

Unità didattica 1.5

La struttura dell'atomo, i legami chimici, stati di aggregazione della materia e termodinamica dei sistemi aperti.

- I principi di termodinamica e bioenergetica.
- Definizioni delle funzioni di stato.
- Entalpia.
- Trasformazioni esotermiche ed endotermiche (cambiamenti di stato).
- Entropia.
- Energia libera di Gibbs.
- Trasformazioni reversibili e irreversibili (esoergoniche, endoergoniche).
- Energia libera ed equilibrio chimico.

L'oggetto della **termodinamica** è lo studio dell'energia e dei suoi effetti sulla materia.

La termochimica (o termodinamica chimica) studia l'interpretazione dei fenomeni chimici ovvero le relazioni esistenti tra CALORE, LAVORO e ENERGIA in una qualsiasi trasformazione mediante leggi generali per mezzo delle quali è possibile:

- valutare l'**energia** prodotta o consumata in una reazione chimica;
- prevedere quando in determinate condizioni sperimentali una reazione chimica può avvenire spontaneamente;
- avere indicazioni precise sulle condizioni più adatte affinché la resa della reazione sia massima.

I SISTEMI TERMODINAMICI

Quando studiamo i trasferimenti di energia, definiamo sistema l'oggetto dello studio (una soluzione, una reazione chimica), mentre tutto il resto rappresenta l'ambiente.

sistema + ambiente = universo

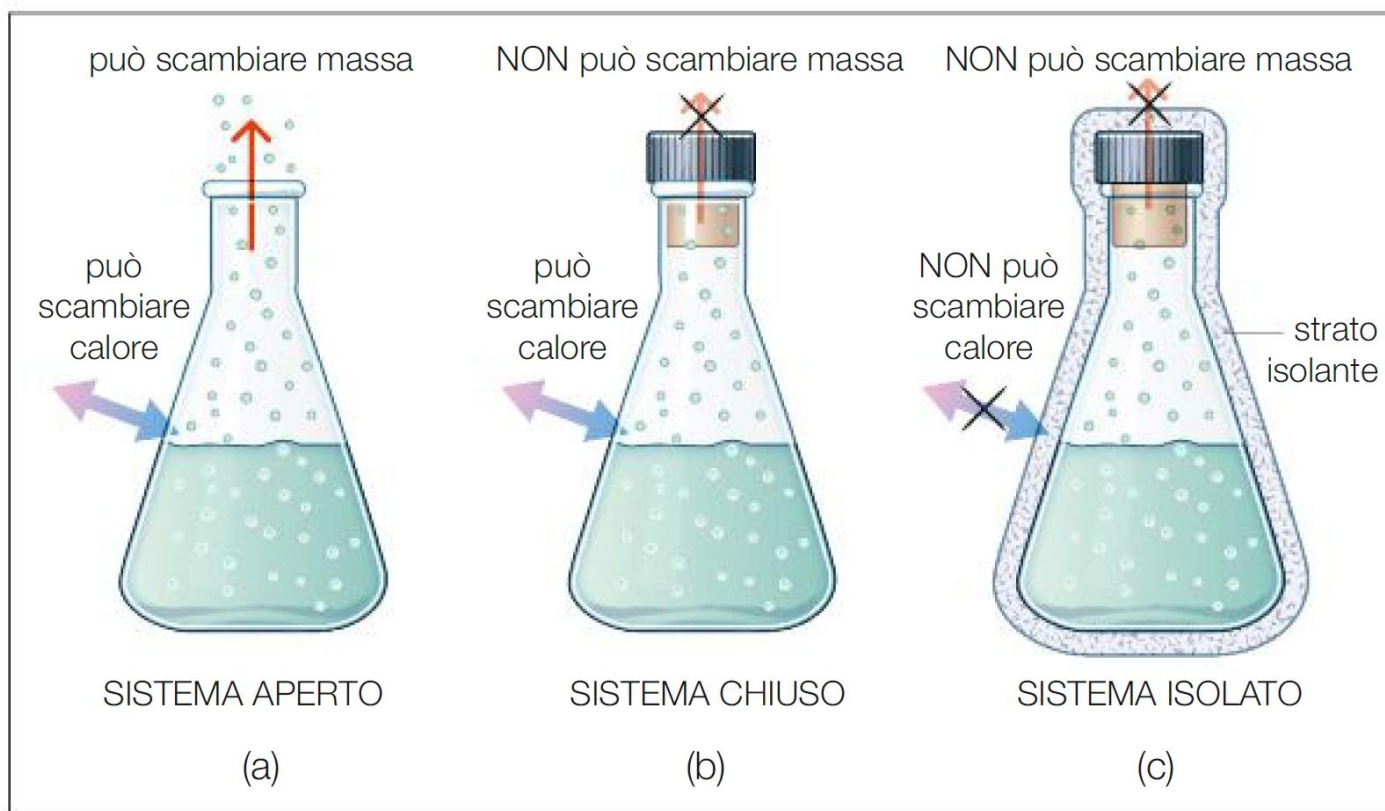


Figura 5.1 Tipi di sistemi.

