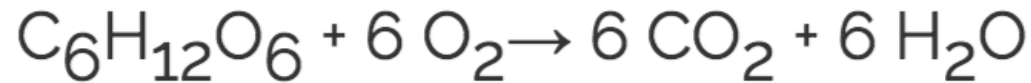


Termodinamica Chimica

Reazioni chimiche



È possibile? (principi di conservazione della carica, della massa e dell'energia; entalpia e primo principio della termodinamica)

È spontanea? (termodinamica chimica; entropia, energia libera e secondo principio della termodinamica)

È completa? (equilibrio chimico; energia libera standard)

È veloce? (cinetica chimica, energia di attivazione, costanti cinetiche)

Principi della termodinamica

- Primo principio: in ogni processo, l'energia totale di un sistema isolato (ambiente + sistema) rimane costante
- Secondo principio: in ogni processo, l'entropia di un sistema isolato aumenta

Il **primo principio** ci indica se una certa trasformazione è possibile o impossibile (p.e., è impossibile costruire una macchina del moto perpetuo di prima specie).

Ma se una data trasformazione è possibile, non è detto che sia anche spontanea, ossia che avvenga senza un intervento esterno. In questo contesto, il **secondo principio** fornisce un criterio per identificare la direzione nella quale ha luogo una trasformazione che non violi il primo principio. Questa direzione è quella che si accompagna a una variazione positiva dell'entropia dell'universo ($\Delta S_{\text{uni}} = \Delta S_{\text{sist}} + \Delta S_{\text{amb}} > 0$).

Funzioni di stato termodinamiche

- Entalpia, **H**: è una stima dell'energia totale di un sistema (J/mol)
- Entropia, **S**: è un indice del grado di disordine di un sistema (J/K mol)
- Energia libera, **G** (da J.W. Gibbs): è un indice della quantità di energia in grado di compiere lavoro posseduta da un sistema: **G = H - TS**

(dove T è la temperatura in kelvin (K))

Spontaneità di una reazione chimica

Quando ci si riferisce a un sistema di reazione, ci sono due tendenze da considerare:

- (i). Tendenza ad assumere un valore minimo dell'energia interna (coincidente con l'entalpia, H); ΔH_{sist} tende a essere negativo ($\Delta H_{\text{sist}} < 0$).
- (ii). Tendenza ad assumere lo stato di massimo disordine e cioè il massimo valore di entropia (S); ΔS_{sist} tende a essere positivo ($\Delta S_{\text{sist}} > 0$).

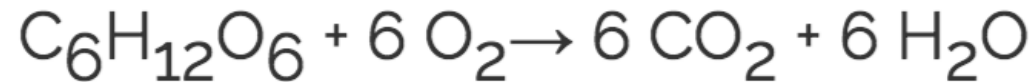
In generale, né il **fattore entalpico** (ΔH), né il **fattore entropico** (ΔS), presi da soli, sono sufficienti per determinare la **spontaneità** di una reazione chimica. Si dimostra che durante una qualsiasi trasformazione spontanea devono verificarsi una variazione di entropia e una variazione di entalpia tali che risulti dalla loro somma algebrica ($\Delta H_{\text{sist}} - T\Delta S_{\text{sist}}$) una diminuzione dell'**energia libera** (ossia $\Delta G < 0$).

Queste due tendenze, accoppiate con la temperatura del sistema, permettono di stabilire la direzione della spontaneità di una reazione chimica:

$$\Delta G_{\text{sist}} = \Delta H_{\text{sist}} - T\Delta S_{\text{sist}} < 0$$

Termodinamica

- È spontanea?



Per rispondere al criterio di spontaneità di una reazione dobbiamo conoscere il valore della variazione di energia libera di Gibbs (ΔG) che si accompagna ad essa.

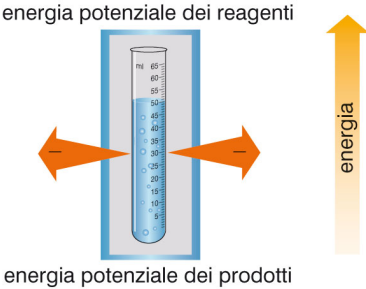
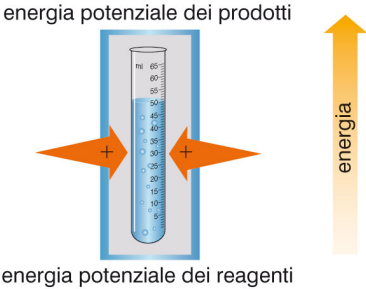
Reazioni esotermiche ed endotermiche

