

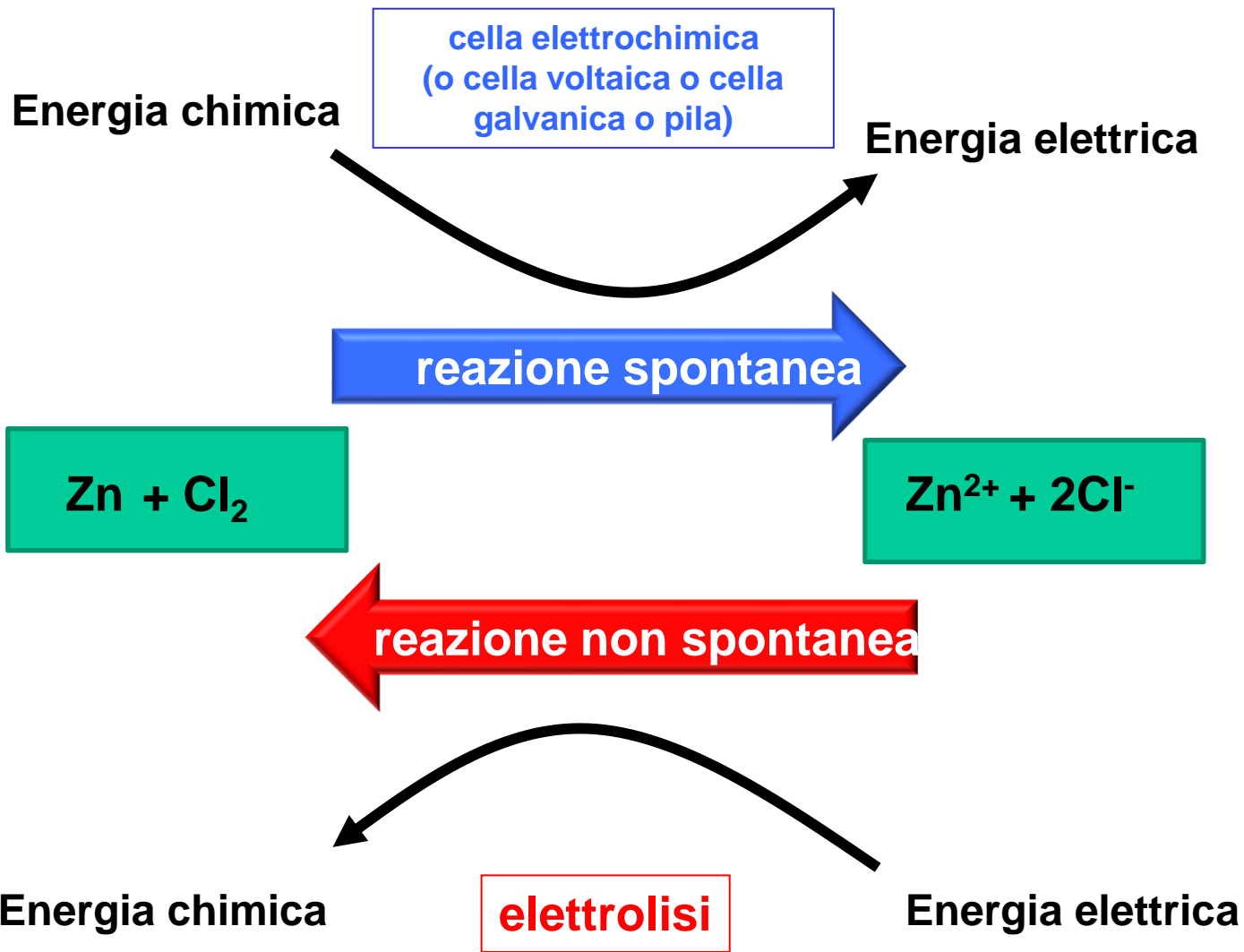
ELETTROCHIMICA

Le trasformazioni chimiche sono accompagnate da scambi energetici (calore, lavoro di tipo meccanico).

Le trasformazioni spontanee possono essere usate come sorgenti di energia.

Processi chimici spontanei che implicano il trasferimento di elettroni (reazioni di ossido-riduzione) possono essere sfruttati come fonte di energia elettrica: conversione energia chimica in energia elettrica (processi galvanici).

Processi chimici non spontanei che implicano il trasferimento di elettroni (reazioni di ossido-riduzione) possono essere realizzati fornendo energia elettrica: conversione energia elettrica in energia chimica (processi elettrolitici).



Luigi Galvani 1737-1820

Alessandro Volta 1745-1827

John Frederic Daniell 1790-1846

Un pezzo di rame pulito è messo in una soluzione di nitrato d'argento, AgNO_3 .

Col passare del tempo, il rame riduce gli ioni Ag^+ a cristalli d'argento metallico, ed il rame si ossida a ioni rame, Cu^{2+} .

Il colore blu della soluzione è dovuto alla presenza di ioni rame(II).

Foto: Charles D. Winters

Aggiunta di $\text{AgNO}_3(\text{aq})$

Dopo alcuni giorni

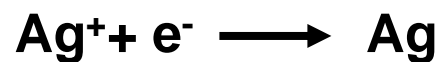
Ioni argento in soluzione

Superficie del filo di rame

Cu^{2+}



reazione di ossidazione



reazione di riduzione

Le celle elettrochimiche

Elettrodi:

Metalli, non metalli e sali insolubili, in configurazioni fisiche tali per cui possano accettare o cedere elettroni.

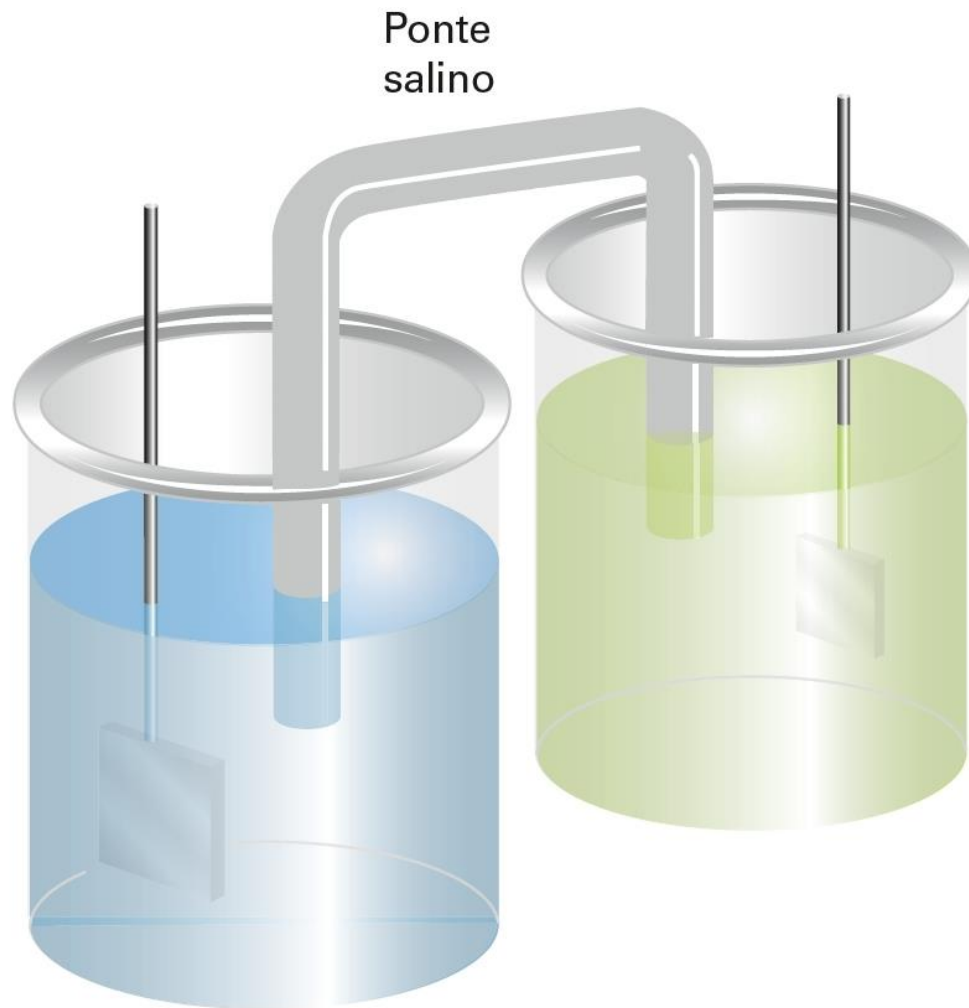


Figura 2 Quando gli elettroliti nei compartimenti elettrodi di una cella sono differenti, devono essere collegati in modo che gli ioni possano spostarsi da un compartimento all'altro. Il ponte salino è un dispositivo che collega i due compartimenti.