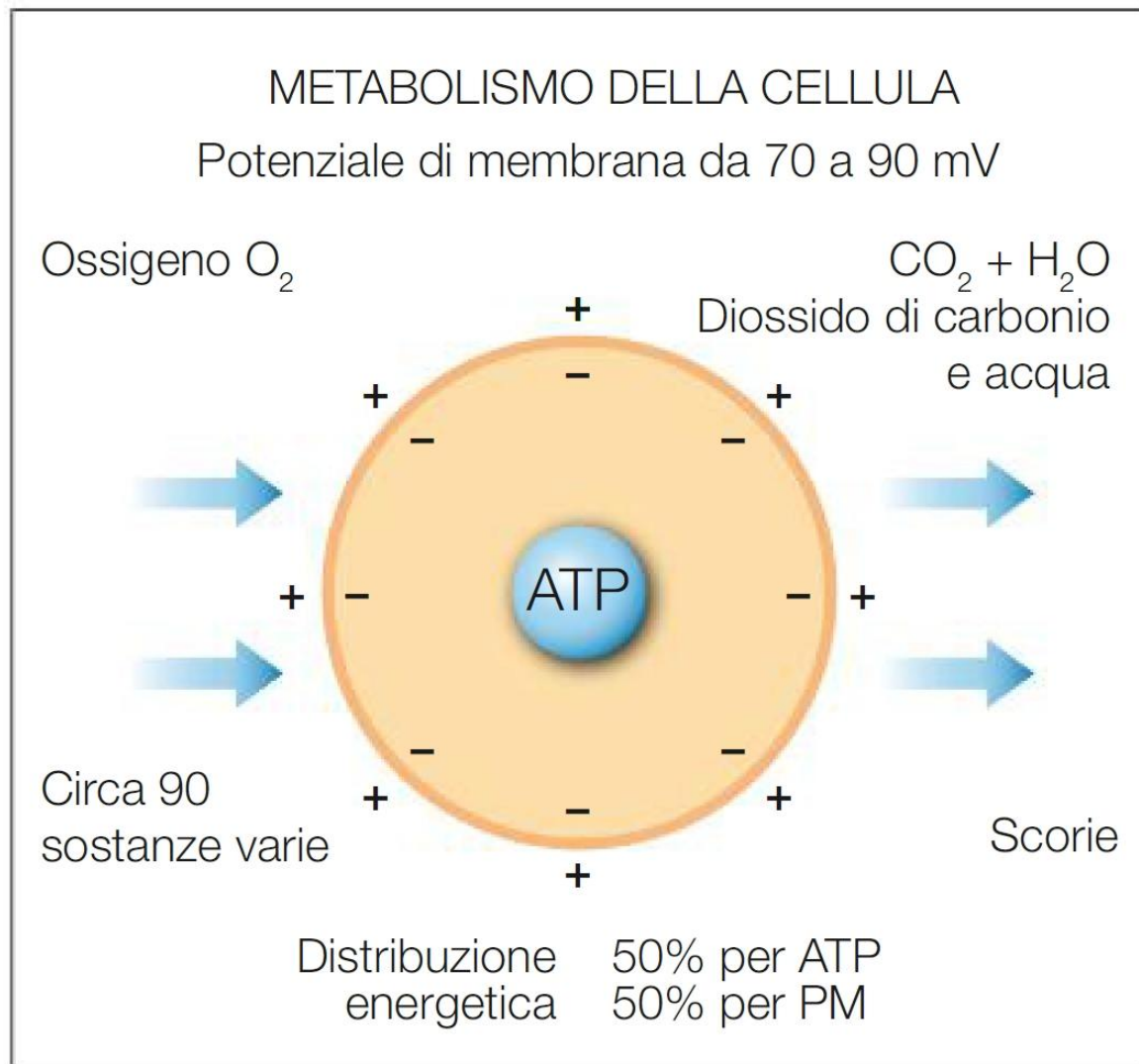


Figura 5.2 Esempio di sistema aperto: la cellula permette un continuo scambio di materia ed energia.

Le Funzioni di stato sono grandezze associate ad ogni particolare stato del sistema:

- Energia interna
- Entalpia
- Entropia
- Energia Libera

Una funzione di stato gode della seguente proprietà:
quando un sistema termodinamico subisce una qualsiasi trasformazione, la variazione subita da ciascuna singola funzione di stato dipende solo ed esclusivamente dallo stato iniziale e dallo stato finale del sistema

$$\Delta F = (F_2 - F_1)$$

PRIMO PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA, O PRINCIPIO DI CONSERVAZIONE DELL'ENERGIA:

Il **primo principio della termodinamica** è l'enunciato più generale del principio della conservazione dell'energia e può essere espresso come:

$$\Delta E = Q - W$$

la variazione di energia interna, ΔU (il simbolo “ Δ ” indica la variazione), che si registra durante una trasformazione, è uguale al calore Q assorbito dal sistema, meno il lavoro W compiuto dal sistema

NB: Per convenzione il segno del calore positivo quando il sistema assorbe calore dall'esterno, negativo quando lo cede. Invece il lavoro avrà segno positivo se il sistema compie lavoro verso l'esterno e negativo in caso contrario

Può essere adottata una convenzione dei segni diversa considerando positivi il lavoro ed il calore acquistati dal sistema e negativi il lavoro ed il calore ceduti dal sistema. In questo caso l'espressione del primo principio della termodinamica sarà:

$$\Delta U_{\text{sistema}} = Q + W$$

ΔU è una **proprietà di stato** (il suo valore dipende solo dallo stato iniziale e finale e non dal percorso svolto per passare dall'uno all'altro).

In un **sistema isolato**, non si possono verificare scambi di energia tra sistema e ambiente, per cui nelle reazioni chimiche che avvengono in un sistema isolato l'energia interna del sistema non varia, ossia: **$\Delta U = 0$**

L'Universo può essere considerato un sistema isolato (perché tutto l'ambiente è parte del sistema) e, come tale, non può modificare il suo contenuto energetico complessivo: l'energia non si crea né si distrugge ma si conserva, trasformandosi da una forma a un'altra.

Il lavoro (W) e il calore (Q) sono quindi due diverse modalità di trasferimento dell'energia da un corpo a un altro.

