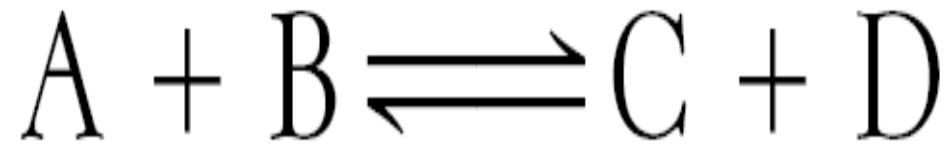


# Termodinamica Chimica

# REAZIONE CHIMICA



Stechiometria di reazione: equazione chimica: indica le specie implicate nella reazione e i rapporti con cui si combinano tra loro (I coefficienti stechiometrici sono introdotti per rispettare la conservazione della materia)

Termodinamica chimica: costante di equilibrio e variazione di energia libera di reazione: grado di conversione dei reagenti in prodotti, criterio di spontaneità di una reazione, raggiungimento del punto di equilibrio

Cinetica chimica: equazione cinetica: meccanismo di una reazione e velocità alla quale procede

# Entalpia standard di reazione

- I biochimici definiscono **standard** le condizioni corrispondenti ad una temperatura di 25 °C, una pressione di 1 atm e un pH di 7,0.

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  $\Delta H$  riferendoli a uno stato 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 ( $\approx 100$  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.

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

**ZANICHELLI**

# Entropia standard di reazione

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

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

**ZANICHELLI**

# STATO STANDARD BIOCHIMICO

## Energia libera standard di reazione

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

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

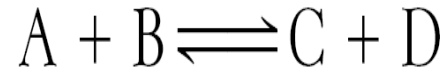
## Energia libera standard di reazione secondo la convenzione **biochimica**

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

- $[\text{H}^+] = 10^{-7} \text{ M}$ , pH = 7
- $[\text{H}_2\text{O}] = 55.5 \text{ M}$

# Termodinamica Chimica

Consider the reaction



The  $\Delta G$  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  $\Delta G$  is negative.* Such reactions are said to be exergonic.
2. A system is at equilibrium and no net change can take place if  $\Delta G$  is zero.
3. A reaction cannot occur spontaneously if  $\Delta G$  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,  $K'_{\text{eq}}$ , 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  $25^{\circ}\text{C}$ ) 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  $K'_{\text{eq}}$  (at 25°C)

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

## SAMPLE CALCULATION 1-2

The standard free energy change for the reaction  $A \rightarrow B$  is  $-15 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ . What is the equilibrium constant for the reaction?

Since  $\Delta G^\circ$  is known, Eq. 1-17 can be used to calculate  $K_{\text{eq}}$ . Assume the temperature is  $25^\circ\text{C}$  (298 K):

$$\begin{aligned} K_{\text{eq}} &= e^{-\Delta G^\circ/RT} \\ &= e^{-(-15,000 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1})/(8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})(298 \text{ K})} \\ &= e^{6.05} \\ &= 426 \end{aligned}$$

### SAMPLE CALCULATION 1-2

The standard free energy change for the reaction  $A \rightarrow B$  is  $-15 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ . What is the equilibrium constant for the reaction?

Since  $\Delta G^\circ$  is known, Eq. 1-17 can be used to calculate  $K_{\text{eq}}$ . Assume the temperature is  $25^\circ\text{C}$  (298 K):

$$\begin{aligned} K_{\text{eq}} &= e^{-\Delta G^\circ / RT} \\ &= e^{-(-15,000 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}) / (8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})(298 \text{ K})} \\ &= e^{6.05} \\ &= 426 \end{aligned}$$

### SAMPLE CALCULATION 1-3

Using the data provided in Sample Calculation 1-2, what is the actual free energy change for the reaction  $A \rightarrow B$  at  $37^\circ\text{C}$  when  $[A] = 10 \text{ mM}$  and  $[B] = 0.1 \text{ mM}$ ?

Use Equation 1-15.

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{[B]}{[A]}$$

$$\begin{aligned} \Delta G &= -15,000 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} + (8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})(37 + 273 \text{ K}) \ln(0.1/10) \\ &= -15,000 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} - 11,900 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= -26,900 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

# Capitolo 1

## Termodinamica

### Punto di verifica 1.3:

- Qual è la variazione di energia libera di una reazione all'equilibrio?
- Scrivete l'equazione che mostra la relazione tra  $\Delta G^\circ$  e  $K_{eq}$ .
- Scrivete l'equazione che mostra la relazione tra  $\Delta G$ ,  $\Delta G^\circ$  e le concentrazioni dei reagenti e dei prodotti.

# Tabella finale riassuntiva



## Box 1-2 Perspectives in Biochemistry

### Biochemical Conventions

Modern biochemistry generally uses Système International (SI) units, including meters (m), kilograms (kg), and seconds (s) and their derived units, for various thermodynamic and other measurements. The following lists the commonly used biochemical units, some useful biochemical constants, and a few conversion factors.

#### Units

Energy, heat, work	joule (J)	$\text{kg} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-2}$ or $\text{C} \cdot \text{V}$
Electric potential	volt (V)	$\text{J} \cdot \text{C}^{-1}$

#### Prefixes for units

mega (M)	$10^6$	nano (n)	$10^{-9}$
kilo (k)	$10^3$	pico (p)	$10^{-12}$
milli (m)	$10^{-3}$	femto (f)	$10^{-15}$
micro ( $\mu$ )	$10^{-6}$	atto (a)	$10^{-18}$

#### Conversions

angstrom ( $\text{\AA}$ )	$10^{-10}$ m
calorie (cal)	4.184 J
kelvin (K)	degrees Celsius ( $^{\circ}\text{C}$ ) + 273.15

#### Constants

Avogadro's number ( $N$ )	$6.0221 \times 10^{23}$ molecules $\cdot \text{mol}^{-1}$
Coulomb (C)	$6.241 \times 10^{18}$ electron charges
Faraday ( $\mathcal{F}$ )	96,485 C $\cdot \text{mol}^{-1}$ or 96,485 J $\cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
Gas constant ( $R$ )	8.3145 J $\cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
Boltzmann constant ( $k_B$ )	$1.3807 \times 10^{-23}$ J $\cdot \text{K}^{-1}$ ( $R/N$ )
Planck's constant ( $h$ )	$6.6261 \times 10^{-34}$ J $\cdot \text{s}$

Throughout this text, molecular masses of particles are expressed in units of **daltons (D)**, which are defined as 1/12th the mass of a  $^{12}\text{C}$  atom (1000 D = 1 **kilodalton, kD**). Biochemists also use **molecular weight**, a dimensionless quantity defined as the ratio of the particle mass to 1/12th the mass of a  $^{12}\text{C}$  atom, which is symbolized  **$M_r$**  (for relative molecular mass).