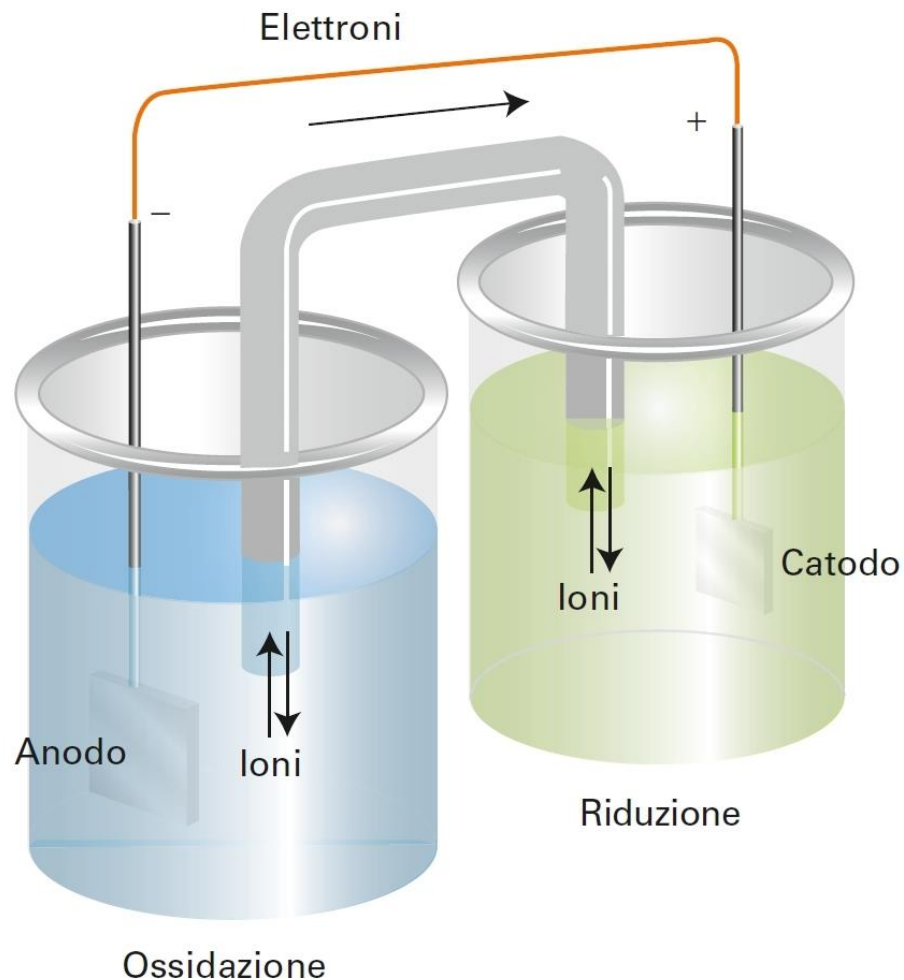
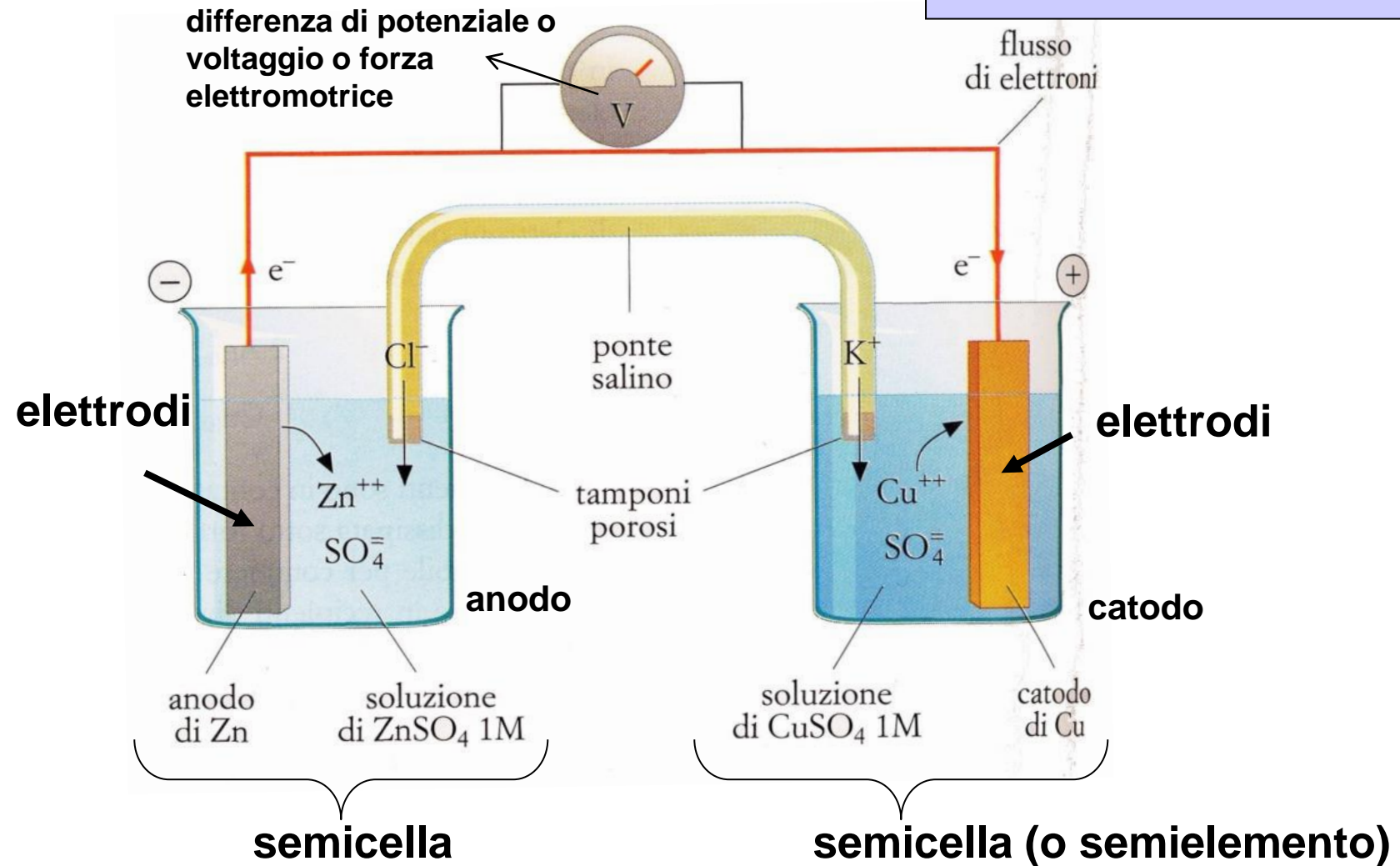
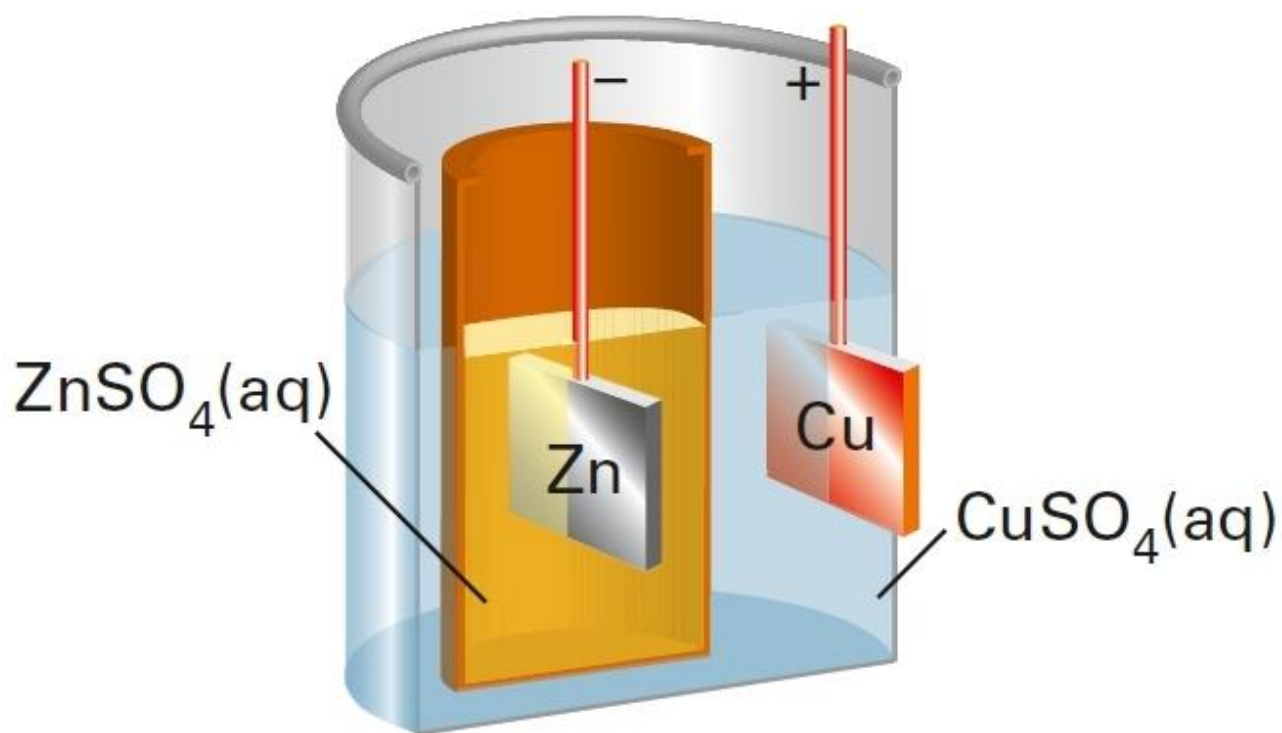


Figura 3 Il flusso di elettroni nel circuito esterno avviene, dall'anodo di una cella galvanica, dove gli elettroni sono stati persi durante la reazione di ossidazione, al catodo, dove vengono impiegati nella reazione di riduzione. La neutralità elettrica degli elettroliti viene garantita dal flusso di cationi e anioni in direzioni opposte attraverso il ponte salino.

Cella di Daniel

Schema di funzionamento di una pila





Pila alcalina a secco (catodo di grafite), nichel-cadmio, ioni Li...

Figura 8 Una cella Daniell è costituita da rame in contatto con una soluzione di solfato di rame(II) e zinco in contatto con una soluzione di solfato di zinco; i due compartimenti sono in contatto attraverso un vaso poroso che contiene la soluzione di solfato di zinco. L'elettrodo di rame è il catodo e l'elettrodo di zinco è l'anodo.