In una reazione in cui sono coinvolti dei gas, se la reazione avviene a **pressione costante**:

il lavoro prodotto (W) è dato dall'espansione del sistema (lavoro meccanico), secondo la relazione:

$$W = P \times \Delta V = P (V_2 - V_1)$$

Sostituendo W con $P \times \Delta V$, o, meglio, con $P(V_2 - V_1)$ nella relazione precedente che definisce il primo principio della termodinamica, si ottiene che:

$$\Delta U = Q - W \rightarrow \Delta U = Q_P - P(V_2 - V_1)$$

(con Q_P = calore scambiato a pressione costante con l'ambiente)

La variazione di energia interna (ΔU) è data dalla differenza tra l'energia dello stato finale (U_2) e l'energia dello stato iniziale (U_1):

$$\Delta U = U_2 - U_1 \text{ per cui: } \Delta U = U_2 - U_1 = Q_P - P(V_2 - V_1)$$

Da cui:

$$Q_P = U_2 - U_1 + P(V_2 - V_1) = U_2 - U_1 + PV_2 - PV_1$$

e ancora: $Q_P = (U_2 + PV_2) - (U_1 + PV_1) \quad (2)$

La somma $U + PV$ viene chiamata entalpia

(indicata con la lettera H) o contenuto termico totale del sistema: **$H = U + PV$**

L'entalpia è una funzione di stato di un sistema ed esprime la quantità di energia che esso può scambiare con l'ambiente

Sostituendo H a $U + PV$ nella (2) abbiamo che:

$$Q_P = H_2 - H_1 = \Delta H$$

L'energia potenziale, cioè l'energia di legame, contenuta in ogni sostanza, è quindi l'entalpia H.

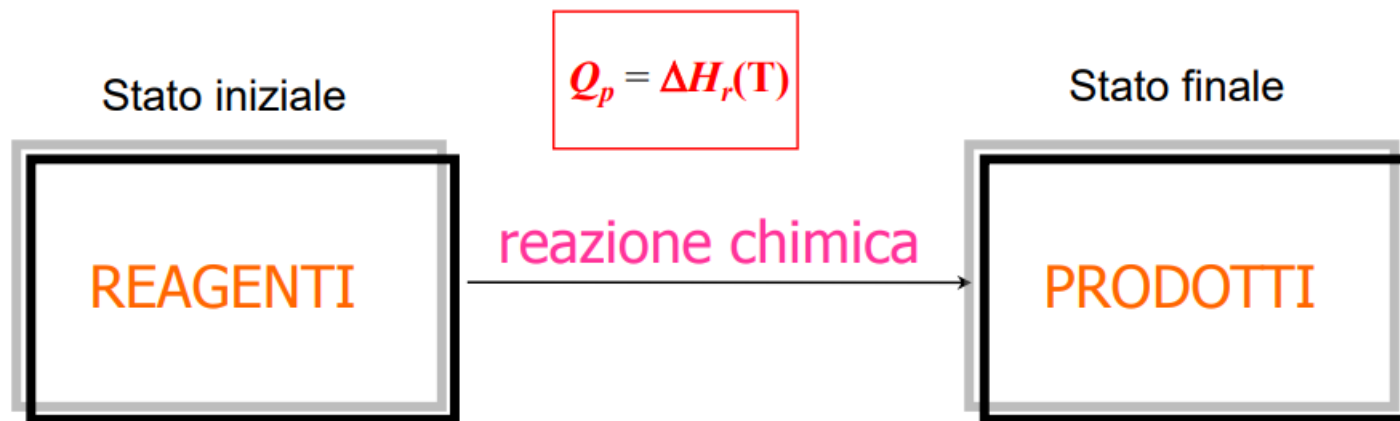
In un reazione chimica si osserva una variazione di entalpia ΔH :

$$\Delta H = H \text{ prodotti} - H \text{ reagenti}$$

Se la reazione avviene a pressione costante, il calore Q, assorbito o emesso nel corso di reazione, coincide con la variazione di entalpia ΔH .

TERMOCHIMICA

Se il sistema in esame è costituito da una reazione chimica che avviene a pressione costante e a temperatura fissata, lo stato iniziale è rappresentato dai reagenti e quello finale del sistema è rappresentato dai prodotti della reazione, avremo che la variazione di entalpia nel passare dai reagenti ai prodotti corrisponderà al calore scambiato. Se ci si riferisce alla reazione di una mole di un determinato reagente, parleremo di entalpia molare di reazione:



$Q_p = \Delta H_r > 0$ *reazione endotermica (il calore è ceduto dall'ambiente al sistema)*

$Q_p = \Delta H_r < 0$ *reazione esotermica (il calore è ceduto dal sistema all'ambiente)*

TRASFORMAZIONI ESOTERMICHE ED ENDOTERMICHE

Reazioni esotermiche: le reazioni che liberano calore e avvengono con diminuzione di entalpia.

Reazioni endotermiche: le reazioni che assorbono calore e avvengono con aumento di entalpia.

Per esempio, quando un grammo di ghiaccio si scioglie assorbe calore dall'ambiente, e il calore assorbito andrà ad aumentare l'entalpia del sistema.

- **reazione esotermica: $\Delta H < 0$, il sistema ha prodotto calore;**
- **reazione endotermica: $\Delta H > 0$, il sistema ha assorbito calore.**

