



Scuola di Ingegneria Industriale e dell'Informazione
Insegnamento di Chimica Generale
083424 - CCS CHI e MAT



POLITECNICO DI MILANO



Termodinamica: Funzioni Entropia (S) Energia libera (G) - Equilibri chimici (cap. 18-15)

Prof. Attilio Citterio

Dipartimento CMIC "Giulio Natta"

<http://iscamap.chem.polimi.it/citterio/it/education/general-chemistry-lessons/>



- Entropia e Spontaneità delle Reazioni
- Descrizione di una reazione: velocità e equilibrio - concetto di controllo termodinamico o cinetico.
- A cosa è dovuta la variazione di energia-libera di una reazione? ΔG° , ΔH° , ΔS° .
- Equilibri chimici - costante di equilibrio e bilanci di massa ed energia.
- Equilibri acido-base; K_a ed equazione di H.-Hasselbach.
- Equilibri eterogenei e K_{ps}
- Equilibri multipli ed equilibri di scambio di leganti



Processi Spontanei

Trasformazioni spontanee - non è necessaria alcuna azione dall'esterno del sistema.

Non necessariamente sono veloci (la cinetica può essere importante)

In trasformazioni spontanee, l'energia e la materia diventano più «disordinate» (maggiore numero di gradi di libertà).

Sistema

Esempi

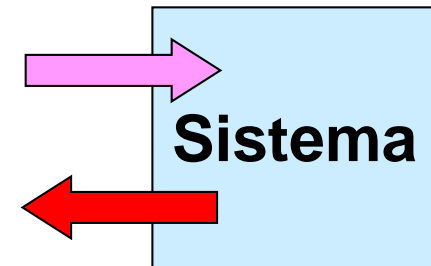
1. Fusione del ghiaccio a temperature ambiente
2. Dissoluzione dello zucchero nel caffè caldo
3. Contrazione di un elastico teso
4. $\text{Na}(s) + \text{H}_2\text{O}(l) \rightarrow \text{Na}^+(aq) + \text{OH}^-(aq) + \text{H}_2(g)$





Processi non Spontanei

Trasformazioni non spontanee - non avvengono se non si opera con qualche azione dall'esterno



Esempi

1. $2 \text{Fe}(l) + \text{Al}_2\text{O}_3(s) \rightarrow 2 \text{Al}(s) + \text{Fe}_2\text{O}_3(s)$
2. Ebollizione dell'acqua a 1 atm, 50 °C
3. $\text{H}_2\text{O}(l) \rightarrow \text{H}_2(g) + \frac{1}{2} \text{O}_2(g)$ a 25 °C
4. Estensione spontanea di un elastico a riposo

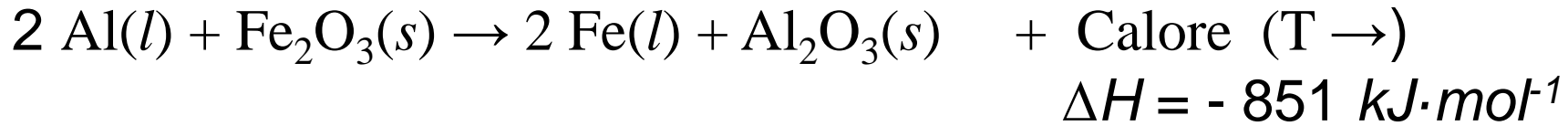
Cosa si Può Dire sulle Reazione Inverse?

1. Il ghiaccio si forma a temperatura ambiente?
2. Lo zucchero precipita da una soluzione di caffè?
3. $\text{Na}^+(aq) + \text{OH}^-(aq) + \text{H}_2(g) \rightarrow \text{Na}(s) + \text{H}_2\text{O}(l)$?

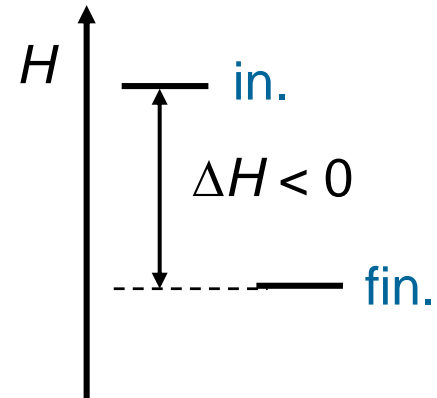
In generale:

Se un processo è spontaneo, l'inverso è non-spontaneo

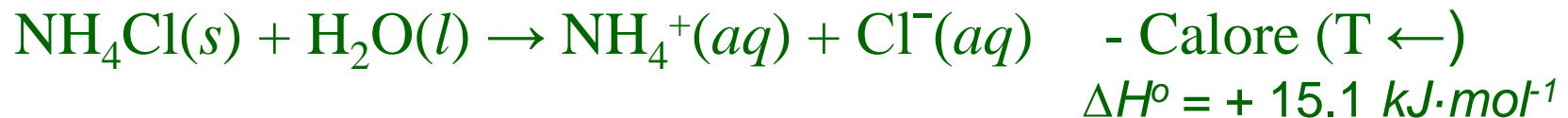
I processi non-spontanei sono possibili, ma solo se si opera sul sistema!!



energia superiore \rightarrow energia inferiore + ΔH



ma



Eppure spontanee !!!



Trasformazioni spontanee = calore rilasciato?

NON SEMPRE!

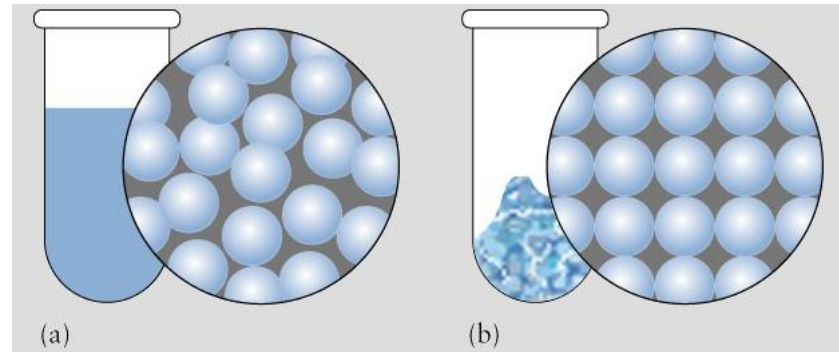
Trasformazioni spontanee = energia rilasciata?

SEMPRE!



Entropia e Disordine

- L'entropia è una misura del grado di dispersione (disordine?) del sistema
- L'energia interna è una misura della quantità di energia del sistema
- L'entropia è una misura di come l'energia è immagazzinata (si ripartisce nei microstati).
- L'Entropia tende a crescere (rottura della vetreria, uso della biblioteca, pulizia di una camera, ecc.)

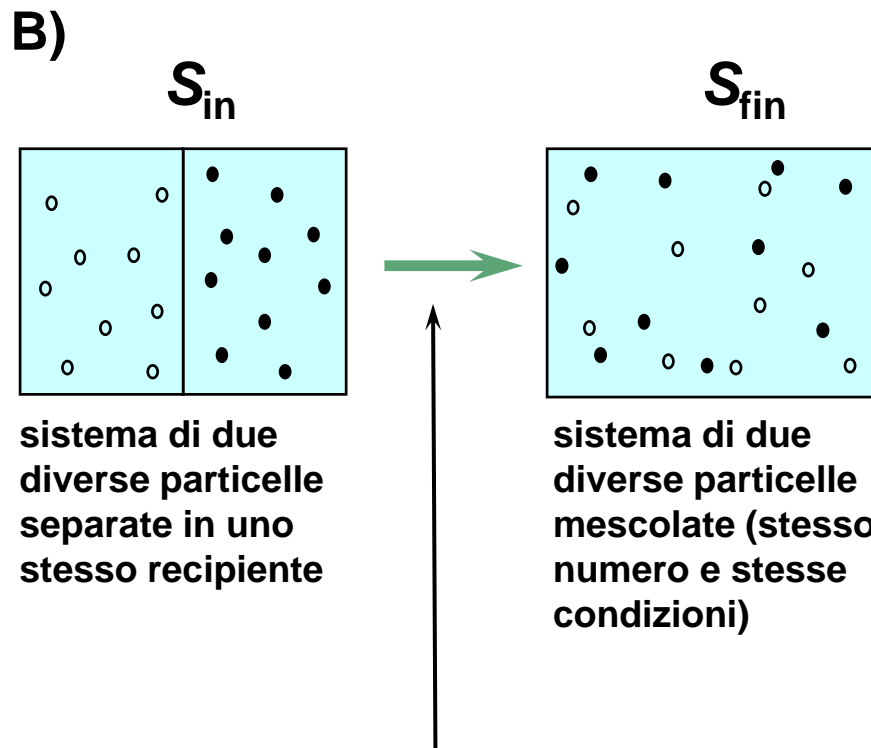
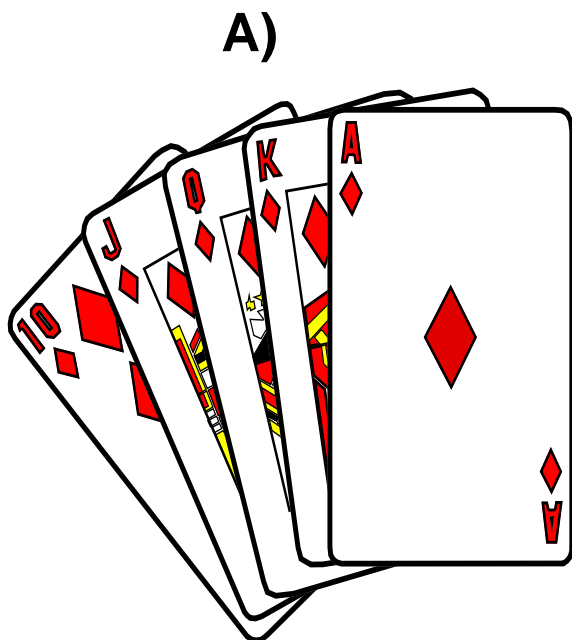


L'energia dell'universo è costante
(1^a legge della termodinamica)

L'entropia dell'universo è in aumento
(2^a legge della termodinamica)



Una Bassa Entropia è Meno Probabile

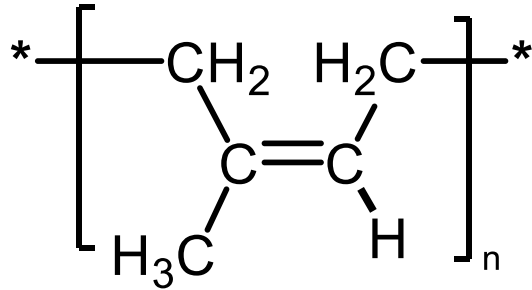


$$(S_{fin} - S_{in})$$

Trasformazione spontanea
(sistemi più probabili sono quelli più disordinati o meglio con il più alto numero di configurazioni).