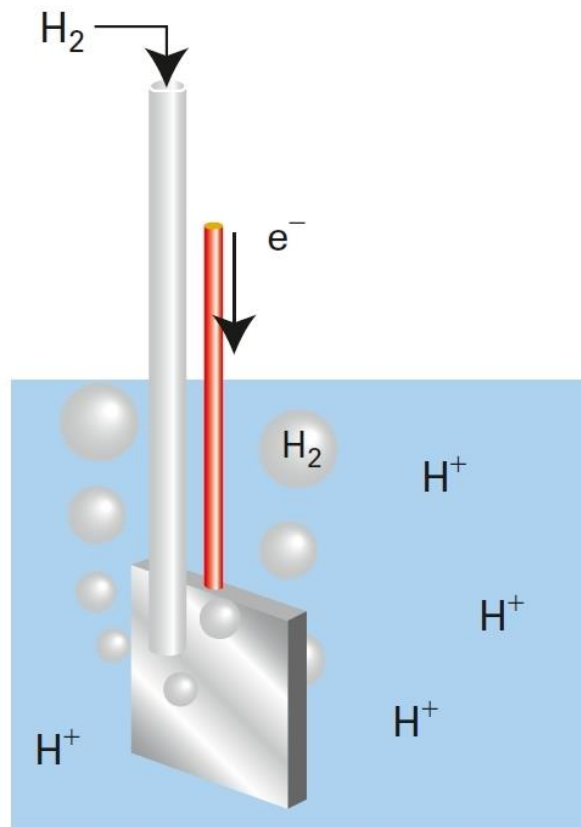
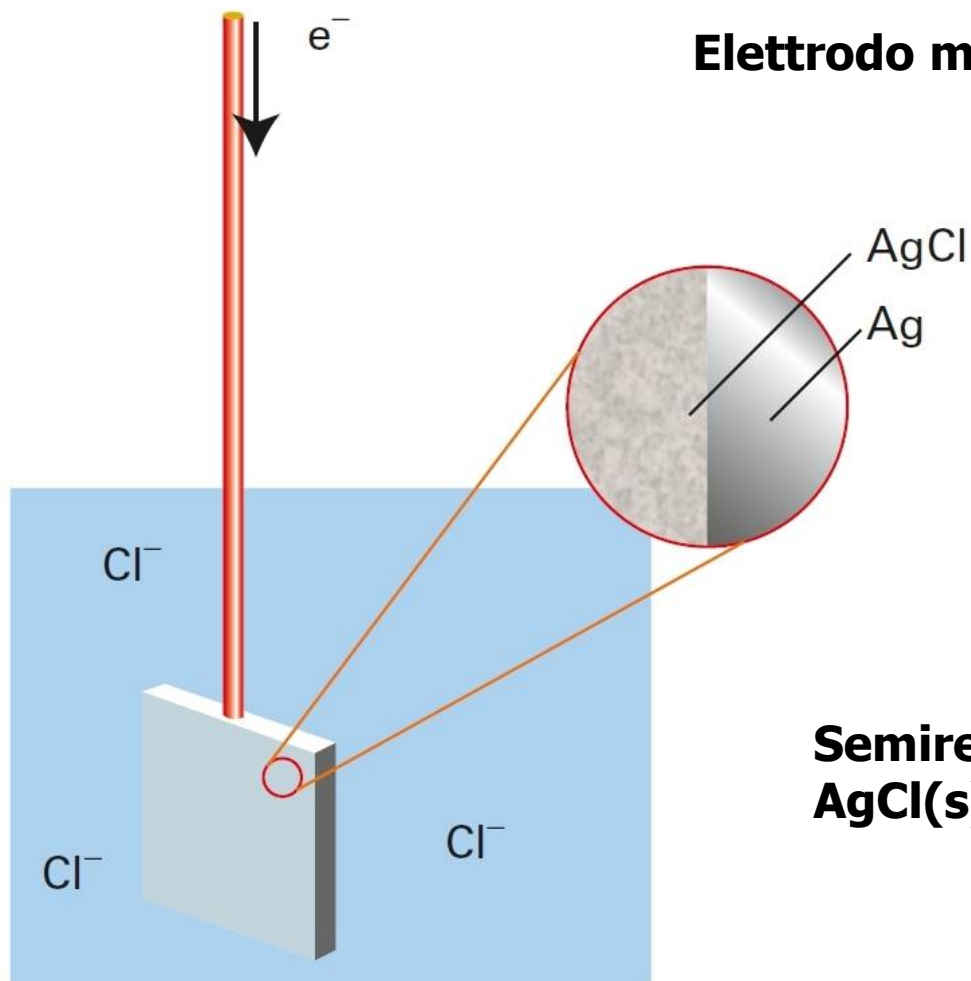


Figura 5 Struttura schematica di un elettrodo a idrogeno, che è analogo agli altri elettrodi a gas. L'idrogeno viene fatto gorgogliare su una superficie di platino platinato (cioè ricoperto da platino finemente suddiviso), in contatto con una soluzione contenente ioni idrogeno. Il platino, oltre ad agire come sorgente o accettore di elettroni, accelera la reazione che avviene all'elettrodo perché l'idrogeno atomico si lega (adsorbe) alla superficie.

Elettrodo metallo/sale insolubile



Semireazione di riduzione
 $\text{AgCl(s)} + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag(s)} + \text{Cl}^-(\text{aq})$

Figura 6 Struttura schematica di un elettrodo argento-cloruro d'argento (come esempio di un elettrodo basato su un sale insolubile). L'elettrodo è costituito da argento metallico rivestito con uno strato di cloruro d'argento a contatto con una soluzione contenente ioni Cl^- .

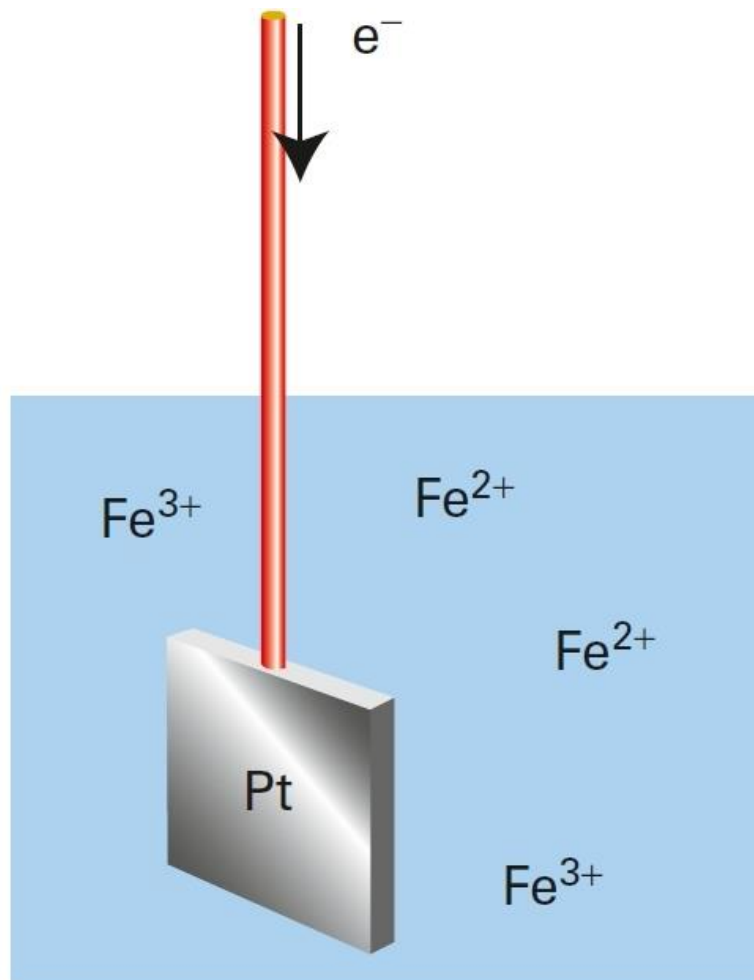
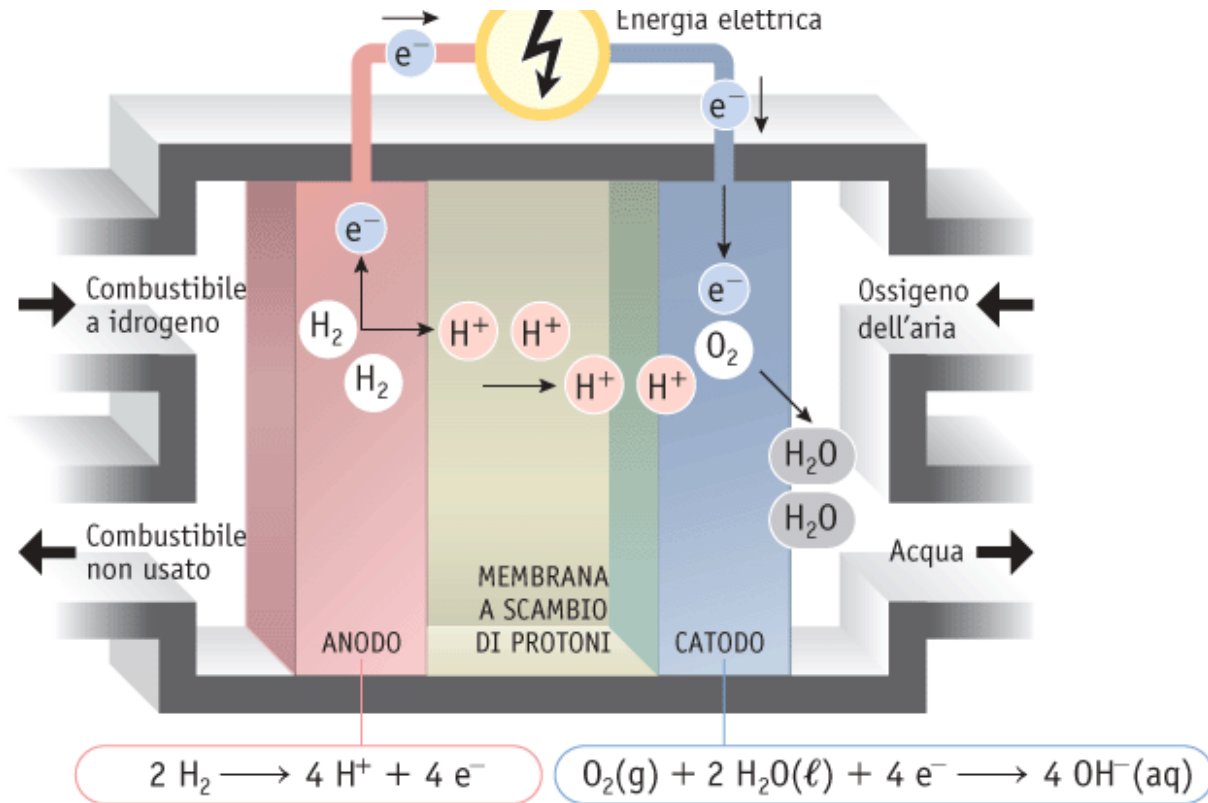


Figura 7 Struttura schematica di un elettrodo redox. Il platino metallico funge da sorgente o accettore per gli elettroni necessari per far avvenire la trasformazione (in questo caso) degli ioni Fe^{2+} e Fe^{3+} nella soluzione circostante.

