CAPITOLO 9. (9.1-9.4) *L'equilibrio chimico*

- *L'equilibrio chimico nei sistemi gassosi.*
- *Gli equilibri Eterogenei*
- *Le reazioni in soluzione*
- *L'influenza della temperatura, della pressione e dei catalizzatori sulla costante di equilibrio*
- *L'energia di Gibbs molare standard biologico di reazione ($\Delta_r G^{\circ\prime}$)*
- *Reazioni acido basiche*
- *Equilibri multipli*
- *L'idrolisi dell'ATP*
- *Reazione accoppiate*

Spontaneità dei processi e equilibrio: sistemi a composizione variabile e μ

$$\boxed{dG = VdP - SdT + \sum \mu_i dn_i}$$

a P e T costante un processo è spontaneo SE:

$$dG_{P,T} = \sum \mu_i dn_i \leq 0$$

Questa equazione costituisce un criterio di spontaneità

E' utilizzata per studiare

Le transizioni di fase
gli equilibri chimici
le proprietà colligative
Il trasporto di ioni attraverso le membrane
……..

Equilibrio chimico T, P costanti

$$A \rightleftharpoons B$$

a P, T costanti,

il processo spontaneo è per: $dG_{P,T} = \mu_A\, dn_A + \mu_B\, dn_B < 0$

all'equilibrio a T e P costante $dG_{P,T} = \mu_A dn_A + \mu_B dn_B = 0$

Come esprimere dn_i?

Reazione di equilibrio in fase gassosa

$$A(g) \rightleftarrows B(g)$$

$$\mu_{A(g,mix)} = \mu^*_{A(g)} + RT \ln y_A \qquad \mu_{B(g,mix)} = \mu^*_{B(g)} + RT \ln y_B$$

$$G = n_A \mu_{A(g,mix)} + n_B \mu_{B(g,mix)}$$

$$n_i = n y_i \quad \Downarrow$$

$$G = n(y_A \mu_{A(g,mix)} + y_B \mu_{B(g,mix)})$$

$$G = n[y_A(\mu^*_{A(g)} + RT \ln y_A) + y_B(\mu^*_{B(g)} + RT \ln y_B)]$$

$$G = n[y_A \mu^*_{A(g)} + y_B \mu^*_{B(g)} + y_A RT \ln y_A + y_B RT \ln y_B]$$

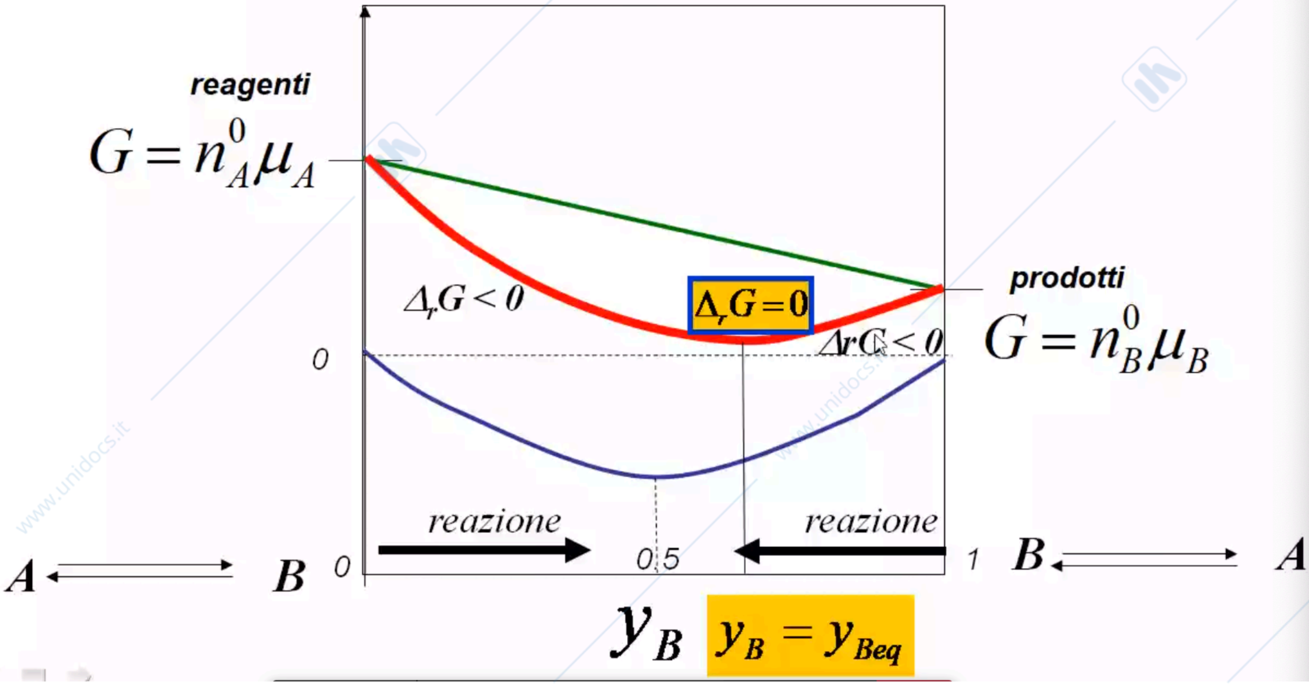
$$G = n(y_A \mu^*_{A(g)} + y_B \mu^*_{B(g)}) + nRT(y_A \ln y_A + y_B \ln y_B)$$