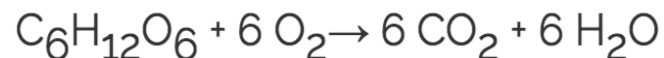
$$\Delta H = H_{\text{prodotti}} - H_{\text{reagenti}}$$

Considerando un sistema di reazione chiuso a pressione costante, si possono avere due casi:

1. $\Delta H < 0$, i prodotti hanno meno entalpia dei reagenti, vale a dire, hanno meno “energia interna” dei reagenti: la reazione è detta **esotermica** in quanto, durante il suo svolgimento, riversa il “surplus” di energia verso l’ambiente sotto forma di calore.

2. $\Delta H > 0$, i prodotti hanno più entalpia dei reagenti, vale a dire, hanno più “energia interna” dei reagenti: la reazione è detta **endotermica** in quanto, durante il suo svolgimento, assorbe la differenza di energia sotto forma di calore dall’ambiente.

Reazioni esotermiche	Reazioni endotermiche
Si formano molecole più stabili con legami più forti.	Si formano molecole meno stabili con legami più deboli.
L’energia potenziale del sistema diminuisce e si produce calore, che si trasferisce nell’ambiente.	L’energia potenziale del sistema aumenta a spese del calore assorbito dall’ambiente.
 <p>energia potenziale dei reagenti</p> <p>energia potenziale dei prodotti</p>	 <p>energia potenziale dei prodotti</p> <p>energia potenziale dei reagenti</p>



$$\Delta H = -2808 \text{ kJ/mol}$$

Produzione di ordine/disordine

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

Considerando un sistema di reazione chiuso a pressione costante, si possono avere due casi:

1. $\Delta S < 0$, i prodotti hanno meno entropia dei reagenti: ossia sono più ordinati dei reagenti, quindi la reazione avviene con un aumento dell'ordine del sistema (che equivale a dire, con una diminuzione del disordine del sistema).

2. $\Delta S > 0$, i prodotti hanno più entropia dei reagenti: ossia sono più disordinati dei reagenti, quindi la reazione avviene con un aumento del disordine del sistema.



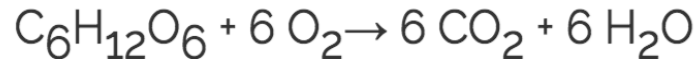
Reazioni esoergoniche ed endoergoniche

Durante una **reazione** a temperatura e pressione costanti si ha una variazione dell'**energia libera** espressa dalla relazione:

$$\Delta G_{sist} = \Delta H_{sist} - T\Delta S_{sist}$$

Si possono avere due casi:

1. $\Delta G_{sist} = \Delta H_{sist} - T\Delta S_{sist} > 0$: reazione non spontanea, o endoergonica
2. $\Delta G_{sist} = \Delta H_{sist} - T\Delta S_{sist} < 0$: reazione spontanea, o esoergonica



Nel nostro caso, a 25 °C (=298,15 K) abbiamo che:

$$\Delta H_{sist} = -2808 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta S_{sis} = 0,2 \text{ kJ/Kmol}; \text{ da cui } T\Delta S_{sis} = 298,15 \text{ K} \times 0,2 \text{ kJ/Kmol} = 60 \text{ kJ/mol}$$

quindi, $\Delta G_{sist} = -2808 \text{ kJ/mol} - 60 \text{ kJ/mol} = -2868 \text{ kJ/mol}$; ne segue che la reazione di combustione del glucosio è altamente spontanea.

Variazione dell'energia libera

$\Delta G < 0$	$\Delta G = 0$	$\Delta G > 0$
Processo spontaneo	Sistema all'equilibrio	Processo non spontaneo

Condizioni che determinano la spontaneità di una trasformazione

<i>Reazione spontanea</i>	<i>Variazione di entropia</i>	<i>Reazione spontanea</i>
Esotermica ($\Delta H < 0$)	Aumento ($\Delta S > 0$)	SI In ogni caso $\Delta G < 0$
Esotermica ($\Delta H < 0$)	diminuizione ($\Delta S < 0$)	SI Solo se $ T\Delta S < \Delta H $
Endotermica ($\Delta H > 0$)	Aumento ($\Delta S > 0$)	SI Solo se $ T\Delta S > \Delta H $
Endotermica ($\Delta H > 0$)	diminuizione ($\Delta S < 0$)	NO In ogni caso $\Delta G > 0$

Stato standard (bio)chimico

L'entalpia di reazione dipende dalla temperatura e dalla pressione, oltre che dalla **quantità** delle sostanze presenti nel sistema di reazione.