Celle a combustibile

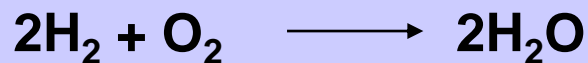
Utilizzate in veicoli spaziali, e allo studio per veicoli e utilizzo domestico



Gli elettrodi sono elettrocatalizzatori (Pt, Ir, Rh), forniscono la superficie necessaria per decomporre le molecole in atomi.

Oltre all' H_2 si utilizzano idrocarburi (metano, propano etc) .

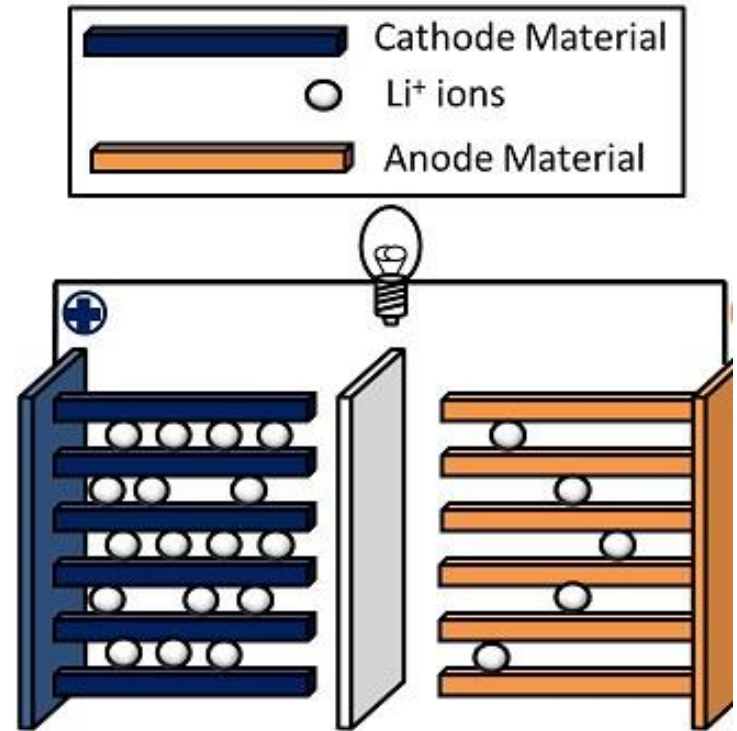
La reazione complessiva è una combustione, ma attraverso un processo reversibile, ovvero con una maggiore conversione di energia chimica in lavoro utile (fino al 70% di rendimento)



Batterie a ioni Li^+

A lithium-ion (Li-ion) battery is an advanced battery technology that uses lithium ions as a key component of its electrochemistry. During a discharge cycle, lithium atoms in the anode are ionized and separated from their electrons. The lithium ions move from the anode and pass through the electrolyte until they reach the cathode, where they recombine with their electrons and electrically neutralize. The lithium ions are small enough to be able to move through a micro-permeable separator between the anode and cathode. In part because of lithium's small size (third only to hydrogen and helium), Li-ion batteries are capable of having a very high voltage and charge storage per unit mass and unit volume.

Li-ion batteries can use a number of different materials as electrodes. The most common combination is that of lithium cobalt oxide (cathode) and graphite (anode), which is most commonly found in portable electronic devices such as cellphones and laptops. Other cathode materials include lithium manganese oxide (used in hybrid electric and electric automobiles) and lithium iron phosphate. Li-ion batteries typically use ether (a class of organic compounds) as an electrolyte.



Cella elettrolitica:

Fornisco lavoro (elettrico) per far avvenire una reazione non spontanea

- Elettrolisi dell'acqua
- Raffinazione di metalli
- Elettrodeposizione
- Produzione industriale di Al
- Produzione industriale di fluoro, cloro e NaOH

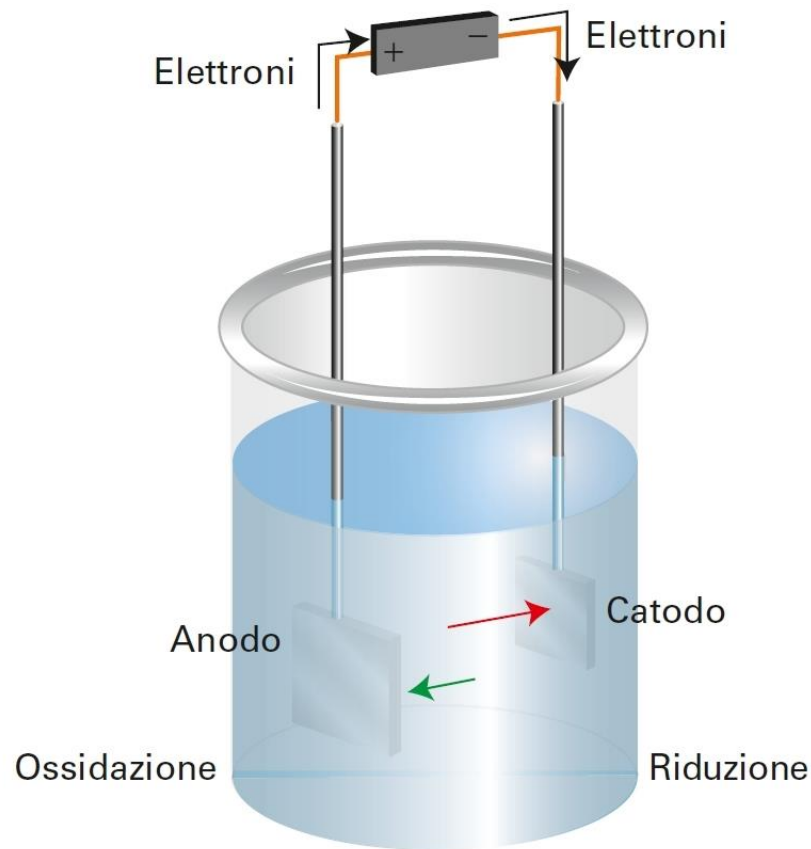
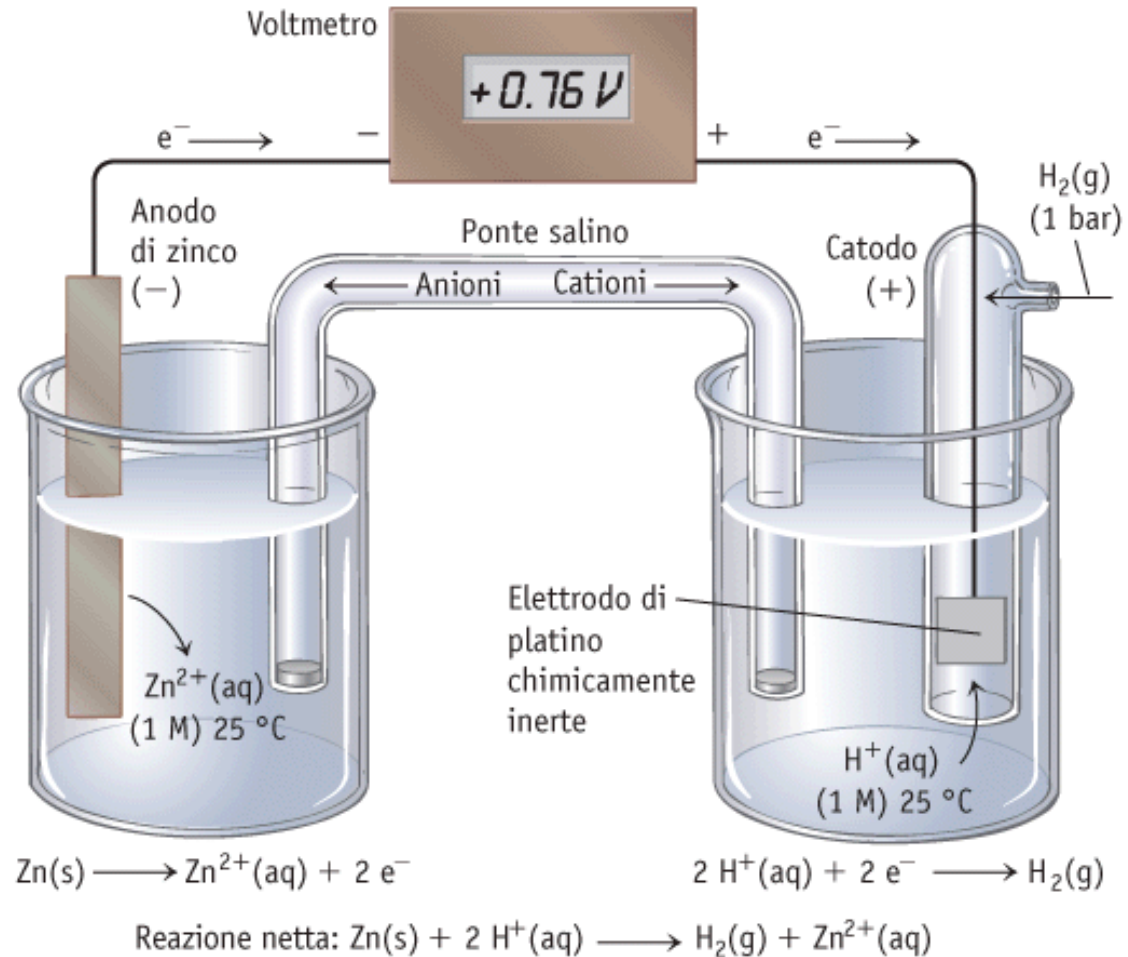