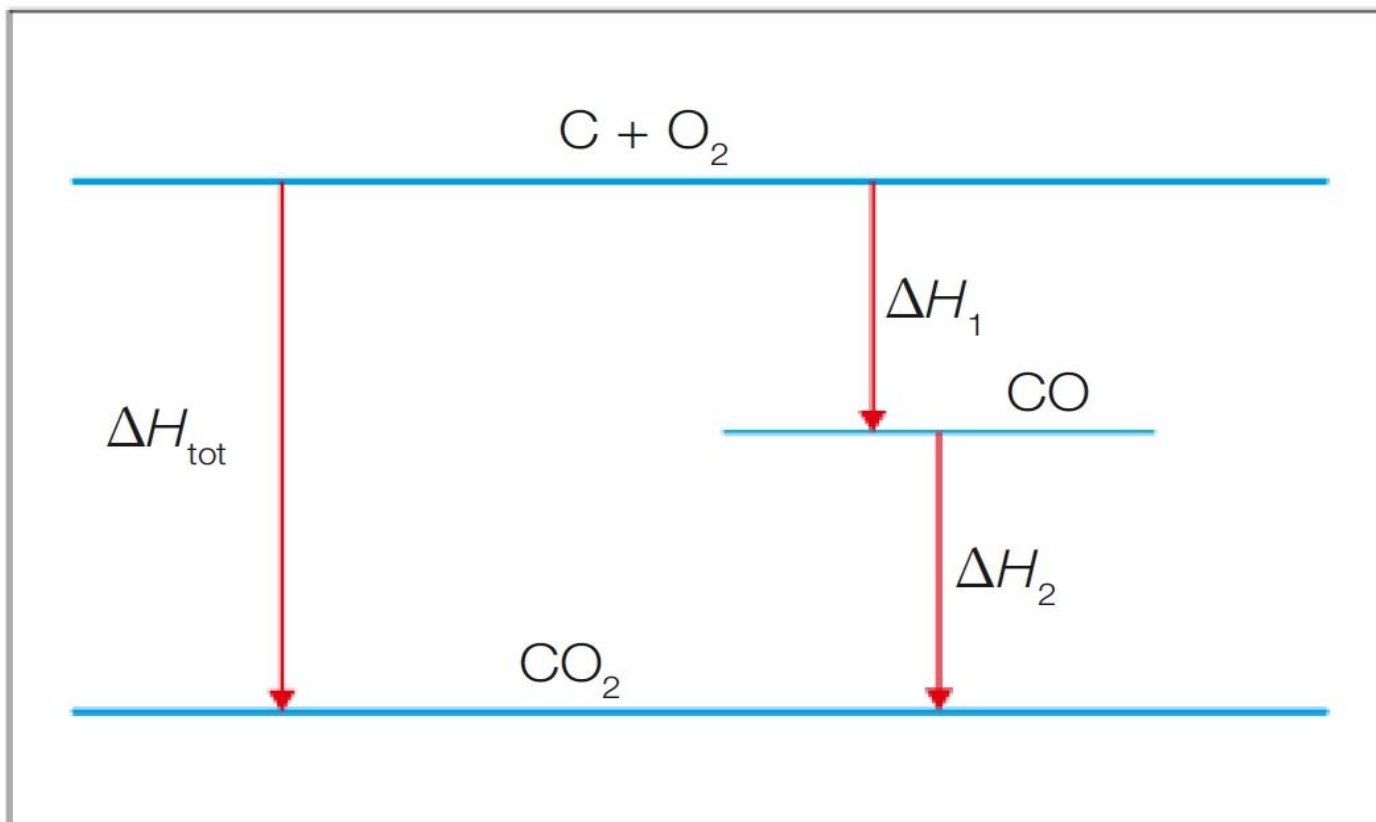
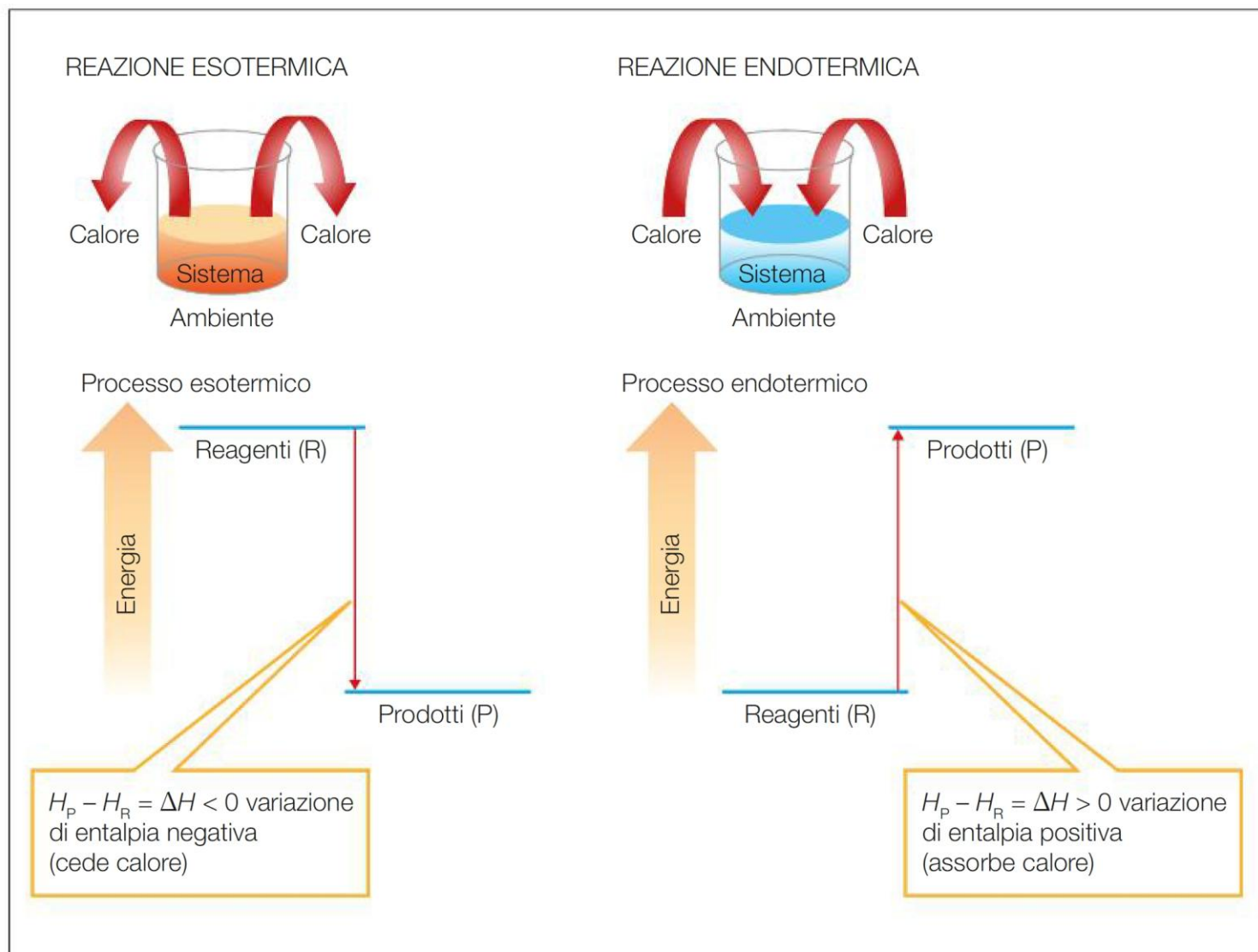