$$G = n(y_A \mu^*_{A(g)} + y_B \mu^*_{B(g)}) + RT(n_A \ln y_A + n_B \ln y_B)$$

Equilibrio chimico T, P costanti

$$A(g) \rightleftharpoons B(g)$$

$$G = \boxed{n(y_A\mu^*_{A(g)} + y_B\mu^*_{B(g)})} + \boxed{nRT(y_A \ln y_A + y_B \ln y_B)}$$



Equilibrio chimico T, P costanti

$$A + 2B \rightleftharpoons 2C + 3D$$

coef stechiometrici	$\nu_A = -1$	$\nu_B = -2$	$\nu_C = +2$	$\nu_D = +3$
moli iniziali	$n_A = n_A^0$	$n_B = n_B^0$	$n_C = n_C^0$	$n_D = n_D^0$
variazione In alternativa si indica x con ξ	$-x$	$-2x$	$+2x$	$+3x$
moli ad un certo grado di reazione	$\boxed{n_A = n_A^0 - x}$	$\boxed{n_B = n_B^0 - 2x}$	$\boxed{n_C = n_C^0 + 2x}$	$\boxed{n_D = n_D^0 + 3x}$
moli all'eq.	$n_A = n_A^0 - x_{eq}$	$n_B = n_B^0 - 2x_{eq}$	$n_C = n_C^0 + 2x_{eq}$	$n_D = n_D^0 + 3x_{eq}$

In generale $n_i = n_i^0 + \nu_i x \qquad dn_i = \nu_i dx$

$$dG_{P,T} = \sum \mu_i dn_i = dx \sum \nu_i \mu_i \le 0 \Rightarrow dG_{P,T} = dx \sum \nu_i \mu_i$$

Equilibrio chimico T, P costanti

$$dG_{P,T} = dx \sum \nu_i \mu_i \le 0$$

L'energia libera di reazione è la derivata di G rispetto al grado di avanzamento di reazione x (o ξ)

$$\Delta_r G = \frac{dG_{P,T}}{dx} = \sum_i \nu_i \mu_i$$

all'equilibrio:

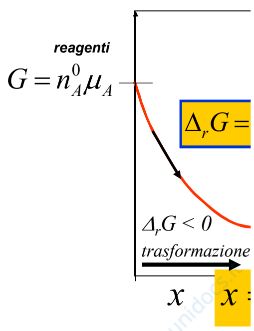
$$\frac{dG_{P,T}}{dx} = \Delta G_r = 0$$