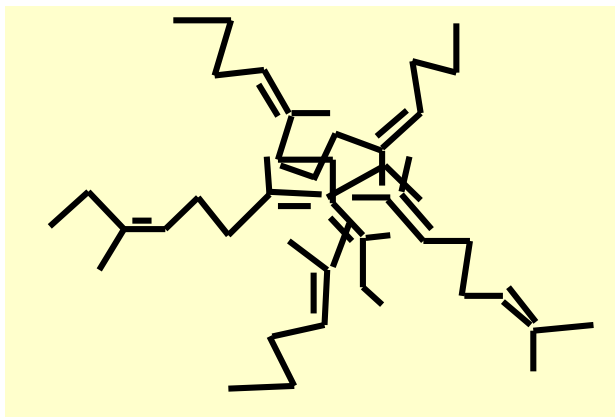
Tensione nella Gomma



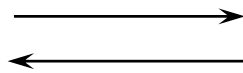
**Poliisoprene
polimero naturale**



gomma in stato di riposo



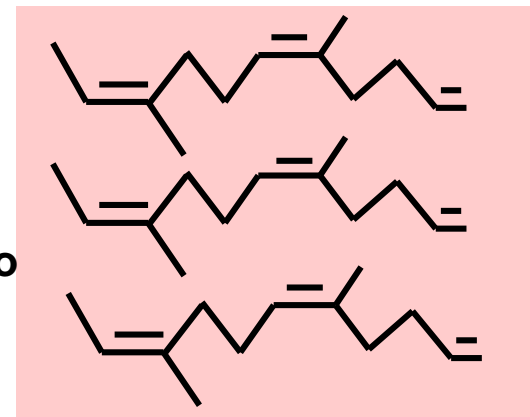
forza esterna



ritorno spontaneo

$$(S_{\text{fin.}} > S_{\text{in.}})$$

gomma stirata



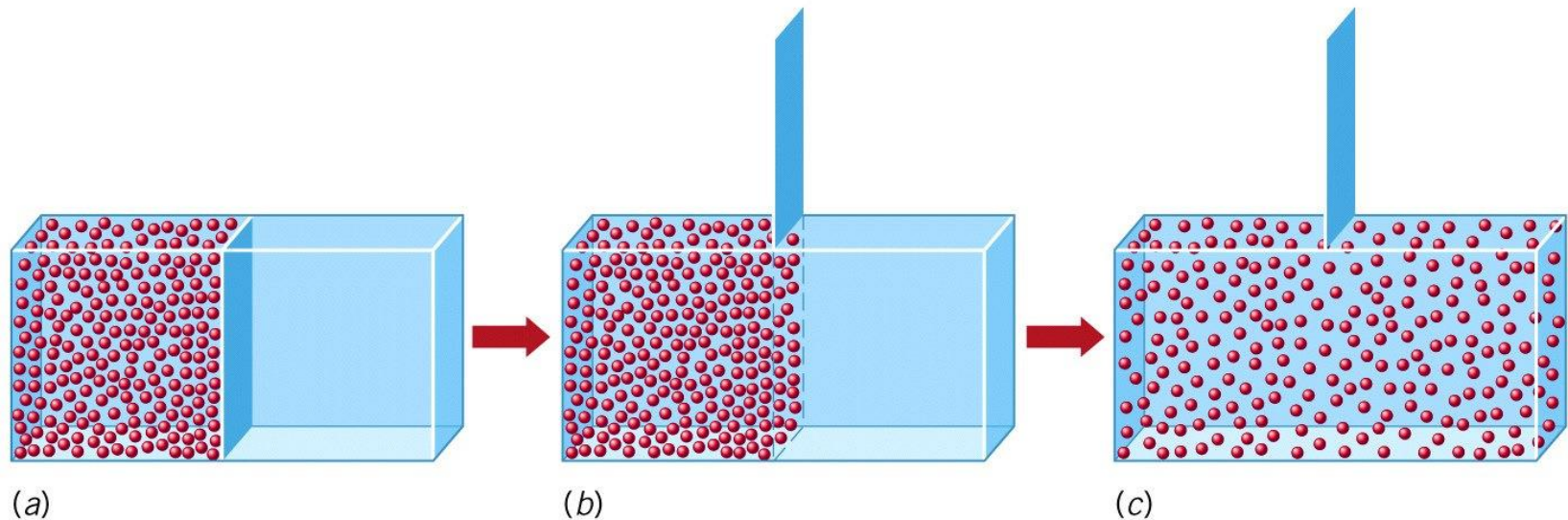


Aumento dell'Entropia

- Si può aumentare l'entropia di una sostanza in due modi:
 - **Per riscaldamento** – provoca un movimento più accentuato delle molecole, aumentando il disordine configurazionale o interno,
 - **Variando il volume del sistema** – fornisce più spazio in cui si possono disperdere le molecole.



Effetto del Volume sull'Entropia



Copyright © 2012 John Wiley & Sons, Inc. All rights reserved.

- Per i gas, l'Entropia come il Volume
 - A. Gas separati da uno scomparto vuoto da un setto
 - B. Si rimuove il setto
 - C. Il gas si espande per raggiungere la distribuzione più probabile delle particelle
 - Più casuale, maggiore probabilità, S più positiva



Entropia e Probabilità (Boltzmann)

$$S = k \ln W$$

$$k = \text{costante di Boltzmann} \\ = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

W = numero di modi che lo stato del sistema può acquisire

Allo zero assoluto (-273.15 °C): il movimento molecolare (quasi) si ferma! Per cui, $S = 0$ a $T = 0 \text{ K}$
(III^a Legge della Termodinamica)



L'Entropia è una Funzione di Stato

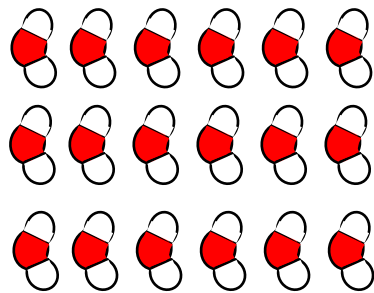
$$\Delta S = S_{\text{finale}} - S_{\text{iniziale}}$$

la via percorsa è irrilevante
la velocità della trasformazione è irrilevante

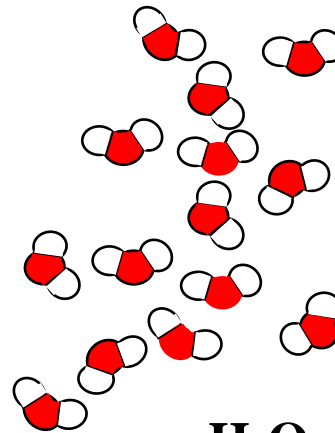
$\Delta S > 0$ per:

- Fusione ($s \rightarrow l$)
- Evaporazione ($l \rightarrow g$)
- formazione di una **soluzione**
- reazione che produce un **aumento nel numero di moli**
- **riscaldamento** di una sostanza

Trasformazione $\text{H}_2\text{O}_{(s)} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_{(l)}$



Ordinato,
bassa W
bassa S



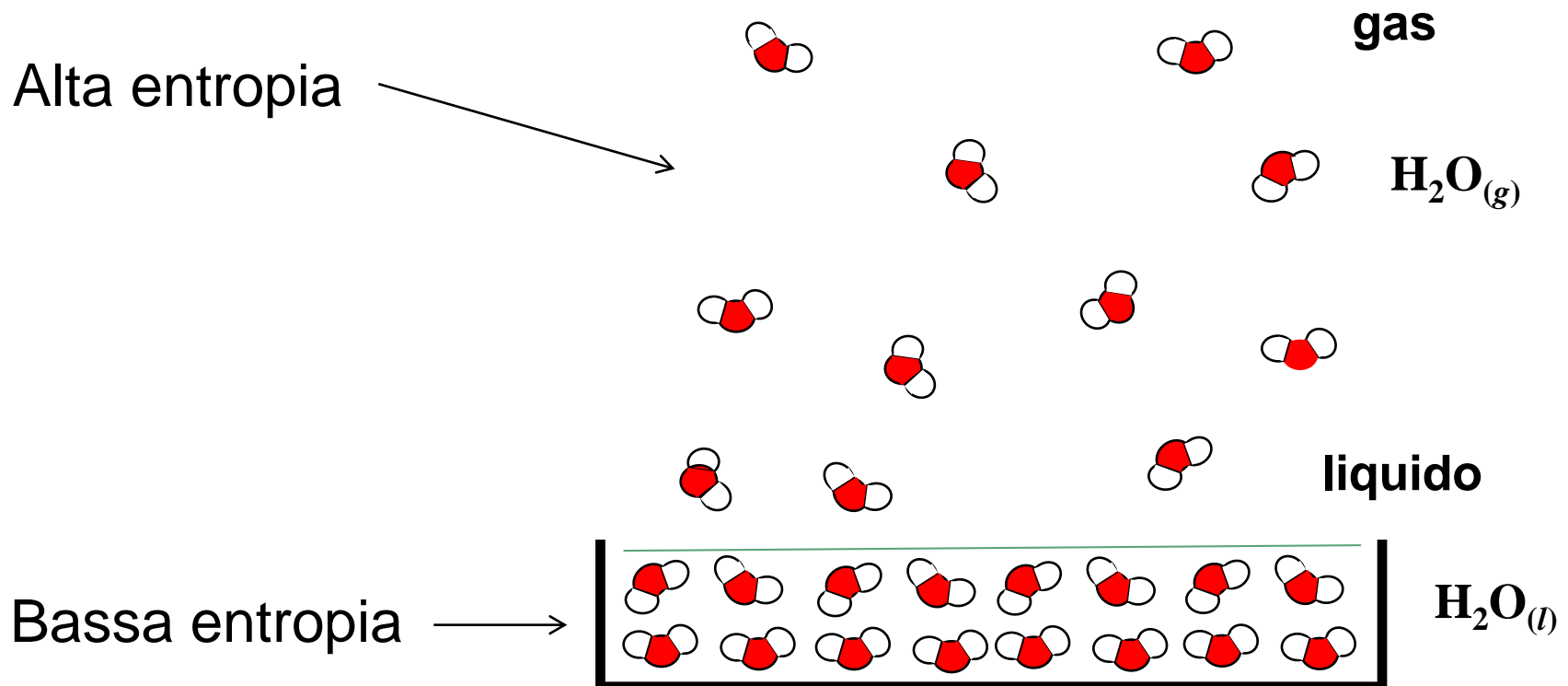
Meno ordinato,
alta W
alta S



$$\Delta S_{s \rightarrow l} > 0$$



Trasformazione $\text{H}_2\text{O}_{(l)} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_{(g)}$