Allo scopo di paragonare le variazioni di entalpia di reazioni diverse, è necessario esprimere i valori di ΔH riferendoli a **uno stato di riferimento comune, detto standard**. Secondo una convenzione chimico-fisica, un **soluto** si trova nel suo **stato standard** quando la temperatura è di **25 °C (298.15 K)**, la **pressione è di 1 atm (≈ 100 kPa)** e quando la sua concentrazione è pari a **1 M**.

L'**entalpia standard di reazione** è la variazione di entalpia che accompagna la formazione dei prodotti in reagenti, ciascuno nel proprio stato standard.

$$\Delta H^\circ = \sum H^\circ_{\text{prodotti}} - \sum H^\circ_{\text{reagenti}}$$

In modo analogo, si definiscono l'entropia standard di reazione e l'energia libera standard di reazione:

$$\Delta S^\circ = \sum S^\circ_{\text{prodotti}} - \sum S^\circ_{\text{reagenti}}$$

$$\Delta G^\circ = \sum G^\circ_{\text{prodotti}} - \sum G^\circ_{\text{reagenti}}$$

Energia libera standard di reazione secondo la **convenzione biochimica (stato standard biochimico "°)**

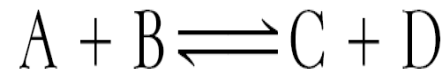
$$\Delta G^{\circ'} = \sum G^{\circ'}_{\text{prodotti}} - \sum G^{\circ'}_{\text{reagenti}}$$

- $[H^+] = 10^{-7}$ M, **pH = 7**

- $[H_2O] = 55.5$ M

È completa o incompleta?

Consider the reaction



The ΔG of this reaction is given by

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{[C][D]}{[A][B]} \quad (1)$$

Equilibrio Chimico

1. *A reaction can occur spontaneously only if ΔG is negative.* Such reactions are said to be exergonic.
2. A system is at equilibrium and no net change can take place if ΔG is zero.
3. A reaction cannot occur spontaneously if ΔG is positive. An input of free energy is required to drive such a reaction. These reactions are termed endergonic.

Equilibrio chimico

The relation between the standard free energy and the equilibrium constant of a reaction can be readily derived. This equation is important because it displays the energetic relation between products and reactants in terms of their concentrations. At equilibrium, $\Delta G = 0$. Equation 1 then becomes

$$0 = \Delta G^{\circ'} + RT \ln \frac{[C][D]}{[A][B]} \quad (2)$$

and so

$$\Delta G^{\circ'} = -RT \ln \frac{[C][D]}{[A][B]} \quad (3)$$

The equilibrium constant under standard conditions, K'_{eq} , is defined as

$$K'_{\text{eq}} = \frac{[\text{C}][\text{D}]}{[\text{A}][\text{B}]} \quad (4)$$

Substituting equation 4 into equation 3 gives

$$\Delta G^{\circ'} = -RT \ln K'_{\text{eq}} \quad (5)$$

$$\Delta G^{\circ'} = -2.303RT \log_{10} K'_{\text{eq}} \quad (6)$$

which can be rearranged to give

$$K'_{\text{eq}} = 10^{-\Delta G^{\circ'}/(2.303RT)} \quad (7)$$

Substituting $R = 1.987 \times 10^{-3} \text{ kcal mol}^{-1} \text{ deg}^{-1}$ and $T = 298 \text{ K}$ (corresponding to 25°C) gives

$$K'_{\text{eq}} = 10^{-\Delta G^{\circ'}/1.36} \quad (8)$$

$$K'_{\text{eq}} = 10^{-\Delta G^{\circ'}/1.36}$$

TABLE 8.4 Relation between $\Delta G^{\circ'}$ and K'_{eq} (at 25°C)

K'_{eq}	$\Delta G^{\circ'}$	
	kcal mol ⁻¹	kJ/mol ⁻¹
10 ⁻⁵	6.82	28.53
10 ⁻⁴	5.46	22.84
10 ⁻³	4.09	17.11
10 ⁻²	2.73	11.42
10 ⁻¹	1.36	5.69
1	0	0
10	-1.36	-5.69
10 ²	-2.73	-11.42
10 ³	-4.09	-17.11
10 ⁴	-5.46	-22.84
10 ⁵	-6.82	-28.53