$$\boxed{\Delta G_r = \sum \nu_i \mu_i = 0}$$

Equilibrio chimico T, P costanti

$$A \rightleftharpoons B$$

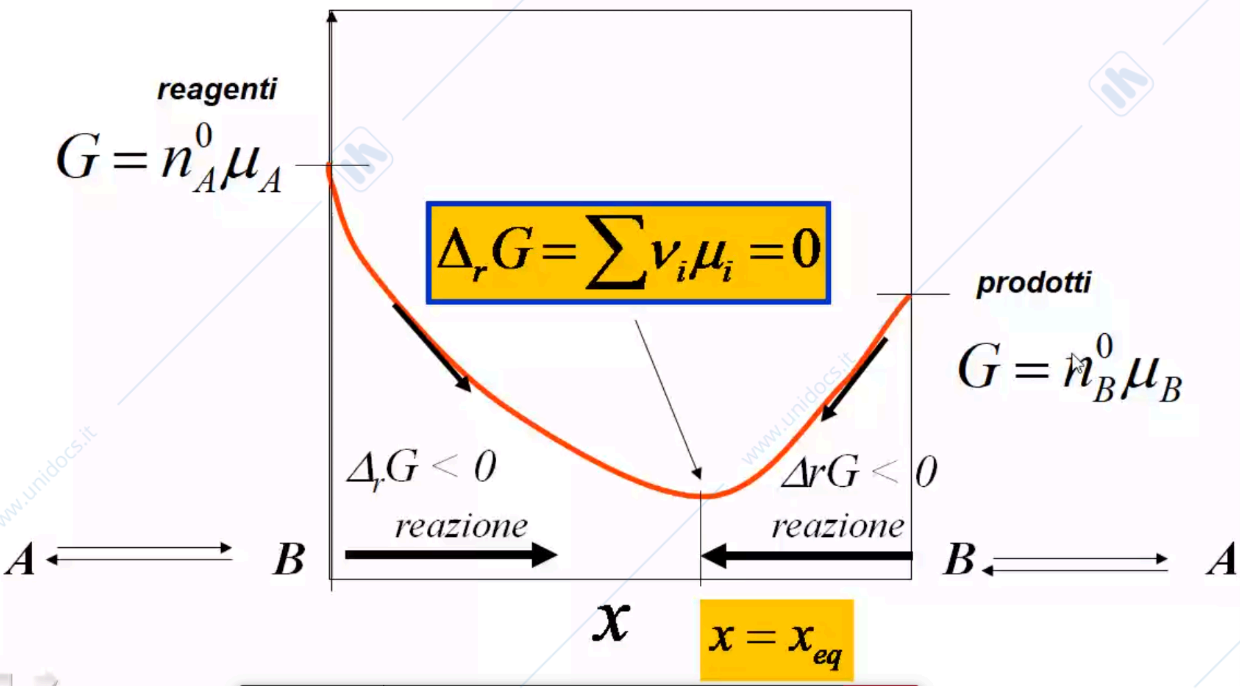
$$G = n_A \mu_A + n_B \mu_B$$



Equilibrio chimico T, P costanti

$$A \rightleftarrows B$$

$$G = n_A\mu_A + n_B\mu_B$$



Reazione di equilibrio in fase gassosa

Esempio $Cl_{2(g)} \rightleftarrows 2Cl_{(g)}$

$\mu_{Cl_2(g,mix)} = \mu°_{Cl_2(g)} + RT \ln p_{Cl_2}$ $\mu_{Cl(g,mix)} = \mu°_{Cl(g)} + RT \ln p_{Cl}$

$$\boxed{\Delta G_r = \sum \nu_i \mu_i}$$

$$\Delta G_r = 2\mu_{Cl(g,mix)} - \mu_{Cl_2(g,mix)} = 2\mu°_{Cl(g)} + 2RT\ln p_{Cl} - (\mu°_{Cl_2(g)} + RT\ln p_{Cl_2}) =$$

$$= 2\mu°_{Cl(g)} - \mu°_{Cl_2(g)} + 2RT\ln p_{Cl} - RT\ln p_{Cl_2} = 2\mu°_{Cl(g)} - \mu°_{Cl_2(g)} + RT\ln \frac{p_{Cl}^2}{p_{Cl_2}}$$

$$\Delta G_r = \Delta G° + RT \ln Q_p$$

all' equilibrio: $\Delta G_r = 0$ $\Delta G° = -RT \ln Kp$

Reazione di equilibrio in fase eterogenea

Esempio $CaCO_{3(s)} \rightleftarrows CaO_{(s)} + CO_{2(g)}$

$\mu_{CaCO_3(s)} \cong \mu°_{CaCO_3(s)}$ $\mu_{CaO(s)} \cong \mu°_{CaO(s)}$

$\mu_{CO_2(g)} = \mu°_{CO_2(g)} + RT \ln p_{CO_2}$

$$\boxed{\Delta G_r = \sum \nu_i \mu_i}$$

$$\Delta G_r = \mu_{CaO} + \mu_{CO_2(g)} - \mu_{CaCO_3} = \mu°_{CO_2(g)} + RT \ln p_{CO_2} + \mu°_{CaO} - \mu°_{CaCO_3} =$$