$$\Delta S_{l \rightarrow g} > 0$$

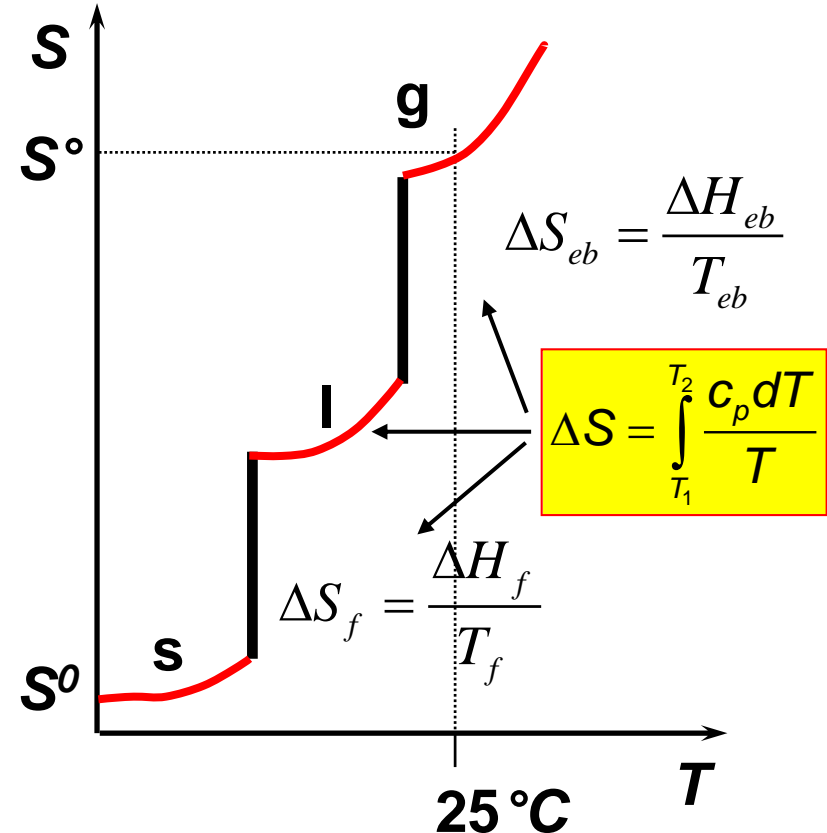
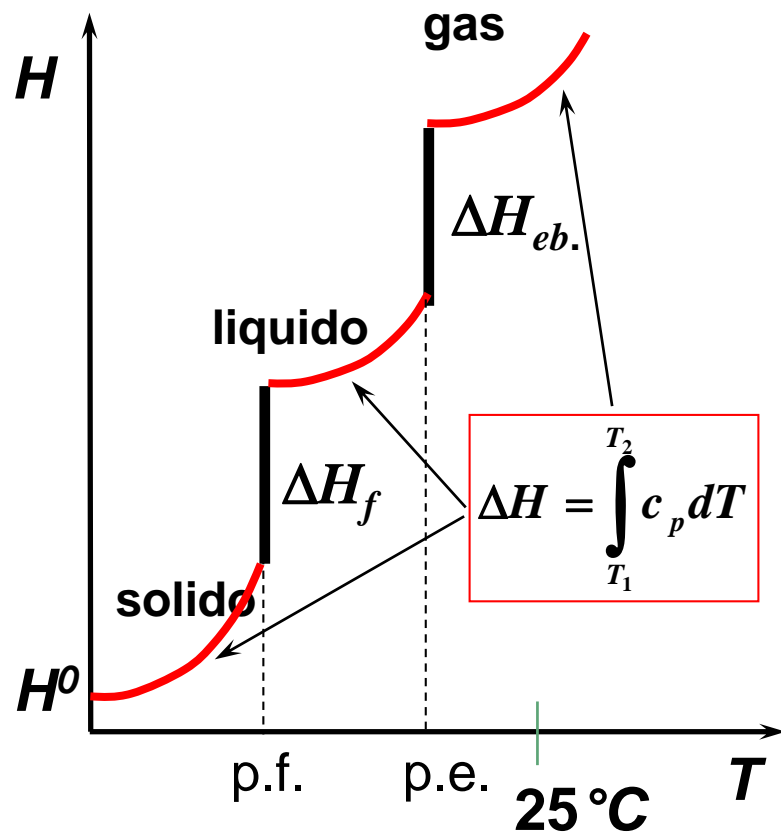


Terza Legge della Termodinamica

- Allo zero assoluto (0 K),
 - ❖ L'entropia di una sostanza cristallina pura, perfettamente ordinata vale zero:

$$S = 0 \text{ a } T = 0 \text{ K}$$

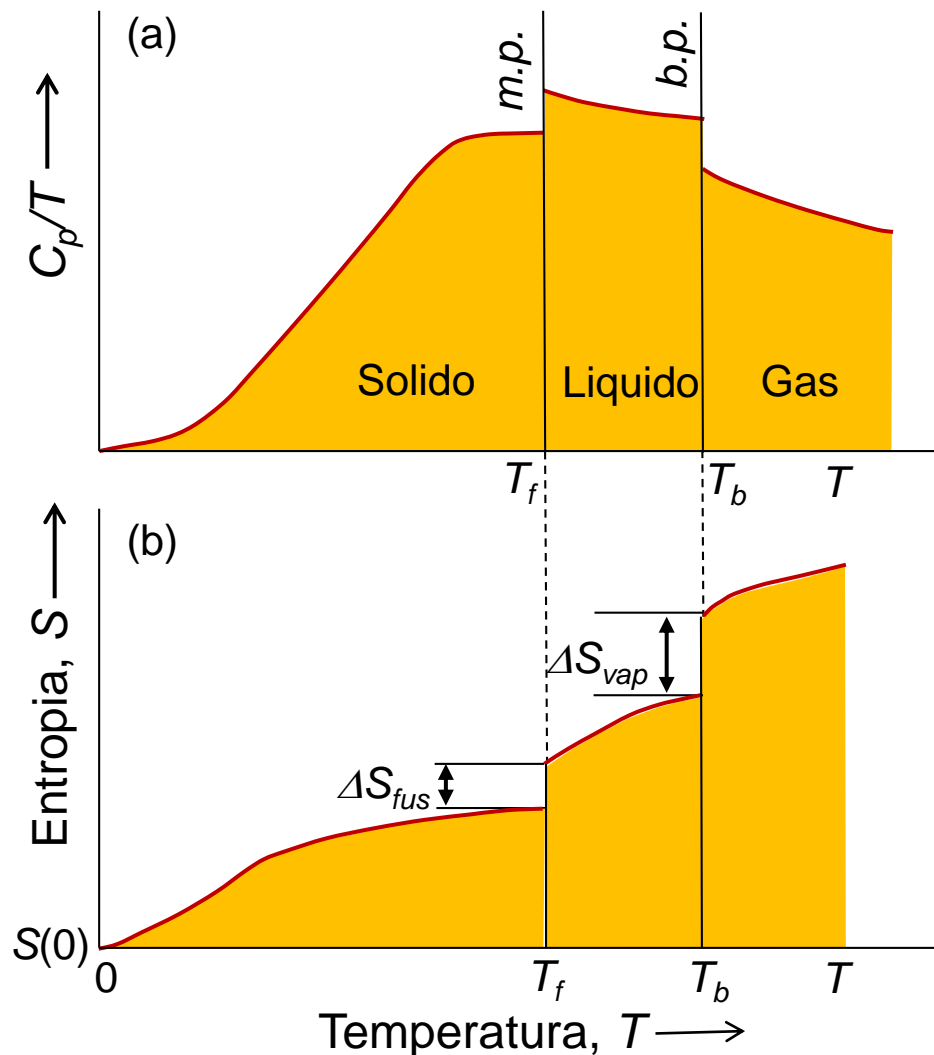
- Siccome $S = 0$ a $T = 0 \text{ K}$
 - ❖ – si definisce l'entropia assoluta di una sostanza a temperature superiori
- **Entropia Standard, S°**
 - ❖ Entropia di 1 mole della sostanza a 298 K (25°C) e 1 atm di pressione
 - ❖ $S^\circ = \Delta S$ nel riscaldamento della sostanza da 0 K a 298 K (25°C)



Effetto dello stato fisico sull'Entropia



Entropie Molari Assolute e Standard (S e S^0_m)