Figura 4 Flusso di ioni ed elettroni in una cella elettrolitica. Una sorgente esterna fornisce elettroni al catodo, dove vengono utilizzati per la reazione di riduzione, e li allontana dall'anodo, il che provoca una reazione di ossidazione in corrispondenza di questo elettrodo. I cationi (rosso) migrano verso il catodo, caricato negativamente, e gli anioni (verde) migrano verso l'anodo, caricato positivamente. Una cella elettrolitica è di solito costituita da un unico compartimento, ma alcune versioni industriali hanno due compartimenti.

Misura dei potenziali di riduzione standard (E°)

Per convenzione il potenziale (forza elettromotrice e.m.f.) è **positiva**

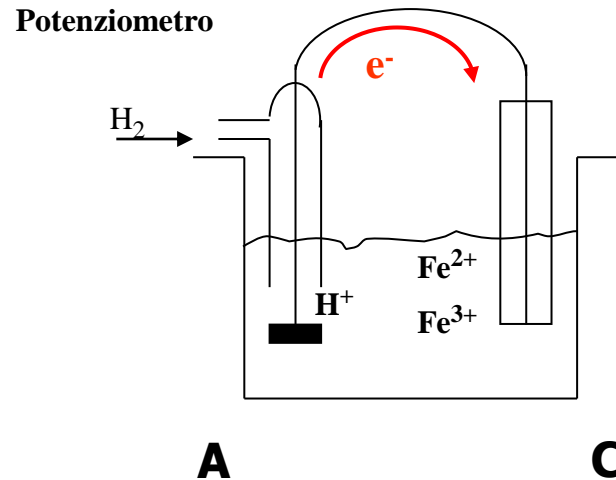
$$1 \text{ V} = 1 \text{ J C}^{-1}$$



Semicella di cui si vuole misurare il potenziale

Elettrodo ad idrogeno (riferimento)

Es.



Componenti sono nei loro stati standard

**la cella produce un voltaggio (o forza elettromotrice: e.m.f.) di 0,771 V,
movimento di elettroni (e^-) nella direzione indicata.**

Reazione spontanea: gli elettroni circolano nel circuito esterno da sinistra verso destra.

Per convenzione: e.m.f. positiva

Convenzione per descrivere la cella

- **elettrodo di destra: guadagno di e^- (CATODO),**
- **elettrodo di sinistra: perdita di e^- (ANODO).**

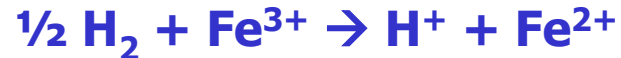
Elettrodo destro



Elettrodo sinistro



Reazione complessiva



L'elettrodo standard ad idrogeno (SHE)

è l'elettrodo di riferimento

$p = 1 \text{ bar}$

$[\text{H}^+] = 1 \text{ M}$ ($a_{\text{H}^+} = 1 \text{ M}$)

$\text{H}^+ (1 \text{ M}) + \text{e}^- \rightleftharpoons \frac{1}{2} \text{H}_2 (1 \text{ bar})$

Pongo $E^0 = 0 \text{ V}$

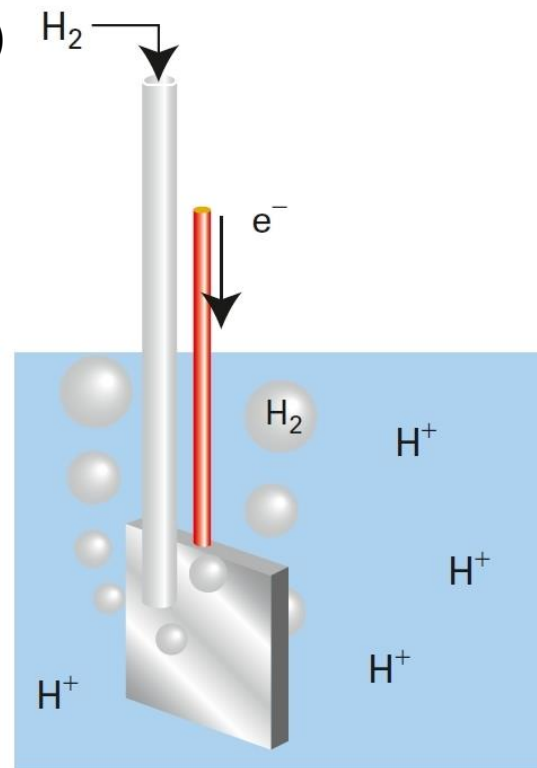


Figura 5 Struttura schematica di un elettrodo a idrogeno, che è analogo agli altri elettrodi a gas. L'idrogeno viene fatto gorgogliare su una superficie di platino platinato (cioè ricoperto da platino finemente suddiviso), in contatto con una soluzione contenente ioni idrogeno. Il platino, oltre ad agire come sorgente o accettore di elettroni, accelera la reazione che avviene all'elettrodo perché l'idrogeno atomico si lega (adsorbe) alla superficie.

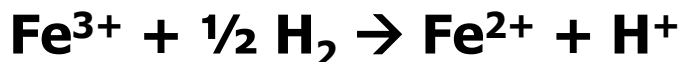
Es.: (elementi nei loro stati standard):



$$E = E^\circ(\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+})$$



$$E = - E^\circ = 0$$



$$E^0 = E^\circ_{\text{CATODO}} - E^\circ_{\text{ANODO}}$$

$$E^0 = E^\circ(\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}) + 0 = E^\circ(\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+})$$

Misura: e.f.m. = 0,771 V

Potenziale Standard per l'elettrodo $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$.

Tab. 1: Potenziali Standard in soluzioni acquose acide ($a_{H^+} = 1$, 25 °C)

Electrode	ossidanti	Electrode reaction	E° (V)	Tendenza a ridursi
Pt F ₂ F ⁻		F _{2(g)} + 2e ⁻ ⇌ 2F ⁻	+2,87	
Pt H ₂ O ₂ H ⁺		H ₂ O ₂ + 2H ⁺ + 2e ⁻ ⇌ 2H ₂ O	+1,77	
Pt Mn ²⁺ MnO ₄ ⁻		MnO ₄ ⁻ + 8H ⁺ + 5e ⁻ ⇌ Mn ²⁺ + 4H ₂ O	+1,51	
Pt Cl ₂ Cl ⁻		Cl ₂ + 2e ⁻ ⇌ 2Cl ⁻	+1,3595	
Pt O ₂ H ₂ O		O ₂ + 4H ⁺ + 4e ⁻ ⇌ 2H ₂ O	+1,23	
Pt Br ₂ Br		Br ₂ + 2e ⁻ ⇌ 2Br ⁻	+1,065	
Ag Ag ⁺		Ag ⁺ + e ⁻ ⇌ Ag	+0,7991	
Pt Fe ³⁺ Fe ²⁺		Fe ³⁺ + e ⁻ ⇌ Fe ²⁺	+0,77	
Pt O ₂ H ₂ O ₂		O ₂ + 2H ⁺ + 2e ⁻ ⇌ H ₂ O ₂	+0,682	
Pt I ₂ I ⁻		I ₂ + 2e ⁻ ⇌ 2I ⁻	+0,536	
Cu Cu ²⁺		Cu ²⁺ + 2e ⁻ ⇌ Cu	+0,337	
Pt Hg Hg ₂ Cl ₂ Cl ⁻		Hg ₂ Cl ₂ + 2e ⁻ ⇌ 2Cl ⁻ + 2Hg	+0,2676	
Ag AgCl Cl ⁻		AgCl + e ⁻ ⇌ Ag + Cl ⁻	+0,2225	
Pt Cu ⁺ Cu ²⁺		Cu ²⁺ + e ⁻ ⇌ Cu ⁺	+0,153	
Cu CuCl Cl ⁻		CuCl + e ⁻ ⇌ Cu + Cl ⁻	+0,137	
Ag AgBr Br ⁻		AgBr + e ⁻ ⇌ Ag + Br ⁻	+0,0713	
Pt H ₂ H ⁺		2H ⁺ + 2e ⁻ ⇌ H ₂	0,0000	Tendenza ad ossidarsi
Pb Pb ²⁺		Pb ²⁺ + 2e ⁻ ⇌ Pb	-0,126	
Ag AgI I ⁻		AgI + e ⁻ ⇌ Ag + I ⁻	-0,1518	
Cu CuI I ⁻		CuI + e ⁻ ⇌ Cu + I ⁻	-0,185	
Pb PbSO ₄ SO ₄ ²⁻		PbSO ₄ + 2e ⁻ ⇌ Pb + SO ₄ ²⁻	-0,3588	
Pt Pt Ti ²⁺ Ti ³⁺		Ti ³⁺ + e ⁻ ⇌ Ti ²⁺	-0,369	
Cd Cd ²⁺		Cd ²⁺ + 2e ⁻ ⇌ Cd	-0,403	
Fe Fe ²⁺		Fe ²⁺ + 2e ⁻ ⇌ Fe	-0,4402	
Cr Cr ³⁺		Cr ³⁺ + 3e ⁻ ⇌ Cr	-0,744	
Zn Zn ²⁺		Zn ²⁺ + 2e ⁻ ⇌ Zn	-0,7628	
Mn Mn ²⁺	riducenti	Mn ²⁺ + 2e ⁻ ⇌ Mn	-1,1802	