$$(\mu°_{CO_2(g)} + \mu°_{CaO} - \mu°_{CaCO_3}) + RT \ln p_{CO_2}$$

$$\Delta G_r = \Delta G° + RT \ln Q_p$$

all' equilibrio: $\Delta G_r = 0$ $\Delta G° = -RT \ln Kp$

Equilibrio chimico e ΔG: relazioni generali

$$\Delta G_r = \sum \nu_i \mu_i = \Delta G^{\Theta} + RT \ln Q$$

$$\Delta G^{\Theta} = \sum_{prodotti} \nu_i \mu_i^{\Theta} - \sum_{reagenti} \nu_i \mu_i^{\Theta} \qquad Q = \frac{\Pi prodotti}{\Pi reagenti}$$

All' equilibrio: $\Delta G_r = 0$

$$\Delta G^{\Theta} = -RT \ln K$$

Equilibrio chimico, ΔG e principio di Le Chatelier

Un sistema all'equilibrio, reagisce in senso contrario alle variazioni che agiscono su di esso dall'esterno (Henry Louis Le Chatelier, Francia, 1850-1936).

$$A + 2B \rightleftarrows 2C + 3D$$

$$\Delta G_r = \Delta G^{\ominus} + RT \ln Q \qquad \Delta G^{\ominus} = -RT \ln K$$

$$\Delta G_r = -RT \ln K + RT \ln Q$$

$$\Delta G_r = RT \ln \frac{Q}{K}$$

$Q < K$ $\quad \Delta_r G < 0$ **Reazione procede verso destra**

$Q > K$ $\quad \Delta_r G > 0$ **Reazione procede verso sinistra**

Energia libera di Gibbs e reazioni chimiche

$$dG_{P,T} = dH - TdS$$

$$\Delta_r G_{P,T} = \Delta_r H - T\Delta_r S$$

$\Delta G_r = \Delta G^{\ominus} + RT \ln Q$

$\Delta G_r < 0$ *processo spontaneo: esoergonico*

$\Delta G_r > 0$ *processo non spontaneo: endoergonico*

$\Delta_r H < 0$ $\quad \Delta_r S > 0$	Spontaneo
$\Delta_r H < 0$ $\quad \Delta_r S < 0$	Spontaneo a T relativamente basse
$\Delta_r H > 0$ $\quad \Delta_r S < 0$	Non spontaneo
$\Delta_r H > 0$ $\quad \Delta_r S > 0$	Spontaneo a T relativamente alte

Il valore di $\Delta G°$ dà indicazioni sulla spontaneità intrinseca della reazione

Equazione di van't Hoff (1)

Equazione di Gibbs-Helmholtz:

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

$$\Delta G^{\ominus} = -RT \ln K$$

$$\frac{1}{R}\left(\frac{\partial(\Delta G°/T)}{\partial T}\right)_P = -\left(\frac{\partial \ln K}{\partial T}\right)_P = -\left(\frac{\Delta H°}{RT^2}\right)$$

$$\boxed{\left(\frac{\partial \ln K}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\Delta H°}{RT^2}\right)}$$

Equazione di van't Hoff (1)

Principio di Le Chatelier :

$A + B \rightleftarrows P + Q$

reazioni esotermiche:
T alta favorisce i reagenti

$Q + A + B \rightleftarrows P$

reazioni endotermiche:
T alta favorisce i prodotti

$\Delta H° < 0$

$per\ T \uparrow\ K \downarrow$

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

$\Delta H° > 0$

$per\ T \uparrow\ K \uparrow$

Equazione di van't Hoff (2)