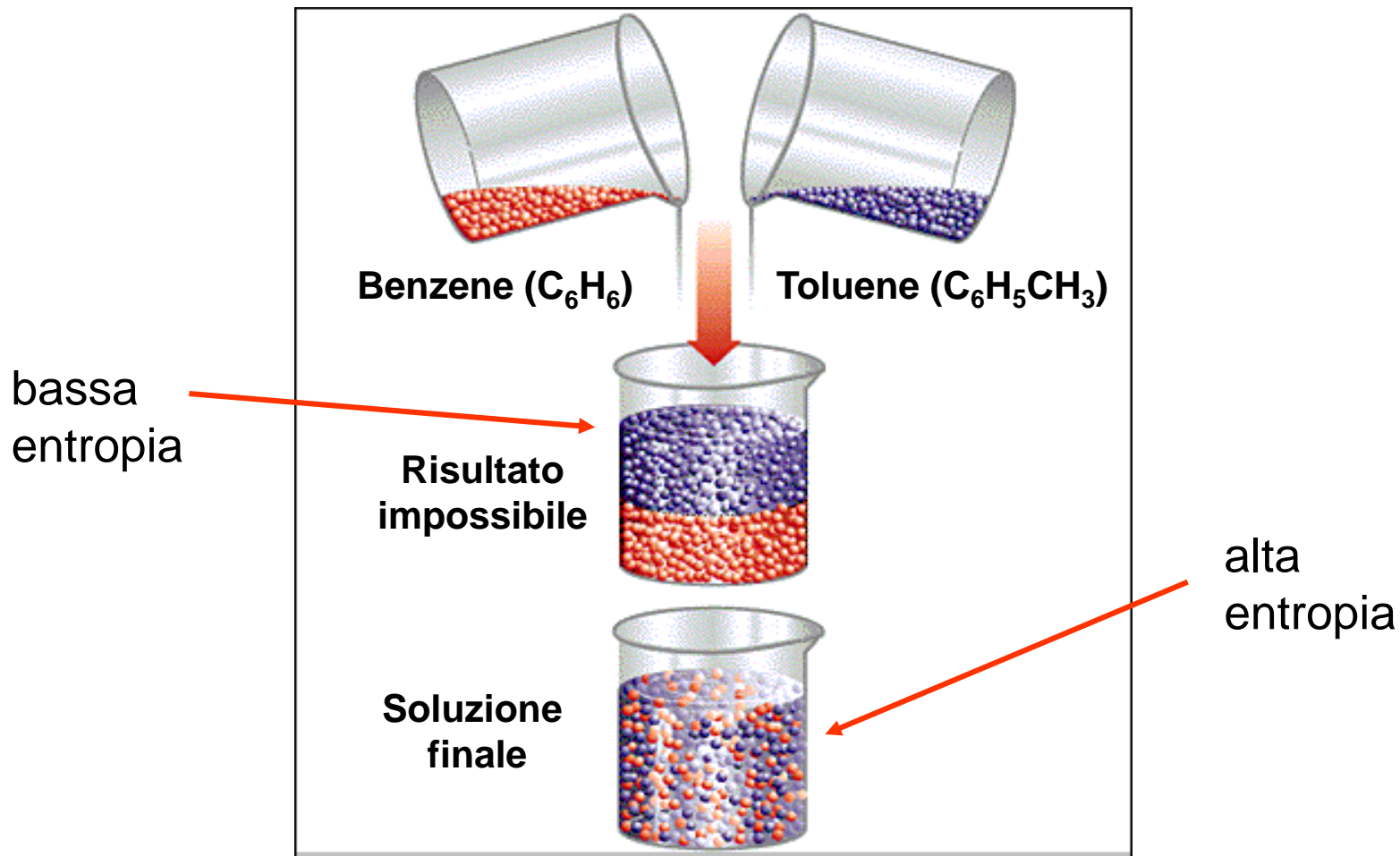
Le entropie assolute si possono determinare per integrazione delle aree sottese dal C_p/T in funzione di T , includendo le entropie dei passaggi di stato. (C_p = calore specifico a P costante)

Le entropie molari standard (S^0_m) sono le entropie di una mole di sostanza a 1 atm di pressione (e normalmente 298 K).

Entropie Molari Standard (S°_m) di Composti

Sostanza	$S^\circ_m / J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$	Sostanza	$S^\circ_m / J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$
<i>Gas</i>		<i>Solidi</i>	
Ammoniaca, NH_3	192.5	Ossido di calcio, CaO	39.8
Biossido di carbonio, CO_2	213.7	Carbonato di calcio, $CaCO_3$	92.9
Elio, He	126.2	Rame, Cu	33.2
Idrogeno, H_2	130.7	Diamante, C	2.4
Neon, Ne	146.3	Grafite, C	5.7
Azoto, N_2	191.6	Piombo, Pb	64.8
Ossigeno, O_2	205.1	Carbonato di Magnesio, $MgCO_3$	65.7
Vapor d'acqua, H_2O	188.8	Ossido di magnesio, MgO	26.9
<i>Liquidi</i>		Cloruro di sodio, NaCl	72.1
Benzene, C_6H_6	173.3	Saccarosio, $C_{12}H_{22}O_{11}$	360.2
Etanolo, CH_3CH_2OH	160.7	Stagno, Sn (bianco)	51.6
Acqua, H_2O	69.9	Sn (grigio)	44.1

Spontaneità nella Formazione di Soluzioni





6.00 moli del gas ideale $O_2(g)$ sono compressi isotermicamente e reversibilmente a $55\text{ }^\circ\text{C}$ da 1.00 atm a 10.0 atm. Determinare la variazione di entropia di $O_2(g)$ nella trasformazione?

$$\Delta S = \int dS = \int \frac{dq_{rev}}{T} = \frac{1}{T} \int dq_{rev}$$

$$= \left(1/T\right) \int -dw_{rev} \quad (\text{Perché si può sostituire } dq_{rev} = -dw_{rev}?)$$

$$= \left(1/T\right) \int PdV \quad (\text{perché vale la relazione } dw_{rev} = -P dV?)$$

$$= \left(1/T\right) \int (nRT/V) dV = nR \ln(V_2/V_1) = nR \ln(P_1/P_2)$$

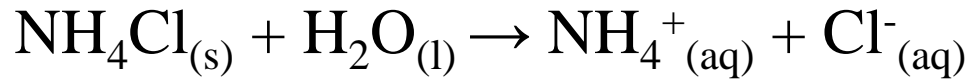
$$= (6.00 \text{ mol}) (8.314 \text{ J / mol K}) \ln(1.00 \text{ atm} / 10.0 \text{ atm})$$

$$= -115 \text{ J / K}$$

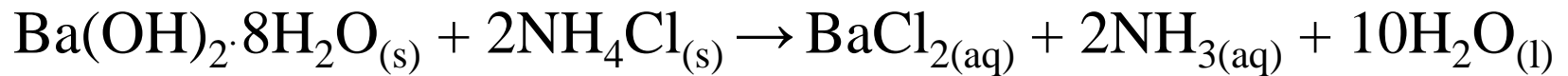
Perché ΔS del gas è negativa? È ciò che vi sareste aspettato?



Processi Endotermici Spontanei



$\Delta H > 0$ (sfavorevole) $\Delta S > 0$ (favorevole!!)

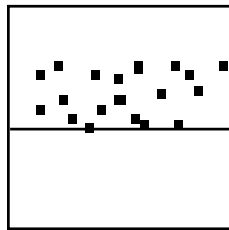


$\Delta H = + 80.3 \text{ kJ}$ (sfavorevole) $\Delta S > 0$ (favorevole)

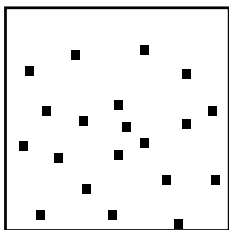
3 moli \rightarrow 13 moli

L'aumento del numero delle moli nei prodotti rispetto ai reagenti corrisponde ad un aumento di Entropia della trasformazione.

Entropia Configurazionale e Termica



$$S = k \ln W_1$$

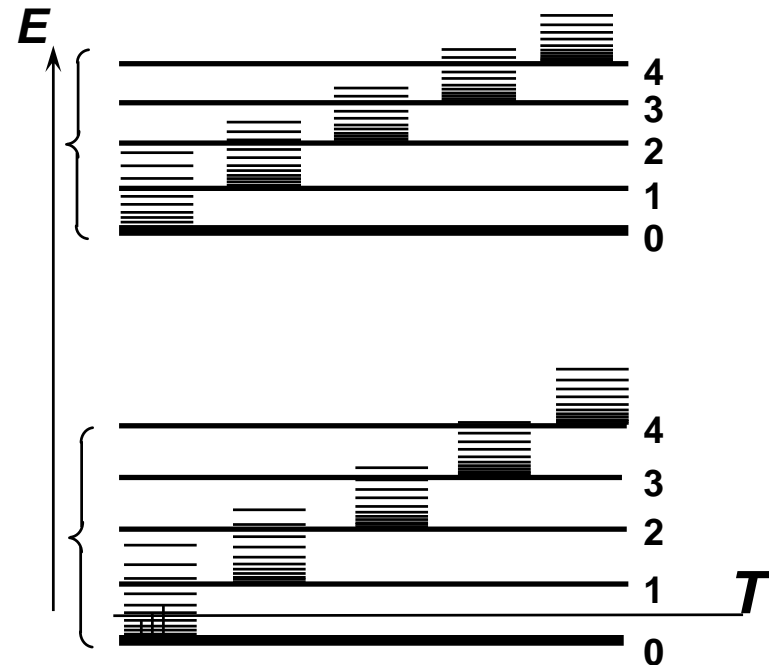


$$S = k \ln W_2$$

**entropia
configurazionale**

$$\Delta S = k \ln(W_2/W_1)$$

$$k = \frac{R}{N} \quad (\text{costante di Boltzmann})$$



entropia termica

$$\Delta S = (Q_{\text{rev}}/T)$$

Variazioni di Entropia (Composti Puri) in u.e.

1) L'entropia aumenta al crescere della massa di atomi e molecole

sostanza	F_2	Cl_2	Br_2	I_2	O	O_2	O_3
S° (u.e.)	203	223	245	261	161	205	238

2) L'entropia è minore in solidi covalenti con legami direzionali piuttosto che in solidi a carattere metallico.

C (diam.) $S^\circ = 2.44$ C (graf.) $S^\circ = 5.69$

Sn (grigio) $S^\circ = 44.1$ Sn (bianco) $S^\circ = 51.6$

3) L'entropia aumenta all'aumentare della labilità dei legami.

C (diam.)	Be (s)	SiO_2 (s)	Pb (s)	Hg (s)	Hg (l)
2.44	9.54	41.8	64.8	77.4	174.9

Variazioni di Entropia (Composti Puri)

4) L'entropia aumenta all'aumentare della complessità chimica.