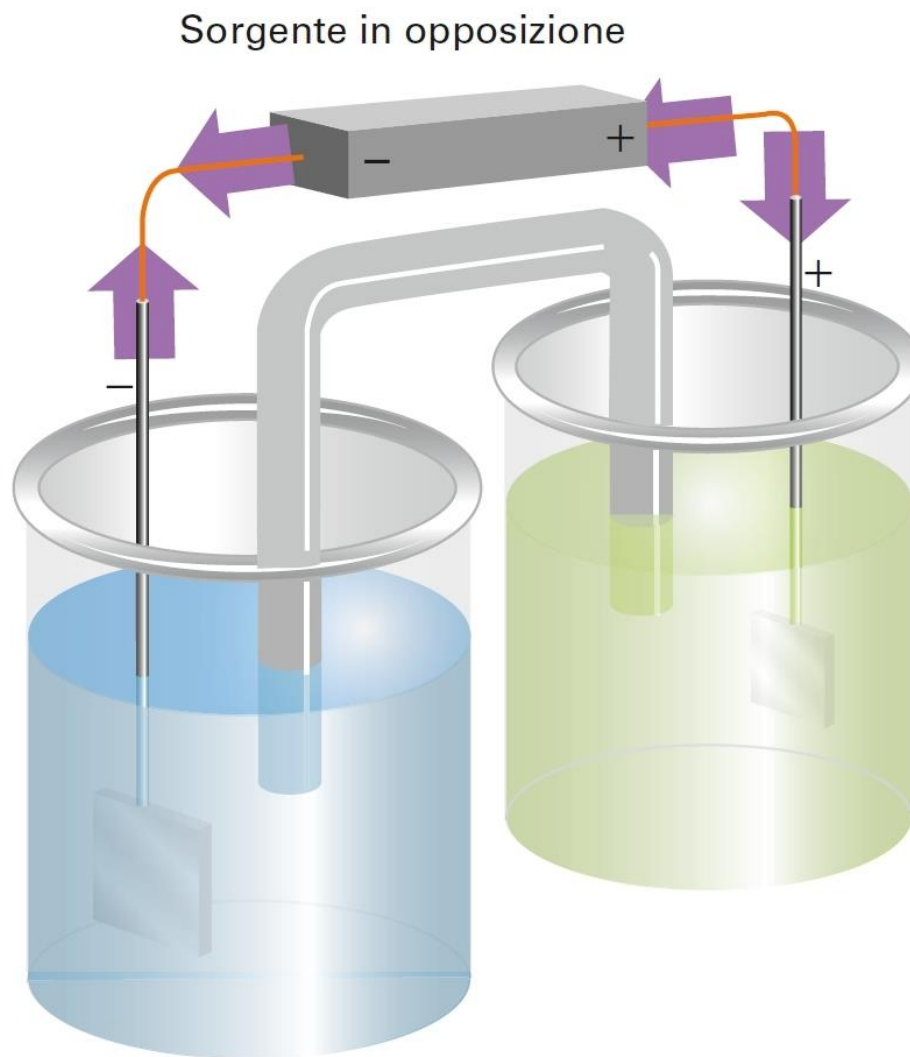


Figura 9 Il potenziale di una cella viene misurato compensando la cella con un potenziale esterno che si oppone alla reazione di cella. Quando non c'è passaggio di corrente, la differenza di potenziale esterno è pari al potenziale di cella.

FORZA ELETTRICITRICE ed ENERGIA LIBERA

Applico un **voltaggio esterno**

bilancio il flusso di elettroni nel circuito esterno

Situazione di equilibrio: reazione reversibile

**Estraggo il massimo lavoro dalla reazione
pari alla **diminuzione di energia libera****

Lavoro elettrico: carica per voltaggio

**Lavoro per spostare numero di elettroni pari al n° di Avogadro contro
un voltaggio opposto in un circuito potenziometrico**

Carica associata ad 1 mole di elettroni (N_A)

96.460 C (Faraday, F)

Lavoro fatto dalla cella per spostare n moli di e^- in condizioni di equilibrio contro un **voltaggio E (e.m.f. reversibile della cella)**

$$n F E$$

Massimo lavoro utile = diminuzione di energia libera

$$\Delta G = - n F E$$

Forze elettromotrici standard E° e ΔG° :

$$\Delta G^\circ = - n F E^\circ$$

n è il coefficiente stechiometrico degli elettroni trasferiti (lo deduco dalle semireazioni relative)

EQUAZIONE DI NERST

Dipendenza dell'energia libera dipende dalle attività (o concentrazioni).

Estensione alla e.m.f.



ΔG per la conversione di a moli di A e b moli di B in c moli di C

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{(a_C)^c}{(a_A)^a (a_B)^b}$$

Sostituendo le relazioni

$$\Delta G = -nFE \quad \text{e} \quad \Delta G^\circ = -nFE^\circ$$

$$-nFE = -nFE^\circ + RT \ln \frac{(a_C)^c}{(a_A)^a (a_B)^b}$$

Equazione di Nerst

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{(a_C)^c}{(a_A)^a (a_B)^b}$$

Fattore prelogaritmico (-RT/F) alla T di riferimento di 25°C

fattore di conversione dai logaritmi naturali ai decimali (2,303):

$$E = E^{\circ} - \frac{0.05915}{n} \log \frac{(a_C)^c}{(a_A)^a (a_B)^b}$$

CONDIZIONI DI EQUILIBRIO

$\Delta G=0$ per cui $E=0$

$$E^{\circ} = \frac{0.05915}{n} \log \left[\frac{(a_C)^c}{(a_A)^a (a_B)^b} \right]_{eq} = \frac{0.05915}{n} \log K$$

Calcolo della costante di equilibrio dal valore di E^0

Per la reazione



la E^0 a 25 °C vale 0,22 V.

Calcolare la costante di equilibrio.

$$E^0 = \frac{0.05915}{n} \log K$$

$$E^0 = \frac{RT}{nF} \ln K$$

$$\ln K = \frac{RT}{nFE^0}$$

Dalla relazione precedente si ha:

$$0,22 = \frac{0,05915}{1} \log K$$

$$\log K = 3,7$$

$$K = \frac{[\text{Fe}^{2+}_{(\text{Cyt C})}][\text{Fe}^{3+}_{(\text{Cyt B})}]}{[\text{Fe}^{3+}_{(\text{Cyt C})}][\text{Fe}^{2+}_{(\text{Cyt B})}]} = 5 \cdot 10^3$$

Processi cellulari

Per sopravvivere un organismo deve in qualche modo assorbire energia dall'ambiente e trasformarla in un opportuno combustibile biochimico utilizzato poi dagli enzimi per la sintesi di proteine, carboidrati, lipidi ed altre sostanze necessarie.

Le sintesi più importanti dipendono essenzialmente dall'energia chimica accumulata nell'adenosin-trifosfato (ATP), energia che può essere sfruttata per far avvenire reazioni endoergoniche (per le quali, cioè, $\Delta G > 0$).

Le piante verdi trasformano l'energia della luce solare in energia chimica mediante reazioni le cui prime fasi sono ancora poco note.

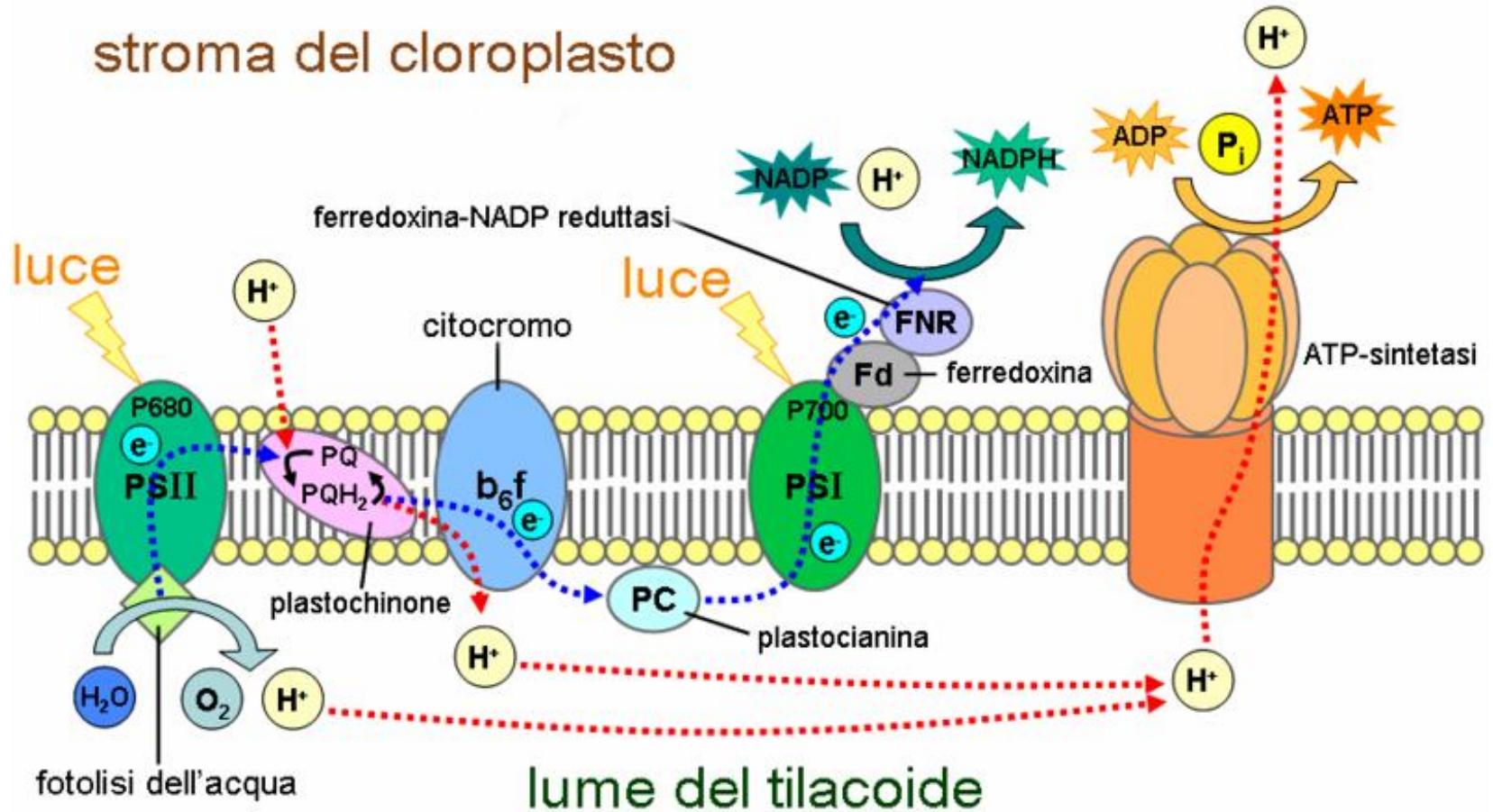
Quando la luce viene assorbita si formano tre prodotti: ferredoxina ridotta, ATP e O_2 .