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

Equazione di van't Hoff

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\Delta H°}{RT^2}\right) \xrightarrow{\Delta H° \text{ costante}} \int_{K_0}^{K} d(\ln K) = \frac{\Delta H°}{R}\int_{T0}^{T}\frac{dT}{T^2}$$

$$\ln \frac{K}{K_0} = \frac{\Delta H°}{R}\left(\frac{T - T_0}{TT_0}\right)$$

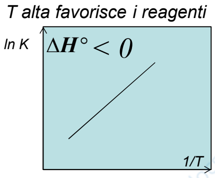
Equazione di van't Hoff (2)

$$\Delta G° = -RT \ln K$$

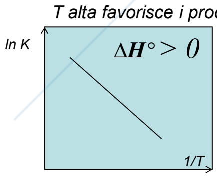
$$\xrightarrow{\Delta H° \text{ costante}} \Delta H° - T\Delta S° = -RT \ln K$$

$$-RT \ln K = -\frac{\Delta H°}{RT} + \frac{\Delta S°}{R}$$

reazioni esotermiche:
T alta favorisce i reagenti



reazioni endotermiche:
T alta favorisce i prodotti



Equazione di van't Hoff (2)

$$\Delta G° = -RT \ln K$$

$$\Delta H° - T\Delta S° = -RT \ln K$$

Se $\Delta H°$ = costante

$$\star \quad \ln K = -\frac{\Delta H°}{RT} + \frac{\Delta S°}{R}$$

$$\ln K_0 = -\frac{\Delta H°}{RT_0} + \frac{\Delta S°}{R}$$

$$\ln K - \ln K_0 = -\frac{\Delta H°}{RT} - \left(-\frac{\Delta H°}{RT_0}\right) \Rightarrow \boxed{\ln \frac{K}{K_0} = \frac{\Delta H°}{R}\left(\frac{T - T_0}{TT_0}\right)}$$

$$-\frac{\Delta H^\circ}{RT} - \left(-\frac{\Delta H^\circ}{RT_0}\right) = \frac{\Delta H^\circ}{RT_0} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} = \frac{\Delta H^\circ}{R}\left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T}\right) = \frac{\Delta H^\circ}{R}\left(\frac{T-T_0}{T_0 T}\right)$$

Equazione di Kirchhoff

T $\quad$ T_0

$\Delta H(T_0)$ $\quad$ $\Delta H(T) = ?$

$$\Delta H(T) = \Delta H(T_0) + \Delta C_p \Delta T$$

$$\Delta C_p = \sum_P \underbrace{\nu_P}_{\text{coef. stechiometrico}} C_{p_P} - \sum_R \nu_R C_{p_R}$$

se le capacità termiche sono indipendenti dalla temperatura è corretta.

$$\Delta S_i = \int \frac{\delta q_R}{T} = \int_{T_0}^{T} \frac{C_p dT}{T} = C_p \ln\frac{T}{T_0}$$

QUESTO PER IL RISCALDAMENTO DI UNA SOSTANZA I-ESIMA

di una sostanza i-esima che viene portata da una temperatura T_0 a T a $P = \text{cost.}$

$$A \rightleftarrows B$$

$\Delta S_A = C_{p_A} \ln\frac{T}{T_0}$ $\qquad$ $\Delta S_B = C_{p_B} \ln\frac{T}{T_0}$

```tikzcd
A \arrow[r, shift left, "\Delta_r S(T_0)"] & B \arrow[l, shift left] \arrow[d] & T_0 \\
A \arrow[u] \arrow[r, shift left] & B \arrow[l, shift left, "\Delta_r S(T)"] & T
```

avendo invertito gli estremi di integrazione nel ln avrò $c_p \ln\frac{T_0}{T}$ per A e invece per B rimane uguale $\Rightarrow c_p \ln\frac{T}{T_0}$

ponendo il segno meno posso invertire i valori del ln $\Rightarrow$ ho $\frac{T}{T_0}$

$\Delta S_A = C_{p_A} \ln\frac{T_0}{T}$

$$\Delta S(T) = \Delta S(T_0) + \Delta S_A + \Delta S_B$$

$\Delta S_B = C_{p_B} \ln\frac{T}{T_0}$

$$\Delta S(T) = \Delta S(T_0) - C_{p_A} \ln\frac{T}{T_0} + C_{p_B} \ln\frac{T}{T_0}$$

$$= \Delta S(T_0) + (C_{p_B} - C_{p_A}) \ln\frac{T}{T_0}$$

$$= \Delta S(T_0) + \cancel{\Delta C_p \ln\frac{T}{T_0}} \qquad \Delta C_p = C_{p_B} - C_{p_A} = 0$$