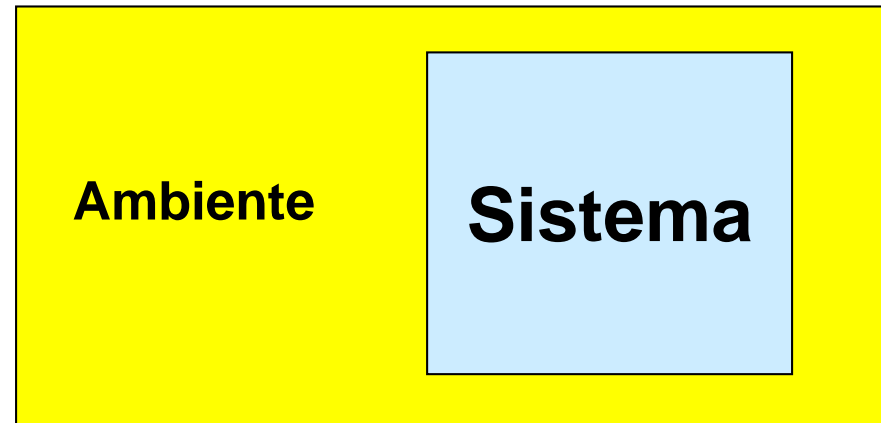
composto	NaCl	MgCl ₂	AlCl ₃
<i>S</i> [°] (u.e.)	72.1	89.5	167

CuSO ₄ ·nH ₂ O	n = 1	n = 2	n = 3	n = 4
<i>S</i> [°] (u.e.)	113	150	225	305

composti organici	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈
<i>S</i> [°] (u.e.)	186	230	310



“L’Universo”



$$\Delta S_{universo} = \Delta S_{sistema} + \Delta S_{ambiente}$$

Se $\Delta S_{universo} > 0$, la reazione è spontanea

Se $\Delta S_{universo} < 0$, la reazione è non spontanea

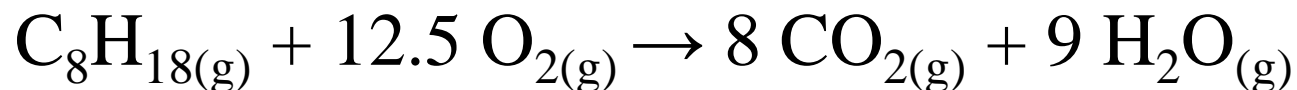
Da Dove Viene il ΔS in una Reazione?

$$\Delta S_{sis} = \Delta S_{reazione} = \sum (n_i S_i^0)$$

coefficiente stechiometrico
delle specie i

entropia assoluta
delle specie i

$$\Delta S_{rxn}^o = \sum n_p \Delta S_f^o (\text{prodotti}) - \sum n_r \Delta S_f^o (\text{reagenti})$$



13.5 moli \rightarrow 17 moli
(atteso $\Delta S > 0$)

$$\begin{aligned}\Delta S_{rxn}^0 &= 8[S^0\text{CO}_2(g)] + 9[S^0\text{H}_2\text{O}(g)] - \\ &\quad - [S^0\text{C}_8\text{H}_{18}(g)] - 12.5[S^0\text{O}_2(g)] \\ &= 8 \times (213.6) + 9 \times (188.6) - 463.2 - 12.5 \times (204.8) \\ &= +383.0 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$



Calcolare l'entropia standard di reazione per la seguente reazione a 25°C.



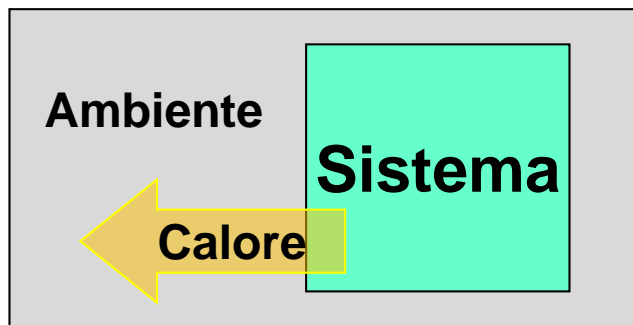
$$S^\circ_{(\text{NO})} = 210.76 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$S^\circ_{(\text{NH}_3)} = 192.40 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$$

.....

(vedi valori diapositiva precedente)

e $\Delta S_{\text{ambiente}}$?



$\Delta H < 0$ Processo esotermico
rilascia calore
nell'ambiente

S_{ambiente} aumenta!

$\Delta S_{\text{ambiente}} > 0$

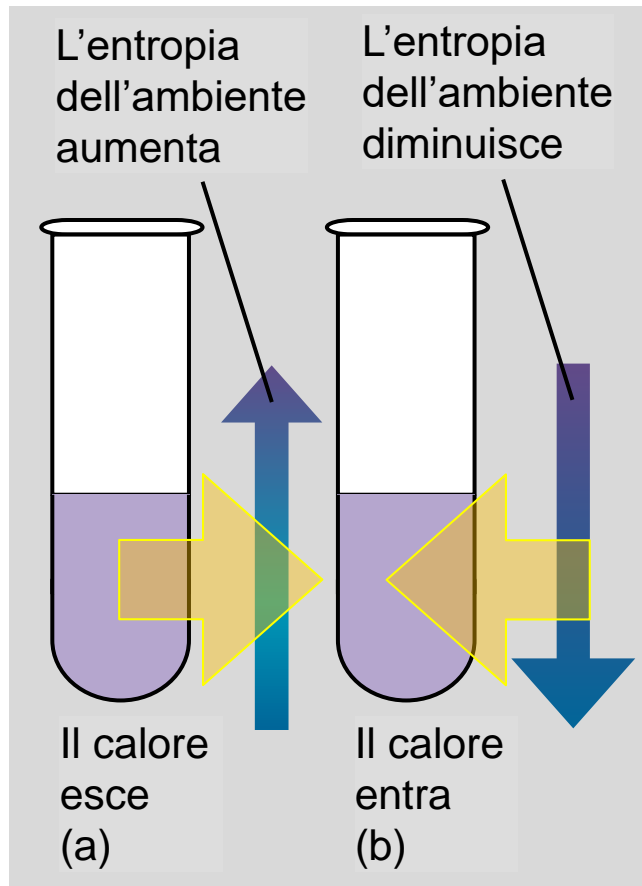
$$\Delta S_{\text{ambiente}} = -\frac{\Delta H_{\text{система}}}{T}$$

$$\Delta S_{\text{universo}} = \Delta S_{\text{система}} + \Delta S_{\text{ambiente}}$$

$$> 0 \quad > 0$$

Per cui, se
 ΔS_{sis} e $\Delta H_{\text{sis}} > 0$,
 $\Delta S_{\text{universo}} > 0$
e la reazione
è spontanea

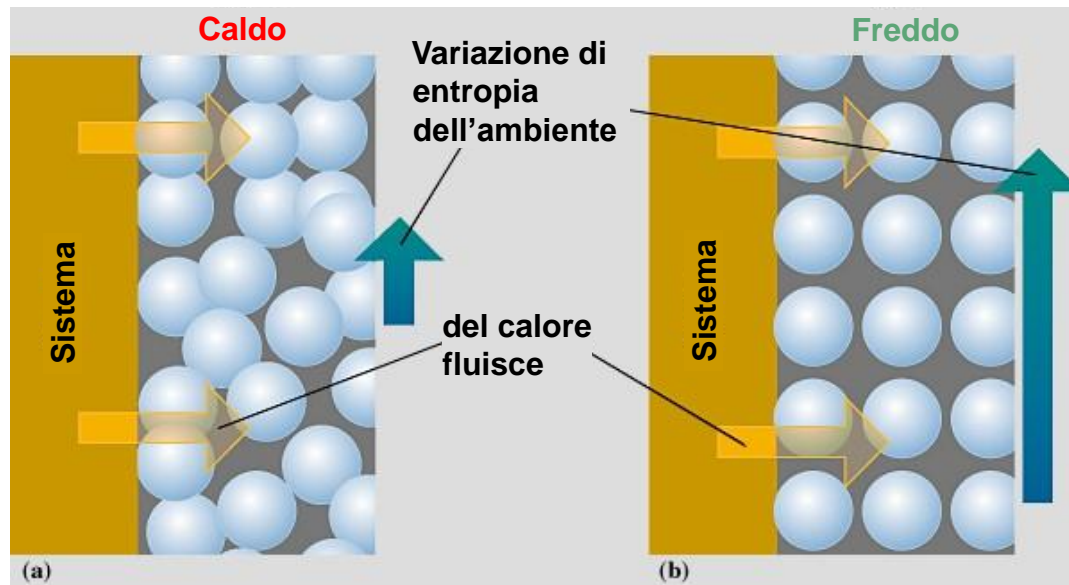
Entropia e Ambiente di un Sistema



$$\Delta S_{totale} = \Delta S_{sistema} + \Delta S_{ambiente}$$



Entropia e Ambiente (2)



L'entropia è legata sia all'entalpia che alla temperatura di un sistema.

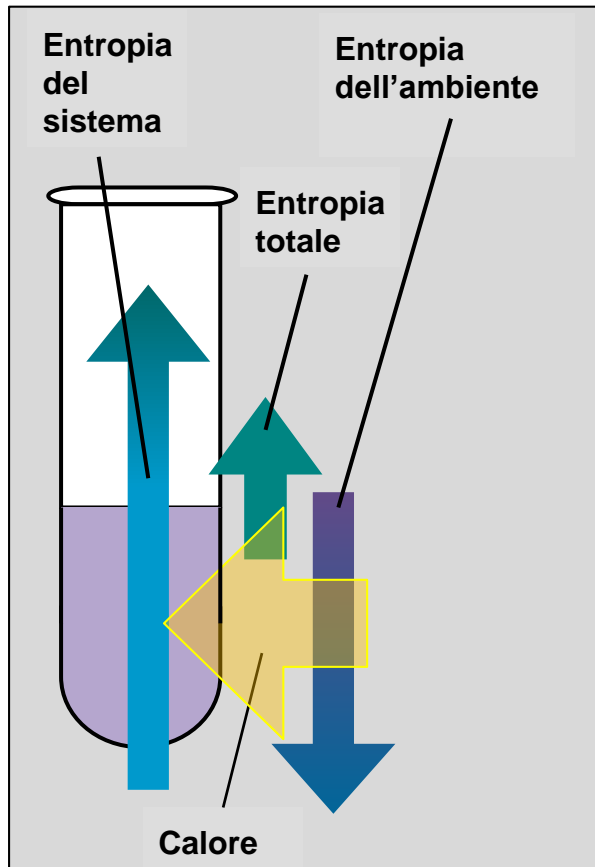
$$\Delta S_{amb.} = -\frac{\Delta H}{T}$$



Calcolare la variazione di entropia di un blocco di rame a $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ che assorbe 5 J di energia da una fonte di calore.

Se il blocco di rame è a $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ e assorbe 5 J di energia dalla sorgente, quale sarà la sua variazione di entropia?

Entropia di Reazioni Endotermiche



Le reazioni endotermiche sono spontanee solo se la miscela di reazione subisce un grande aumento di entropia.



$$\Delta S_{\text{universo}} = \Delta S_{\text{система}} + \Delta S_{\text{ambiente}}$$

$$\Delta S_{\text{universo}} = \Delta S_{\text{система}} - \frac{\Delta H_{\text{система}}}{T}$$

Per cui,
moltiplicando
per T

$$-T \Delta S_{\text{universo}} = \Delta H_{\text{система}} - T \Delta S_{\text{система}}$$

$$\Delta G = -T \Delta S_{\text{universo}}$$

$$\Delta G = \Delta H_{\text{система}} - T \Delta S_{\text{система}}$$



Variazione di Energia “Libera”

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

Ricordarsi che $\Delta G_{\text{sis}} = -T\Delta S_{\text{univ}}$

poiché $\Delta S_{\text{univ}} > 0$ per la spontaneità, $\Delta G_{\text{sis}} < 0$ per la spontaneità!

