segno di ΔG° per determinare la direzione spontanea

valore assoluto di ΔG° : reazioni ad "alta" o "bassa energia".