Figura 5.3 Applicazione della legge di Hess.

Legge di Hess: la variazione di entalpia di un processo complessivo è la somma delle variazioni di entalpia delle singole tappe.

Figura 5.4 Reazioni esotermiche ed endotermiche.



Reazione endotermica: *il ghiaccio istantaneo*



SECONDO PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA: tutte le reazioni avvengono spontaneamente nella direzione che aumenta l'entropia (S) dell'universo (sistema + ambiente).
L'entropia S di un sistema isolato aumenta durante un processo spontaneo $\Delta S \geq 0$

NB: La forza motrice delle trasformazioni spontanee è la tendenza della materia a raggiungere uno stato di maggior disordine.

Qualunque sistema tende spontaneamente a portarsi a una condizione di massima probabilità.

Il concetto di entropia (S)

L'entropia è correlata al grado di ordine di un sistema.

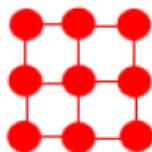
Una variazione dell'ordine è una variazione del numero di modi in cui possono essere disposte le particelle che costituiscono il sistema ed è un fattore determinante nella previsione della direzione in cui avviene una trasformazione spontanea.

più ordine $\longrightarrow$ meno ordine

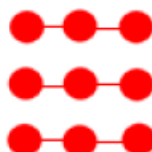
solido $\longrightarrow$ liquido $\longrightarrow$ gas

solido cristallino + liquido $\longrightarrow$ ioni in soluzione

SOLIDO: possiede una struttura organizzata



LIQUIDO: le particelle hanno più libertà di movimento



AERIFORME: le molecole possono muoversi in tutte le direzioni



TERZO PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA

Allo zero assoluto ($T=0$ K) S di un cristallo puro è uguale a zero.

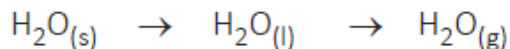
$S=0$ se $T=0$ K

E' anche detto **principio di Nernst**.

- Allo zero assoluto cessano i movimenti termici delle particelle.
- Non essendoci più nessun movimento, la materia raggiunge una situazione di **ordine perfetto**.
- Il sistema ha un solo stato possibile. Quindi, prevale la certezza e l'**entropia è nulla**.

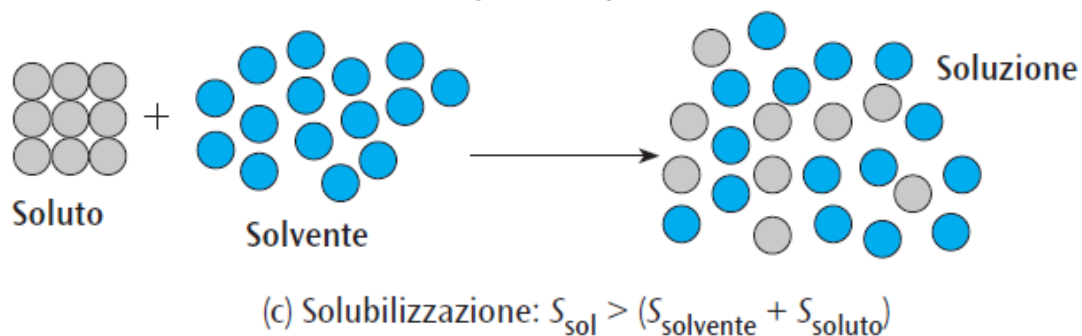
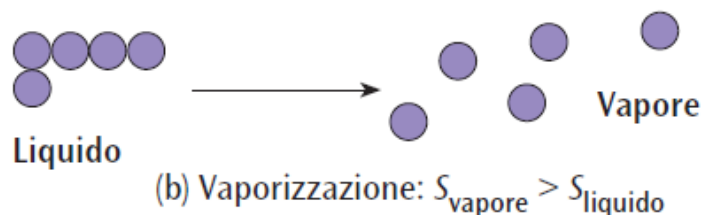
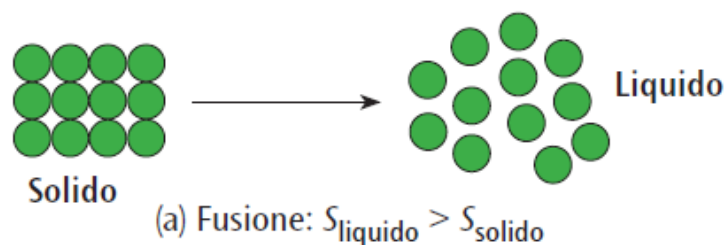
L'entropia di una sostanza:

- aumenta, quando questa passa da solido a liquido a gas ($\Delta S > 0$)



- aumenta, se questa viene disciolta in un solvente

Tre processi in cui l'entropia aumenta



Ognuno dei processi indicati, la fusione di un solido (a), l'evaporazione di un liquido (b), la solubilizzazione di un soluto (c), porta a un aumento di entropia.