Energia “libera”
a disposizione

energia usata per
creare “disordine”

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

energia rilasciata come calore
(a pressione costante)



Funzione G per Sistemi a Pressione costante e Funzione F a Volume costante

Entropia secondo la 2^a legge: $\Delta S_{\text{tot}} \geq 0$ per un sistema adiabaticamente isolato

$$\rightarrow \frac{-\Delta G}{T} \geq 0$$



$$\Delta G \leq 0 \quad (T = \text{cost}, P = \text{cost.})$$

L'energia libera di Gibbs non aumenta mai in un processo a pressione costante in un sistema in contatto con una riserva termica.

L'energia libera di Gibbs diminuirà se lo può fare, perché nel farlo provoca un aumento dell'entropia totale.

● Sistema con $V = \text{cost.}$ in contatto con una riserva termica

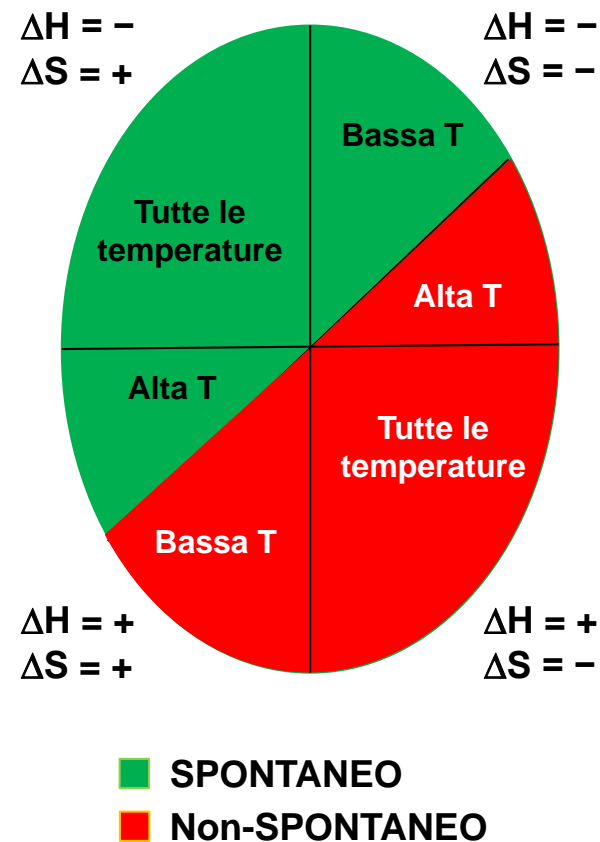
Caso speciale, molto importante per problemi sullo stato solido

$$\Delta F = \Delta U - T\Delta S \quad \rightarrow \quad \Delta S = \frac{\Delta U - \Delta F}{T} = \frac{Q - \Delta F}{T}$$

$$\Delta S_{\text{tot}} = \Delta S + \Delta S_{\text{R}} = \frac{Q - \Delta F}{T} + \frac{Q_{\text{R}}}{T} = \frac{-\Delta F}{T} \quad \rightarrow \quad \Delta F \leq 0 \quad (T = \text{cost}, V = \text{cost.})$$

Quando è $\Delta G < 0$? $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$

ΔH^o	ΔS^o	ΔG^o	Trasformazione Spontanea?
-	+	-	sempre
+	-	+	mai
-	-	+ o -	a bassa T
+	+	+ o -	ad alta T





G è una Funzione di Stato

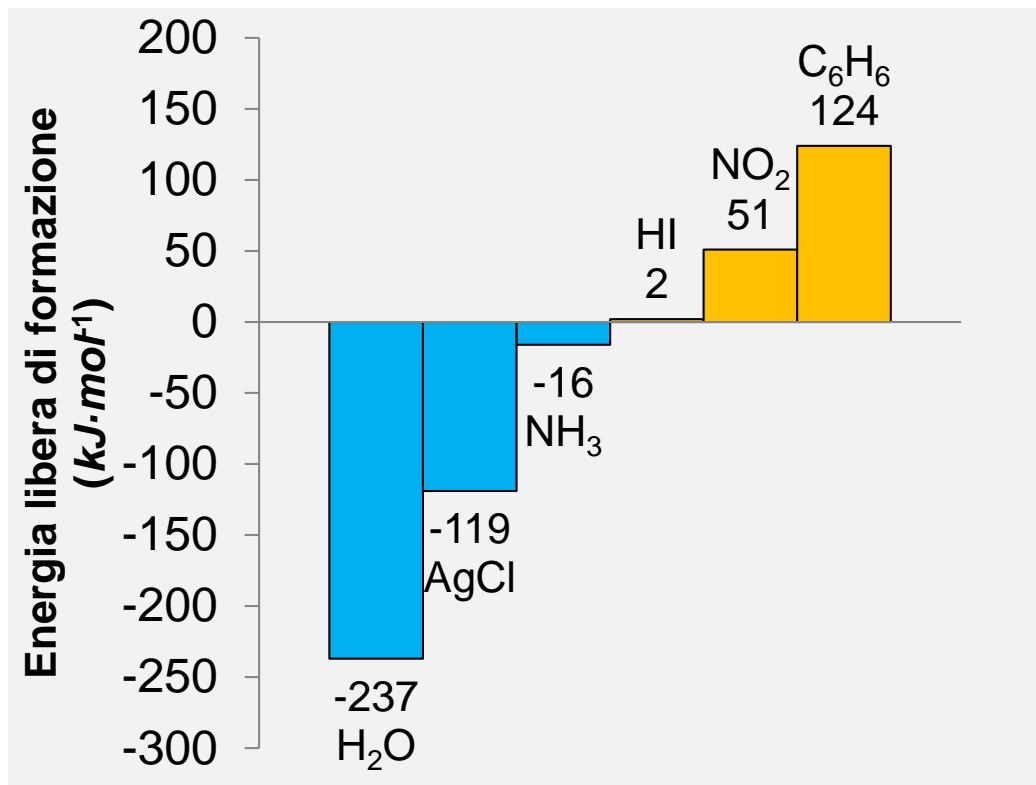
$$\Delta G = G_{finale} - G_{iniziale}$$

La via è irrilevante e la velocità di reazione è irrilevante!!

Valutazione di ΔG

1) ΔG si recupera dai valori di ΔH e $T\Delta S$

2) si deduce dai ΔG_f^0 ($\Delta G^o = \Delta H^o - T\Delta S^o = \Sigma (n_i \Delta G_{f,i}^o)$)



Dal momento che il ΔG è una funzione di stato

$$\Delta G_r^\circ = \Delta H_r^\circ - T\Delta S_r^\circ$$

Ricordare che il valore standard di $\Delta G = 0$ è per gli **elementi nella loro forma più stabile a c.s.**

$$\Delta G_r^\circ = \sum n\Delta G_f^\circ(\text{prodotti}) - \sum n\Delta G_f^\circ(\text{reagenti})$$

Esempio di Determinazione di ΔG (1)

Stabilire l'energia libera per la trasformazione di 1 *mole* di acqua a 100 °C e 1 *atm* in vapore alla stessa temperatura e pressione

$$G = H - T S \quad (\text{e a } T = \text{cost. } \Delta G = \Delta H - T \Delta S)$$

$$\text{ma } \Delta H = \Delta H_{eb} \quad \text{mentre} \quad \Delta S = -\Delta S_{R.T.} = \frac{\Delta H_{eb}}{T}$$

cosicché

$$\Delta G = \Delta H_{eb} - \Delta H_{eb} = 0 \quad \text{(il sistema è all'equilibrio)}$$

Nella formazione del vapore in queste condizioni il fattore energetico ΔH opera richiamando calore e abbassando il contenuto di entropia dell'ambiente, opponendosi al processo, mentre il fattore entropico $T\Delta S$ del sistema aumenta e favorisce il processo.

Esempio di Determinazione di ΔG (2)

Determinare il cambio di energia libera nella formazione di una mole di acqua dai suoi elementi a 25°C e 1 atm di pressione.



$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad \text{dove} \quad \Delta H = \Delta H_f^0 [\text{H}_2\text{O}(\text{l})] = -285.84 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\begin{aligned} \Delta S^0 &= S_{\text{H}_2\text{O}}^0 - 1/2 S_{\text{O}_2}^0 - S_{\text{H}_2}^0 = \\ &= 69.94 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} - 1/2 (204.80) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} - 130.59 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \\ &= -163.45 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

cosicché

$$\Delta G = -285.84 - 298 \times (-0.163) = -237.19 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Reazione spontanea

La reazione procede con forte diminuzione di energia libera

Esempio di Determinazione di ΔG (3) da ΔH e ΔS

La reazione $4 \text{KClO}_{3(s)} \rightarrow 3 \text{KClO}_{4(s)} + \text{KCl}_{(s)}$ procede a $25 \text{ }^\circ\text{C}$?

$$\begin{aligned} \Delta H &= \sum(n_i \Delta H_{f,i}^{\circ}) = 3 \Delta H_f^{\circ} [\text{KClO}_4(s)] + \Delta H_f^{\circ} [\text{KCl}(s)] \\ &\quad - 4 \Delta H_f^{\circ} [\text{KClO}_3(s)] \\ &= 3(-432.8) + (-436.7) - 4(-397.7) = -144.3 \text{ kJ} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta S &= \sum(n_i S_i^{\circ}) = 3 S^{\circ}[\text{KClO}_4(s)] + S^{\circ}[\text{KCl}(s)] - 4 S^{\circ}[\text{KClO}_3(s)] \\ &= 3(151.0) + (82.6) - 4(143.1) = -36.8 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1} \end{aligned}$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = -144.3 \text{ kJ} - 298 \text{ K} \times (-0.0368 \text{ kJ}\cdot\text{K}^{-1}) = \mathbf{-133.3 \text{ kJ}}$$