La ferredoxina ridotta trasferisce elettroni ad uno dei nucleotidi piridinici, il nicotinammide-adenina-dinucleotidofosfato (NADP), che insieme all'ATP riduce la CO_2 e avvia la sintesi di carboidrati superiori.

La formazione, indotta dalla luce, dei nucleotidi piridinici ridotti e dell'ATP, è detta fotofosforilazione.

Fotosintesi clorofilliana

stroma del cloroplasto



Bioenergetica: studio delle trasformazioni di energia nei sistemi viventi

L'ATP è la sorgente primaria di energia per numerose reazioni biologiche, dalla sintesi delle proteine, al trasporto di ioni, alla contrazione muscolare e all'attività elettrica nelle cellule nervose.

Abbiamo richiamato brevemente la fotosintesi clorofilliana, che spiega come le piante ricavano l'energia necessaria alla crescita e funzionalità dalla luce del sole.

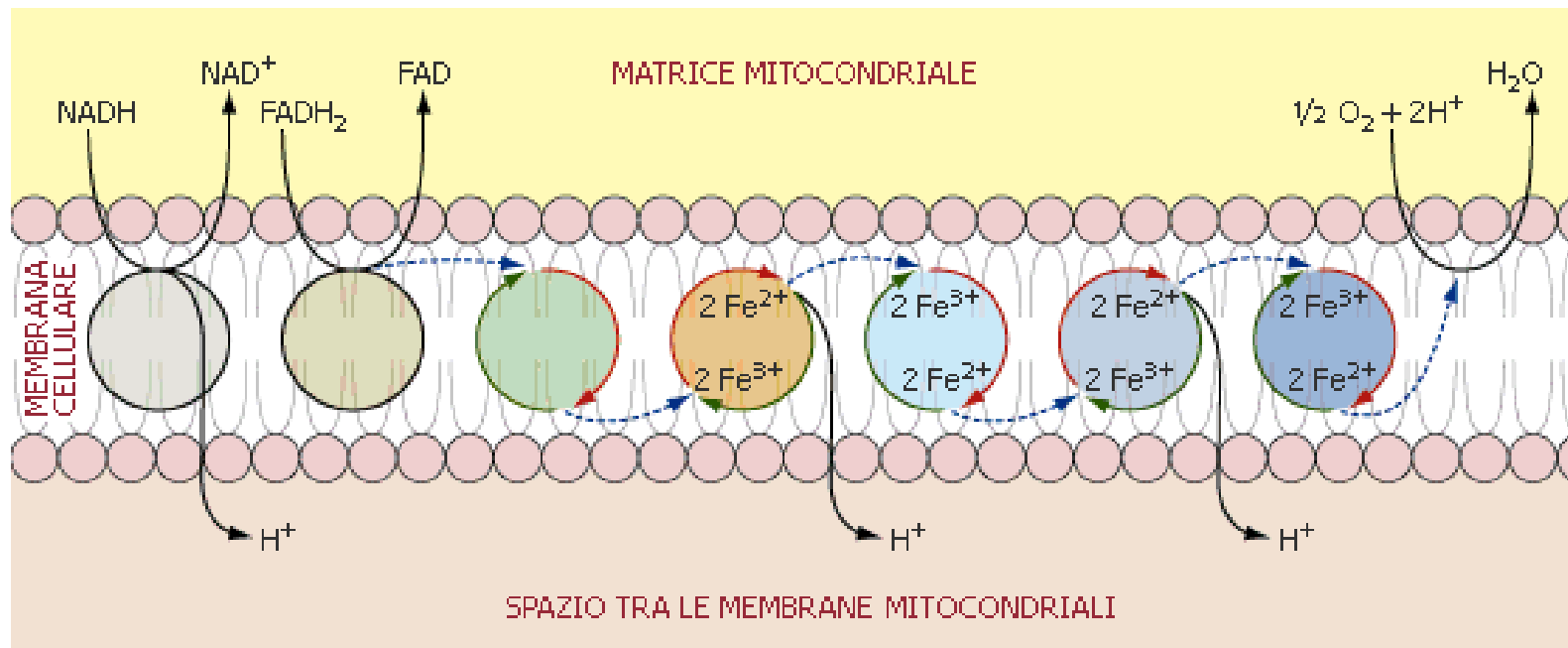
E tutti gli altri organismi? Noi sopravviviamo nutrendoci di altri organismi, ricaviamo l'energia attraverso l'ossidazione a stadi delle molecole (carboidrati, grassi e proteine) che assumiamo attraverso l'alimentazione.

I carboidrati ad esempio forniscono i mattoni per la biosintesi e producono energia attraverso l'ossidazione. La produzione di energia avviene attraverso la **glicolisi**, una reazione in stadi catalizzati da enzimi.

In un processo aerobico, la degradazione del glucosio avviene attraverso due stadi ulteriori:



La **fosforilazione ossidativa** è il processo in cui si forma ATP in seguito al trasferimento di elettroni da NADH o FADH₂ (formati nella glicolisi e nel ciclo dell'acido citrico) a O₂ mediante una serie di trasportatori di e⁻. La reazione di NADH (o FADH₂) con O₂ è fortemente esoergonica ($\Delta G < 0$) ed è la fonte primaria di ATP negli organismi aerobici



Deidrogenasi Flavoproteine Coenzima Q Citocromo b Citocromo c₁ c₂ Citocromo a Citocromo a₃

-----> 2 e⁻ ———> Forma ridotta ———> Forma ossidata

Tab. 1: Potenziali Standard in soluzioni acquose acide ($a_{H^+} = 1$, 25 °C)

Electrode	ossidanti	Electrode reaction	E° (V)	Tendenza a ridursi
Pt F ₂ F ⁻		F _{2(g)} + 2e ⁻ ⇌ 2F ⁻	+2,87	
Pt H ₂ O ₂ H ⁺		H ₂ O ₂ + 2H ⁺ + 2e ⁻ ⇌ 2H ₂ O	+1,77	
Pt Mn ²⁺ MnO ₄ ⁻		MnO ₄ ⁻ + 8H ⁺ + 5e ⁻ ⇌ Mn ²⁺ + 4H ₂ O	+1,51	
Pt Cl ₂ Cl ⁻		Cl ₂ + 2e ⁻ ⇌ 2Cl ⁻	+1,3595	
Pt O ₂ H ₂ O		O ₂ + 4H ⁺ + 4e ⁻ ⇌ 2H ₂ O	+1,23	
Pt Br ₂ Br		Br ₂ + 2e ⁻ ⇌ 2Br ⁻	+1,065	
Ag Ag ⁺		Ag ⁺ + e ⁻ ⇌ Ag	+0,7991	
Pt Fe ³⁺ Fe ²⁺		Fe ³⁺ + e ⁻ ⇌ Fe ²⁺	+0,77	
Pt O ₂ H ₂ O ₂		O ₂ + 2H ⁺ + 2e ⁻ ⇌ H ₂ O ₂	+0,682	
Pt I ₂ I ⁻		I ₂ + 2e ⁻ ⇌ 2I ⁻	+0,536	
Cu Cu ²⁺		Cu ²⁺ + 2e ⁻ ⇌ Cu	+0,337	
Pt Hg Hg ₂ Cl ₂ Cl ⁻		Hg ₂ Cl ₂ + 2e ⁻ ⇌ 2Cl ⁻ + 2Hg	+0,2676	
Ag AgCl Cl ⁻		AgCl + e ⁻ ⇌ Ag + Cl ⁻	+0,2225	
Pt Cu ⁺ Cu ²⁺		Cu ²⁺ + e ⁻ ⇌ Cu ⁺	+0,153	
Cu CuCl Cl ⁻		CuCl + e ⁻ ⇌ Cu + Cl ⁻	+0,137	
Ag AgBr Br ⁻		AgBr + e ⁻ ⇌ Ag + Br ⁻	+0,0713	
Pt H ₂ H ⁺		2H ⁺ + 2e ⁻ ⇌ H ₂	0,0000	Tendenza ad ossidarsi
Pb Pb ²⁺		Pb ²⁺ + 2e ⁻ ⇌ Pb	-0,126	
Ag AgI I ⁻		AgI + e ⁻ ⇌ Ag + I ⁻	-0,1518	
Cu CuI I ⁻		CuI + e ⁻ ⇌ Cu + I ⁻	-0,185	
Pb PbSO ₄ SO ₄ ²⁻		PbSO ₄ + 2e ⁻ ⇌ Pb + SO ₄ ²⁻	-0,3588	
Pt Pt Ti ²⁺ Ti ³⁺		Ti ³⁺ + e ⁻ ⇌ Ti ²⁺	-0,369	
Cd Cd ²⁺		Cd ²⁺ + 2e ⁻ ⇌ Cd	-0,403	
Fe Fe ²⁺		Fe ²⁺ + 2e ⁻ ⇌ Fe	-0,4402	
Cr Cr ³⁺		Cr ³⁺ + 3e ⁻ ⇌ Cr	-0,744	
Zn Zn ²⁺		Zn ²⁺ + 2e ⁻ ⇌ Zn	-0,7628	
Mn Mn ²⁺	riducenti	Mn ²⁺ + 2e ⁻ ⇌ Mn	-1,1802	