ENERGIA LIBERA

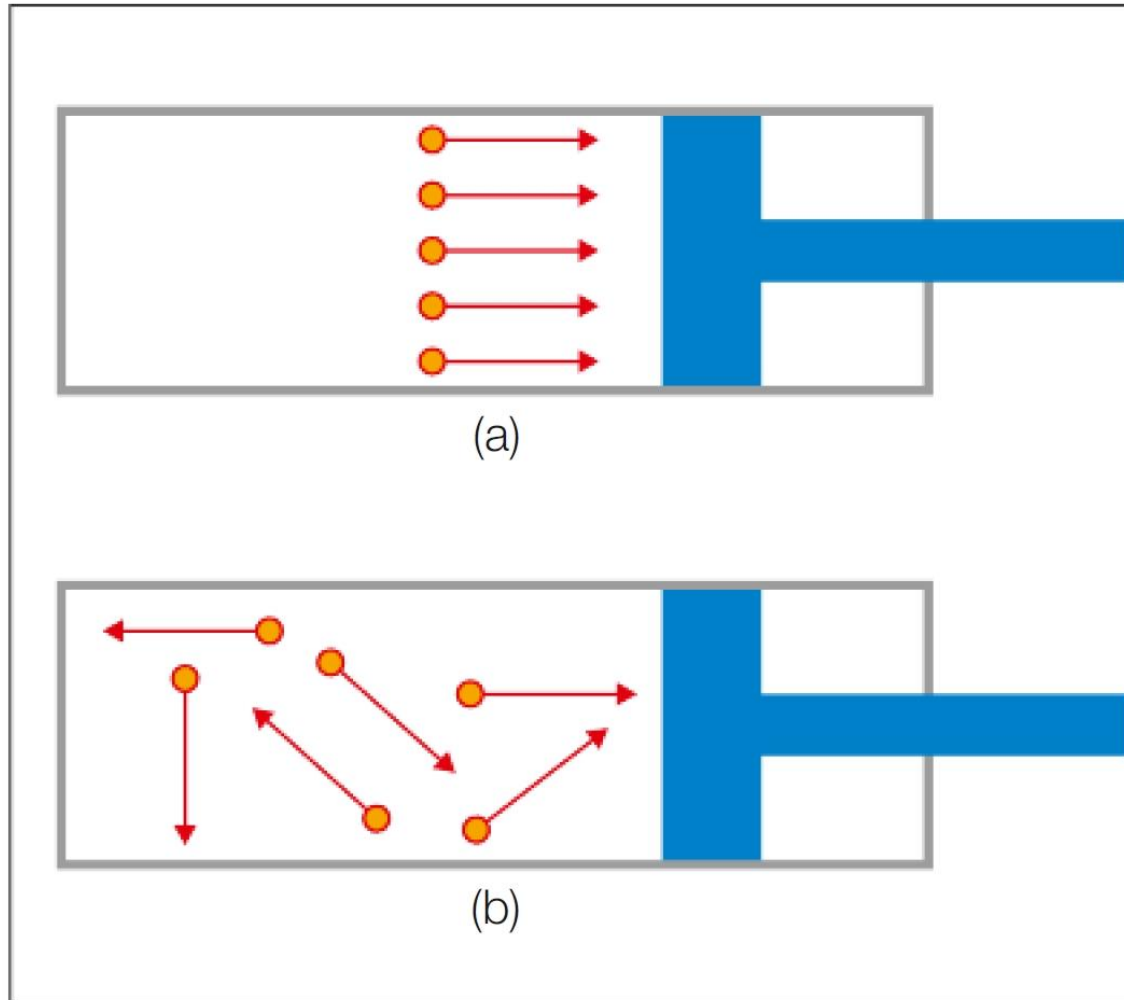


Figura 5.6 Movimenti casuali delle molecole: (a) molecole allineate; (b) molecole uniformemente disordinate.

ENERGIA LIBERA DI GIBBS

L'energia utilizzabile per una trasformazione a pressione costante viene detta energia libera di Gibbs (G)

$$G=H-TS$$

Come H e S, anche G è una funzione di stato, cioè rappresenta l'energia libera di un sistema in una data condizione (composizione, volume, temperatura), indipendentemente dal modo in cui si è pervenuti a quella condizione; anche per l'energia libera non interessa il valore assoluto, ma la variazione che avviene nel corso di una trasformazione chimica (ΔG).

Per valutare se una reazione avviene spontaneamente dovremo tenere conto delle funzioni di stato considerate e anche della temperatura, combinate nella relazione:

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

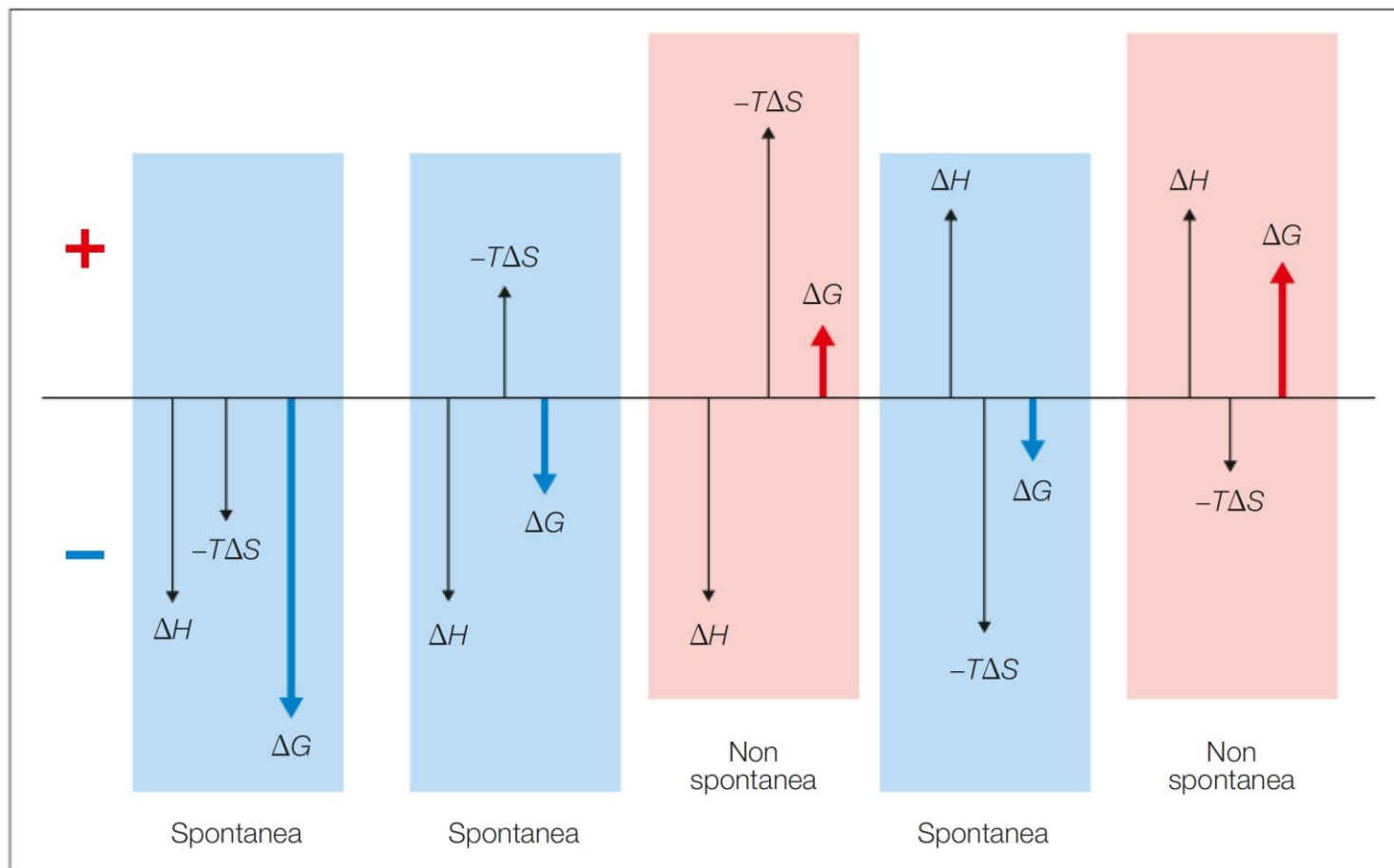


Figura 5.7 Reazioni eso-ergoniche (spontanee) ed endoergoniche (non spontanee).

un fenomeno spontaneo avrà sempre $\Delta G < 0$

(reazione esoergonica);

una reazione con $\Delta G > 0$

(reazione endoergonica) non è mai spontanea.

ENERGIA LIBERA ED EQUILIBRIO CHIMICO

Quando la differenza di energia libera tra due fasi, o più in generale tra reagenti e prodotti di una reazione, è uguale a zero, il sistema raggiunge l'equilibrio, quindi avremo $\Delta G=0$.

Allo stato standard:

l'energia libera di una mole di sostanza pura in condizioni standard (25 °C, 101,3 kPa o 1 atm) è chiamata energia libera standard, G°

Se la sostanza non è allo stato standard:

$$G = G^\circ + RT \cdot \ln a$$

$$G_{\text{vap}} = G^\circ_{\text{vap}} + RT \cdot \ln P_{\text{vap}}$$

Es equilibrio dinamico liq-vapore

$$\Delta G^\circ = G^\circ_{\text{vap}} - G^\circ_{\text{liq}}$$

avremo:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \cdot P_{\text{vap}} = 0$$

Quindi:

$$RT \cdot P_{\text{vap}} = -\Delta G^\circ$$

All'equilibrio, la differenza di energia libera è zero

TRASFORMAZIONI REVERSIBILI E IRREVERSIBILI

la reazione generica:

- $A \longrightarrow B$ libera una quantità di energia Q ,
- per fare avvenire la reazione $B \longrightarrow A$ sarà necessario fornire un'energia $\geq Q$.

Distingueremo allora due casi:

- quando l'energia che bisogna fornire per far avvenire la reazione $B \rightarrow A$ è uguale all'energia liberata nella reazione $A \rightarrow B$, la reazione è **termodinamicamente reversibile**;
- quando l'energia che bisogna fornire per far avvenire la reazione $B \rightarrow A$ è maggiore dell'energia liberata nella reazione $A \rightarrow B$, la reazione è **termodinamicamente irreversibile**.