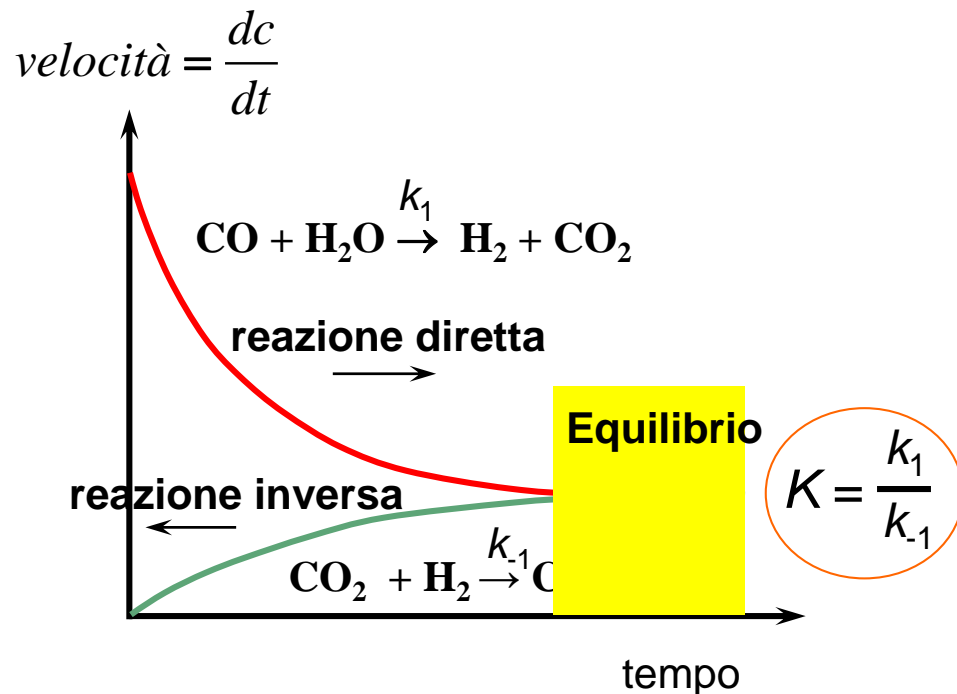
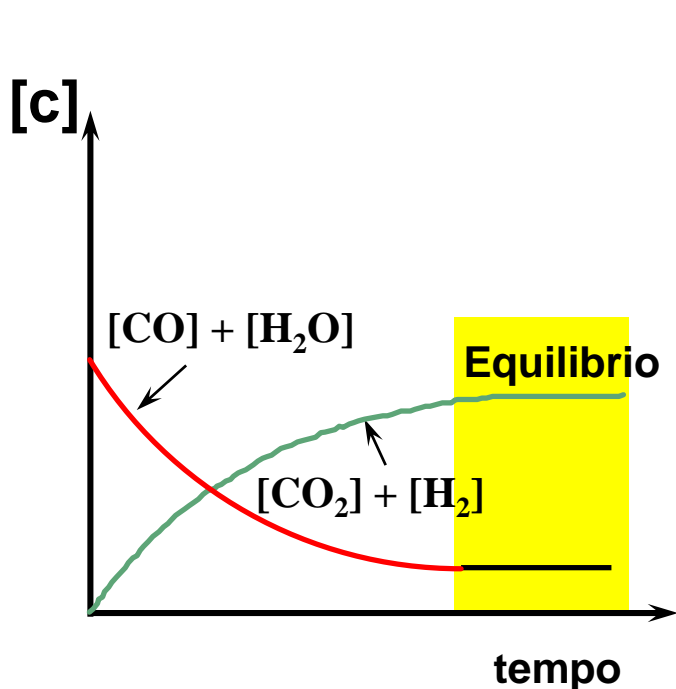
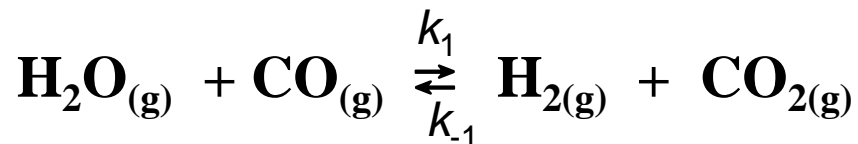
Reazione spontanea!



Esempio: ΔG_r tramite i ΔG_f° di Reagenti e Prodotti



$$\begin{aligned} \Delta G &= \Sigma(n_i \Delta G_{f,i}^\circ) = 3 \Delta G_f^\circ [\text{KClO}_{4(s)}] + \Delta G_f^\circ [\text{KCl}(s)] \\ &\quad - 4 \Delta G_f^\circ [\text{KClO}_{3(s)}] \\ &= 3(-303.2) + (-409.2) - 4(-296.3) \\ &= -133.6 \text{ kJ} \end{aligned}$$





Significato dell'Energia Libera

$$G = H - TS \quad \text{ma} \quad H = U + PV \quad \text{per cui} \quad G = U + PV - TS$$

e per variazioni infinitesime si ha :

$$dG = dU + PdV + VdP - TdS - SdT$$

nel caso di processi reversibili a temperatura e pressione costante, si semplifica in :

$$dG = dU + PdV - \delta q$$

in quanto

$$TdS_{R.T.} = \delta q$$

(entropia termica); ma dal primo principio

$$dU = -dU_{R.T.} - dU_{R.M.} = \delta q + \delta w$$

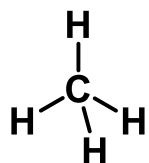
per cui

$$-dG = -\delta w - PdV = dU_{R.M.} - PdV = \underline{\text{Lavoro utile}}$$

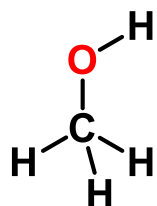
(massima quantità di lavoro estraibile dalla trasformazione)



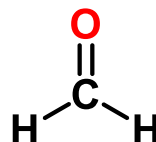
Più energia \longrightarrow meno energia



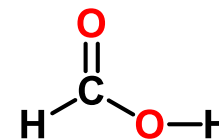
Metano



Metanolo



Formaldeide



Acido formico



Biossido di carbonio

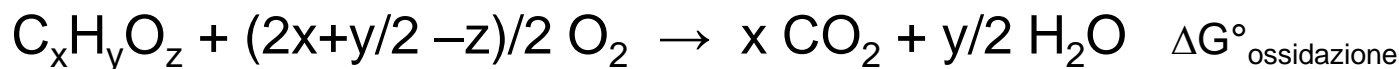
$\Delta G^{\circ}_{\text{ossidazione}}$
($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) -820

-703

-523

-285

0



In organismi aerobici, l'accettore elettronico ultimo nell'ossidazione del carbonio è l' O_2 , e i prodotti di ossidazione sono CO_2 e H_2O .

Più il carbonio è ridotto, più energia si ricava dalla sua ossidazione.

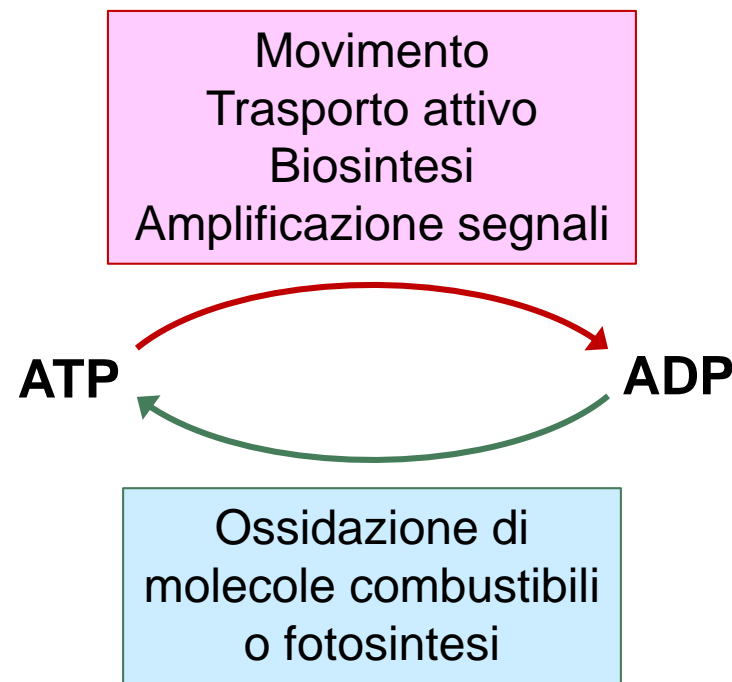


Energie libere Standard di Idrolisi di Alcuni Fosfati Organici – Importanza dell'ATP



Composto	$\Delta G^\circ_{\text{idrolisi}}$ kJ·mol ⁻¹
Fosfoenolpiruvato	- 61.0
1,3-Bisfosfoglicerato	- 49.4
Creatina fosfato	- 43.1
ATP (ad ADP)	- 30.5
Glucosio 1-fosfato	- 20.9
Pirofosfato	- 19.3
Glucosio 6-fosfato	- 13.8
Glicerol 3-fosfato	- 9.2

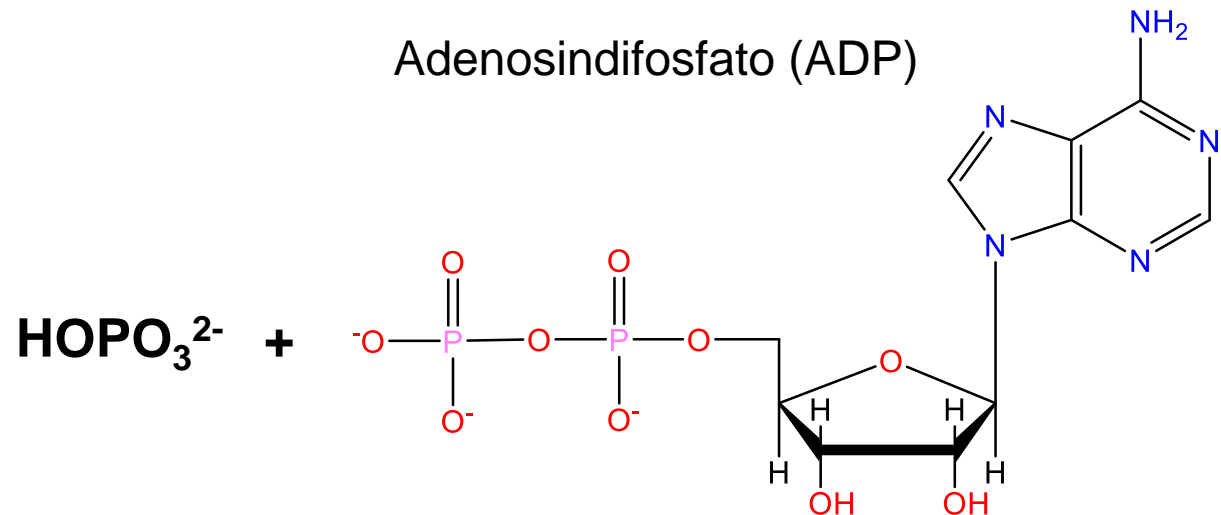
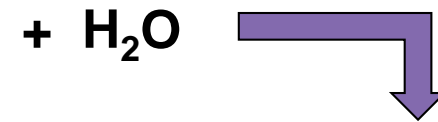
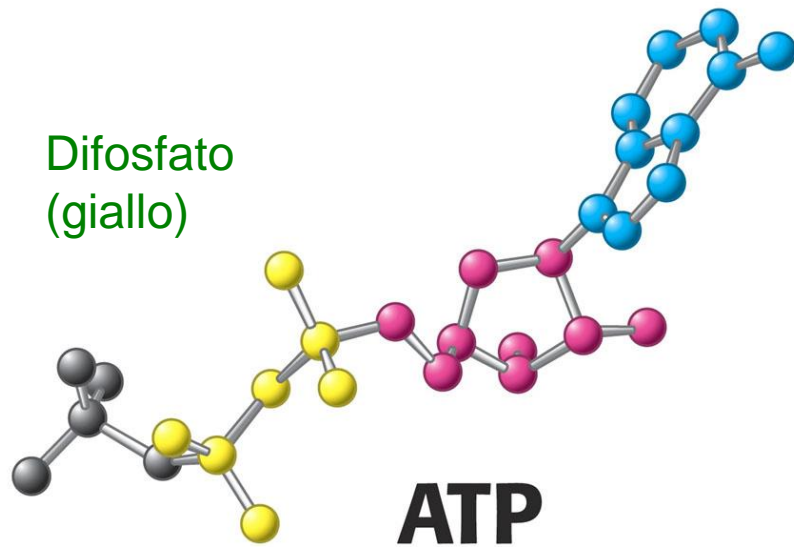
L'ATP è un trasportatore efficiente di gruppi fosfato nel metabolismo di organismi viventi.