Potenziale chimico biologico standard

$$\mu = \mu^{\ominus} + RT \ln c / c_0$$

Potenziale standard riferito alle concentrazioni P=1 bar, T, $c=c_0$=1M

solo per H^+:

$$\mu = \mu^{\oplus} + RT \ln c / c_0$$

Potenziale standard riferito alle concentrazioni P=1 bar, T, $c=c_0=10^{-7}$M

$$\mu^{\oplus}_{H^+} = \mu^{\ominus}_{H^+} + RT\, ln \frac{10^{-7} M}{1M} \Rightarrow \mu^{\oplus}_{H^+} = \mu^{\ominus}_{H^+} - 7RT\, ln 10$$

–0.134 kJ ×T

Reazione di equilibrio in fase omogenea. ΔG standard biologico

$$A \rightleftarrows C + \delta H^+$$

$$\mu_A = \mu_A^{\ominus} + RT \ln c_A$$

$$\mu^{\oplus}_{H+} = \mu^{\ominus}_{H+} - 7RT \ln 10$$

potenziale st. biologico di H^+

$$\mu_C = \mu_C^{\ominus} + RT \ln c_C$$

$$\Delta G_r = \mu_C + \delta\mu_{H+} - \mu_A =$$

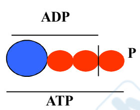
$$= \mu_C^{\ominus} + RT \ln c_C + \delta\mu^{\ominus}_{H+} + \delta RT \ln c_{H+} - \left(\mu_A^{\ominus} + RT \ln c_A\right) =$$

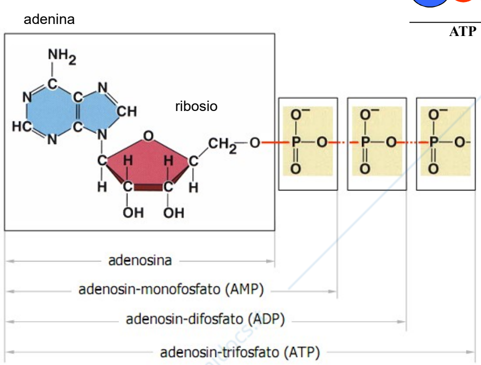
$$= \left(\mu_C^{\ominus} + \delta\mu^{\ominus}_{H+} - \mu_A^{\ominus} - \mu_B^{\ominus}\right) + RT \ln \frac{c^{\delta}_{H+} c_C}{c_A} =$$

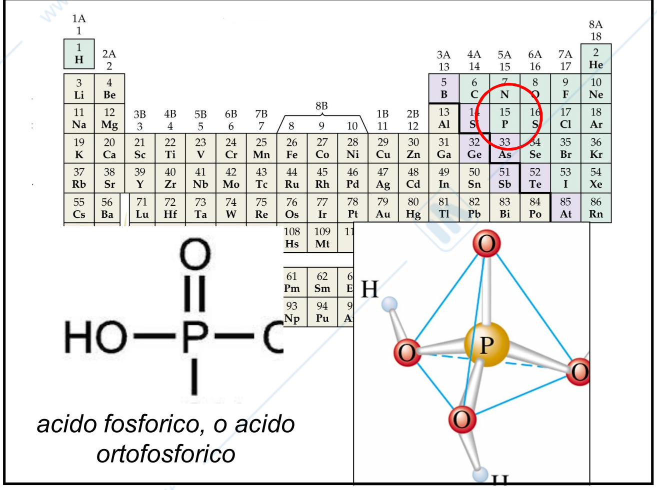
Il ΔGr (a T costante) non varia!!

$$\left.\begin{array}{l} \Delta G_r = \Delta G^{\oplus} + RT\, ln\, Q + 7\delta RT \ln 10 \\ \Delta G_r = \Delta G^{\ominus} + RT\, ln\, Q \end{array}\right\} \Delta G^{\oplus} = \Delta G^{\ominus} - 7\delta RT\, ln 10$$