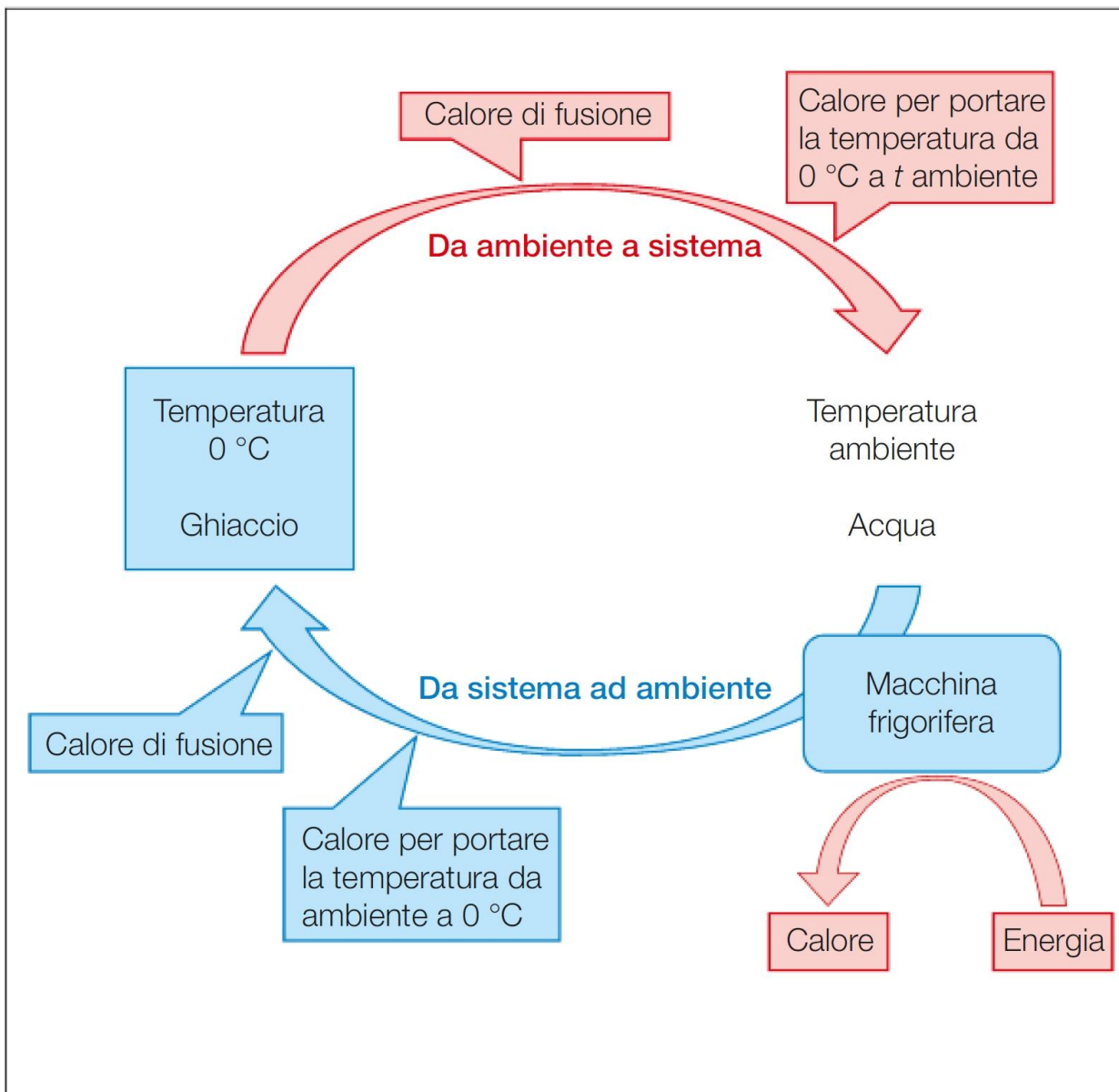


Figura 5.8 Schema di funzionamento della macchina frigorifera.

Spontaneità di una trasformazione chimica

Una reazione chimica può procedere spontaneamente se l'energia libera dei prodotti è inferiore all'energia libera dei reagenti:

$$\Delta G_{\text{reazione}} = (G_{\text{prodotti}} - G_{\text{reagenti}}) < 0$$

A seconda del valore assunto da ΔG , si possono presentare queste tre situazioni:

- $\Delta G < 0$ (l'energia libera si riduce nella reazione): la reazione è **spontanea** (esoergonica)
- $\Delta G > 0$ (l'energia libera aumenta nella reazione): la reazione **non è spontanea** (endoergonica)
- $\Delta G = 0$ (l'energia libera non varia durante la reazione): la reazione è all'**equilibrio**

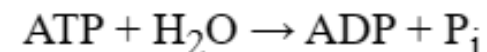
PRINCIPI DI BIOENERGETICA NEI SISTEMI BIOLOGICI

La bioenergetica è la disciplina che studia le trasformazioni energetiche negli organismi viventi. Essa applica i principi della termodinamica ai sistemi biologici, analizzando come le cellule ricavano, trasformano e utilizzano l'energia necessaria per svolgere le proprie funzioni.

L'ATP come principale valuta energetica della cellula

- ❑ nelle cellule il principale intermediario del trasferimento di energia è l'adenosina trifosfato (ATP). Questa molecola è costituita da una base azotata (adenina), uno zucchero (ribosio) e tre gruppi fosfato uniti tra loro da legami fosfoanidridici.

L'idrolisi dell'ATP produce adenosina difosfato (ADP) e fosfato inorganico (P_i):



*Questa **reazione è esoergonica** e, in condizioni standard biochimiche, presenta una variazione di energia libera pari a circa **$-30.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$** .*

L'energia liberata dall'idrolisi dell'ATP non viene dissipata, ma viene *utilizzata per promuovere reazioni endoergoniche mediante il cosiddetto*
accoppiamento energetico.

La variazione di energia libera di Gibbs nei sistemi biologici:

- ❑ una reazione con $\Delta G < 0$ **tende a procedere spontaneamente** nella direzione dei prodotti,
- ❑ una reazione con $\Delta G > 0$ **richiede un apporto di energia ed è resa possibile mediante l'accoppiamento con una reazione esoergonica**, generalmente l'idrolisi dell'ATP.
- ❑ Quando $\Delta G = 0$, **il sistema ha raggiunto l'equilibrio termodinamico** e non esiste più una forza motrice netta che favorisca il procedere della trasformazione.

NB: Le cellule sono sistemi aperti e non operano in condizioni di equilibrio. Grazie al continuo scambio di materia ed energia con l'ambiente, esse mantengono concentrazioni di reagenti e prodotti lontane dai valori di equilibrio, realizzando uno stato stazionario (steady state). **Il mantenimento dello stato stazionario richiede un costante apporto di energia, fornito principalmente dalla degradazione dei nutrienti e trasferito alle reazioni cellulari attraverso l'ATP.**