Reazioni in **soluzioni basiche**

prodotto ionico dell'acqua a 25 °C

$$[\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}$$

$$(a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{OH}^-}) = 10^{-14}$$

Semireazione



a_{H^+} , $P(\text{H}_2) = 1 \text{ atm}$

$$E = E^\circ - 0,05916 \log (1 / a_{\text{H}^+})$$

Per H^+/H_2 $E^\circ = 0$

$$E = -0,05916 \log (1 / a_{\text{H}^+}) = 0,05916 \log a_{\text{H}^+}$$

$$a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{OH}^-} = 10^{-14}$$

$$E = 0,05916 \log \frac{10^{-14}}{a_{\text{OH}^-}} = 0,05916 \cdot (-14) - 0,05916 \log a_{\text{OH}^-} =$$

$$E = -0,829 - 0,05916 \log a_{\text{OH}^-}$$

Riferimento: l'elettrodo in cui $a_{\text{OH}^-} = 1$,

Potenziale standard di H_2/H^+ per soluzioni basiche:

$$E^\circ_{\text{(soluzioni basiche)}} = -0,829 \text{ V}$$

Potenziale standard biologico

Stati standard chimici: $a_{\text{H}^+} = 1$, $a_{\text{OH}^-} = 1$

Sistemi biologici: neutri

$$a_{\text{H}^+} = a_{\text{OH}^-} \cong 10^{-7}$$

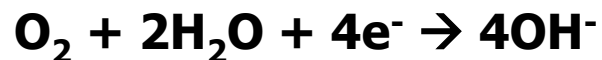
E' potenziale standard per soluzioni neutre

Calcolo di E' (elettrodo a H_2)

$$E = 0,05916 \log a_{\text{H}^+} =$$

$$= 0,05916 \log 10^{-7} = 0,05916 \cdot (-7) = -0,414 \text{ V}$$

Reagente importante nei processi biologici: O_2



$$E^\circ = +0,401 \text{ V}$$

$$P(O_2) = 1 \text{ atm}$$

$$E = E^\circ - \frac{0,05916}{4} \log a_{OH^-}^4 = 0,401 - 0,05916 \log a_{OH^-}$$

E' per questa reazione in soluzione neutra:

$$E' = 0,401 - 0,05916 \log 10^{-7} = 0,401 + 0,414 = 0,815 \text{ V}$$

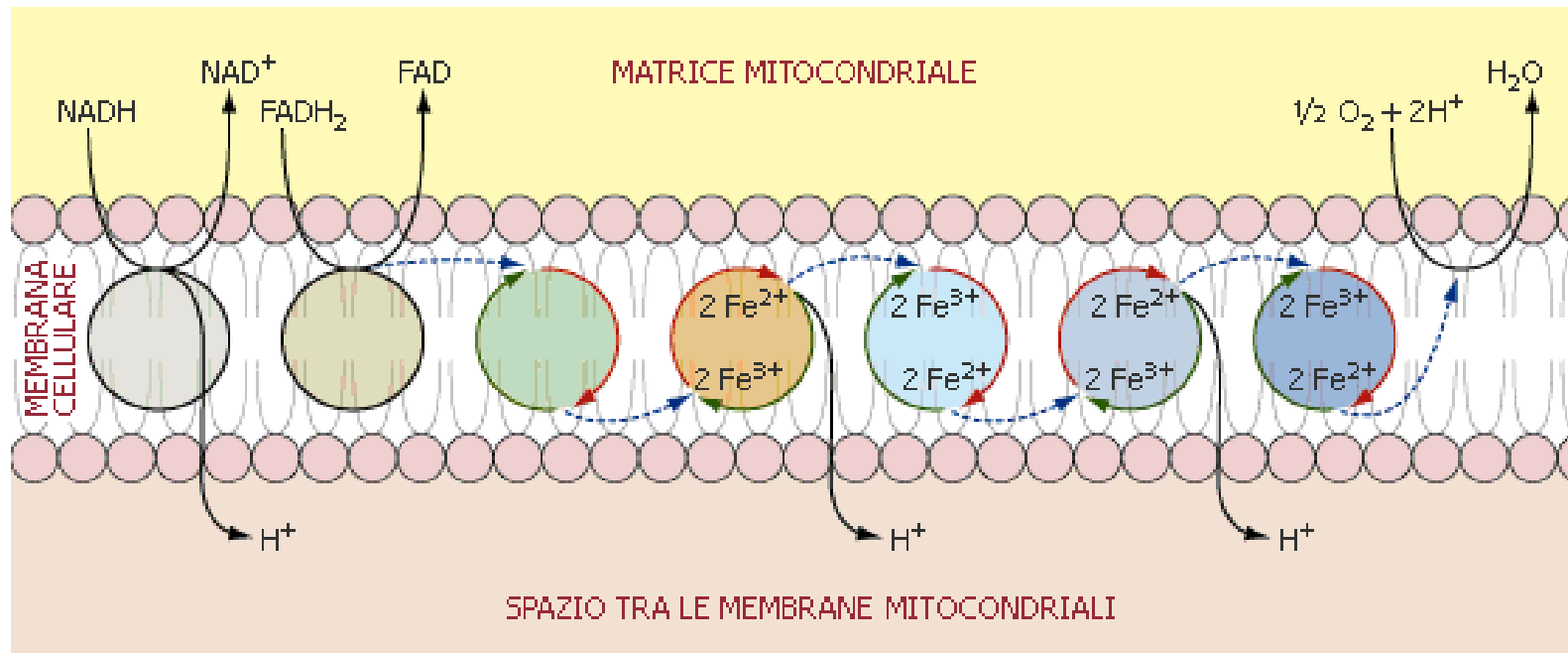
**Potenziuali Standard a pH = 7 per reazioni di interesse biologico
(applicabili sia a 25 °C che a 37 °C)**

$E^\circ(V)$

$\frac{1}{2}\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	+0,815
$\text{Fe}^{3+} (\text{cyt a}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+} (\text{cyt a})$	+0,29
$\text{Fe}^{3+} (\text{cyt c}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+} (\text{cyt c})$	+0,254
$\text{Fe}^{3+} (\text{cyt c}_1) + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+} (\text{cyt c}_1)$	+0,22
$\text{Fe}^{3+} (\text{cyt b}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+} (\text{cyt b})$	+0,08
$\text{Acetaldehyde} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{ethanol}$	-0,18
$\text{Pyruvate} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{lactate}$	-0,19
$\text{NAD}^+ + \text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{NADH}$	-0,320
$\alpha\text{-Ketoglutaric acid} + \text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{isocitric acid}$	-0,38
$\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$	-0,42

O_2 : agente ossidante più potente

Fosforilazione ossidativa



Esercizio

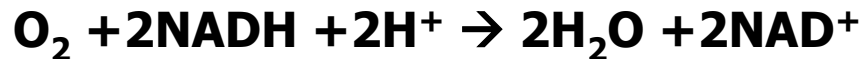
Calcolare la variazione di energia libera associata alla reazione del processo respiratorio, nel mitocondrio, che **provoca l'ossidazione dell'NADH da parte dell'ossigeno**



$$E = E' = 0,815$$



$$E = E' = 0,320$$



$$E = 1,135 \text{ V}$$

reagenti nei loro stati standard

standard biochimico $[\text{H}^+] = 10^{-7}$

$$\Delta G' = -n F E' = -4 (96500) (1,135) = -438.100 \text{ J} = -438,1 \text{ kJ}$$

$\Delta G < 0$ utilizzata per produrre ATP (6 mol)

SISTEMI VIVENTI

Approssimazione di soluzioni ideali

attività e coefficienti di attività

QUANTO PESA LA NON – IDEALITÀ ?

Contenuto ionico di una cellula muscolare

$[K^+] \sim 0,15 \text{ M}$

$(Na^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}$ con concentrazioni minori)

$[HPO_4^{2-}] \sim 0,7 \text{ M}$

(fosfati, HCO_3^- , proteine cariche)

forza ionica

$$\mu = 1/2 \sum_i C_i z_i^2 \cong 0,2 - 0,3$$

Debye – Huckel: $\mu \cong 0,01$,

metodi semiempirici: $\mu \cong 0,1$

Utilizzare concentrazioni invece di attività: non accettabile!

Limitazioni all'uso della termodinamica per sistemi viventi

Errori:

- utilizzare i valori di ΔG° e E° per stabilire se una reazione procede o no.

- Termodinamica: solo campioni macroscopici

No reattività di singola molecola isolata dalla soluzione

ΔG_{reaz} : termine relativo alla energia libera di mescolamento

- Processi di electron-transfer nel mitocondrio: Citocromi (electron carriers)

No relazione diretta tra potenziali standard ruolo nell'insieme respiratorio (trasferimento di elettroni tra vicini)

- ΔG come effetto di "trascinamento" (ossidazione di NADH a NAD⁺ dell'insieme respiratorio)