ATP

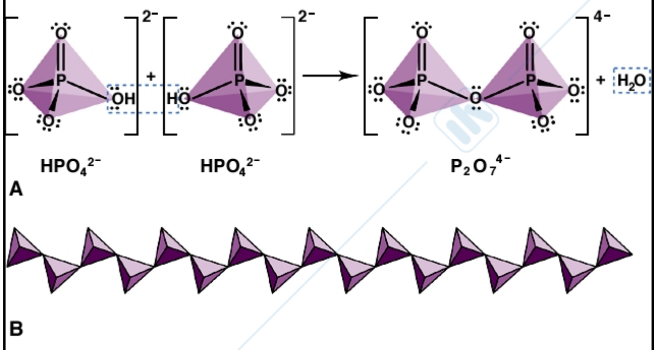






acido fosforico, o acido ortofosforico

Ione difosfato e polifosfati



$$ATP^{4-} + H2O \rightleftharpoons ADP^{3-} + HPO4^{2-} + H^{+}$$

$$ATP + H2O \rightleftharpoons ADP + P + H^{+}$$

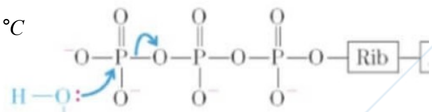
- I valori delle grandezze standard biologico per l'idrolisi dell'ATP sono

$$\Delta_r G^{\oplus} = -30 \text{ kJ mol}^{-1}$$
$$\Delta_r H^{\oplus} = -20 \text{ kJ mol}^{-1}$$
$$\Delta_r S^{\oplus} = +34 \text{ J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$$

- La reazione è esergonica ed esotermica, e sensibile alla temperatura (entropia standard grande).

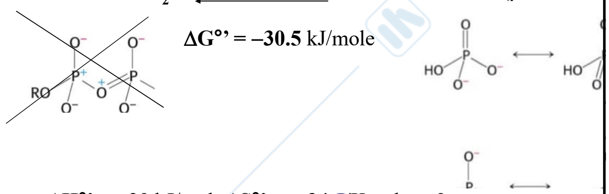
Idrolisi ATP

a pH 7 e 37 °C



$ATP^{4-} + H_2O \rightleftharpoons ADP^{3-} + H^+ + HPO_4^{2-}$

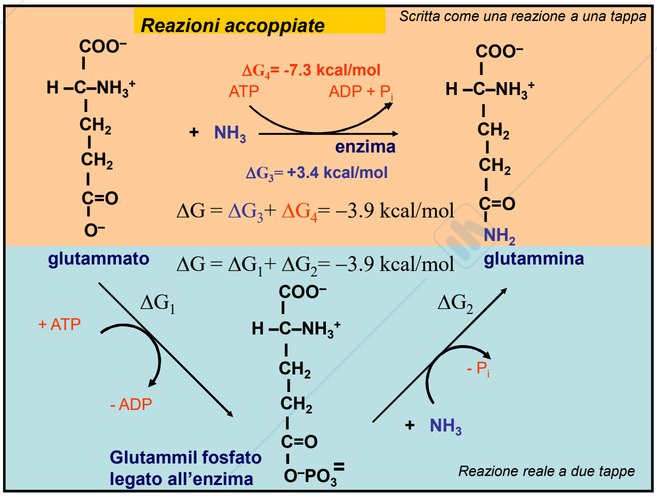
$\Delta G°' = -30.5$ kJ/mole



$\Delta H°' = -20$ kJ/mol; $\Delta S°' = +34$ J/Kmol >> 0

Il segno di $\Delta H°'$ è dovuto principalmente a repulsione elettrostatica e stabilizzazione per risonanza dello ione fosfato prodotto

Reazioni accoppiate



Equilibri multipli

$$A\ (A_0=1M) \underset{}{\overset{\Delta G_1=-RT\ln K_1}{\rightleftharpoons}} I \overset{\Delta G_2=-RT\ln K_2}{\rightleftharpoons} P$$

$$\Delta G_2 + \Delta G_1 = 0$$

$$\Delta G = \Delta G_1 + \Delta G_2 = 0 \quad K=1$$

$$\Delta G = -RT\ln K_1 K_2 \quad K = K_1 K_2 = 1$$

$\Delta G_1 = +10$kJ/mol
$\Delta G_2 = -10$kJ/mol

Quanto I all'equilibrio?

$\Delta G_1 = -10$kJ/mol
$\Delta G_2 = +10$kJ/mol