Modalità fondamentale di scambio di energia in sistemi biologici !!!

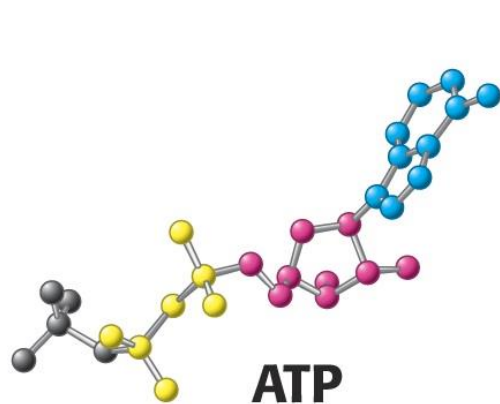


AdenosinTrifosfato (ATP)

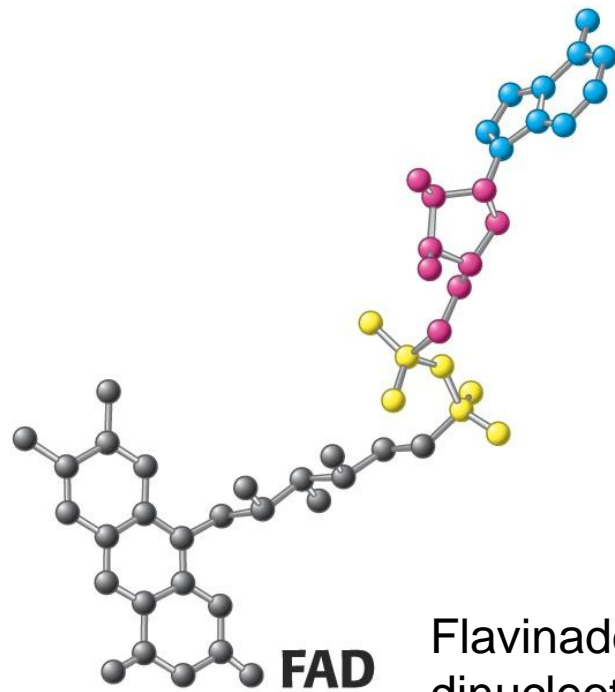




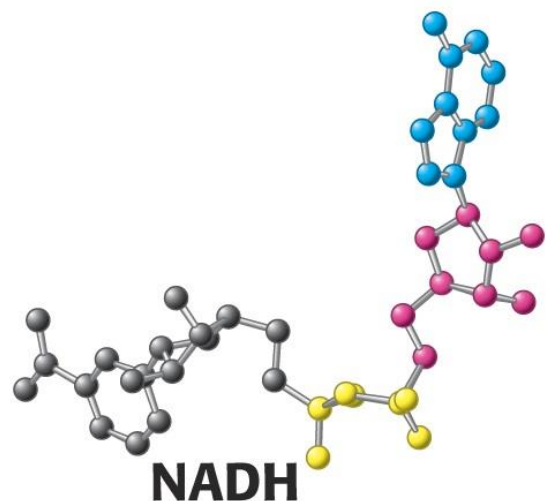
L'Adenosina Difosfato (ADP) è un Antico Modulo nel Metabolismo Bio



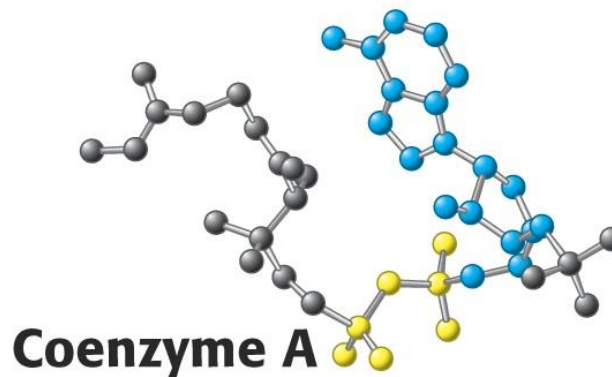
Forse
evoluto da
catalizzatori
dell'RNA
primigenio?



Flavinadenina
dinucleotide



Nicotinammide adenina
dinucleotide



(trasportatore di
acile e acetile)



Equilibrio e Funzione G

All'equilibrio l'entropia del sistema è massima e l'energia libera è minima.

I valori all'equilibrio di ogni parametro interno non vincolato di un sistema a contatto con una riserva termica e una riserva meccanica a pressione costante sono quelli che ottimizzano l'energia libera a T e P costante.

$$G = G(T, P, n_1, n_2, \dots, n_n)$$

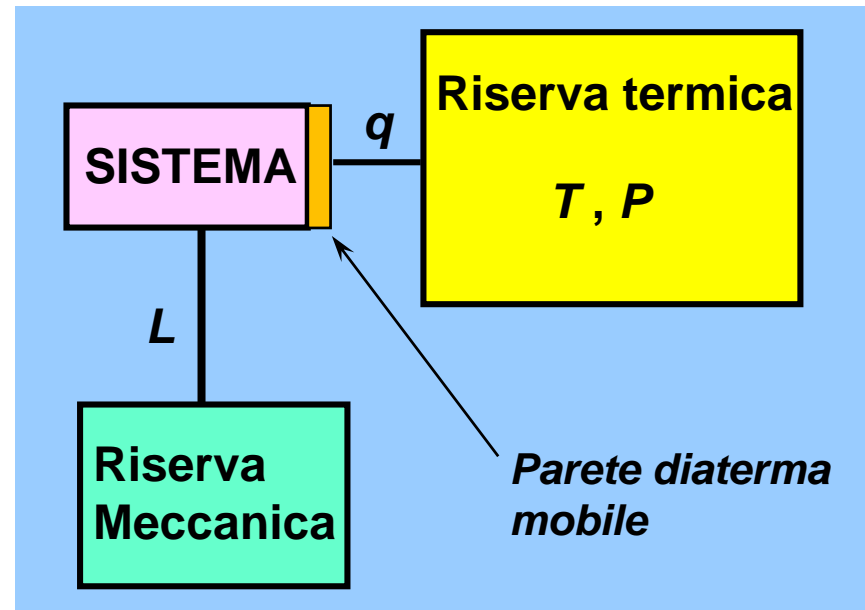
$$dG = -SdT + VdP + \sum \mu_i dn_i = 0$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S$$

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{P,T}$$

Potenziale Chimico



Si introduce il **potenziale chimico** μ_r come la quantità (su basi sperimentali) caratterizzante la tendenza di una molecola a reagire.

$$\mu_r = \mu_r^0 + RT \ln x_r$$

Costante - **potenziale chimico standard**, caratteristica della struttura molecolare del **composto r**

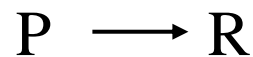
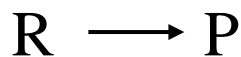
Concentrazione di r nella miscela di reazione in frazione molare $\chi_R = n_R/n_{TOT}$

Se la concentrazione di r diminuisce, anche $\ln \chi_r$ e μ_r diminuiscono (μ_r^0 è costante!) => diminuisce anche la tendenza di r a reagire.



Equilibrio Chimico

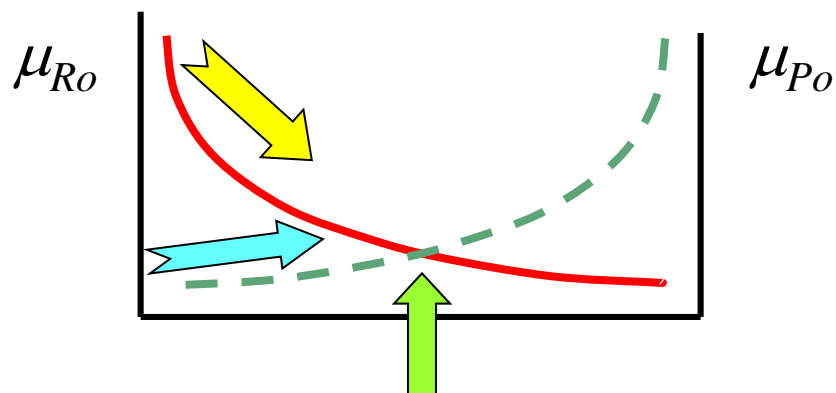
Reaz. diretta



Reaz. inversa

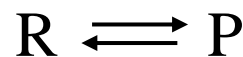
$$\mu_{\text{R}} = \mu_{\text{R}}^0 + RT \ln x_{\text{R}}$$

$$\mu_{\text{P}} = \mu_{\text{P}}^0 + RT \ln x_{\text{P}}$$



a T e P = cost.!

Tendenza di **R** a formare **P** è uguale alla tendenza di **P** a decomporre in **R**





$$\mu_R = \mu_P$$

$$\mu_R^0 + RT \ln x_R = \mu_P^0 + RT \ln x_P$$

$$\frac{1}{RT} (\mu_R^0 - \mu_P^0) = \ln \frac{x_P}{x_R}$$

$$\exp\left(\frac{(\mu_R^0 - \mu_P^0)}{RT}\right) \equiv K = \frac{x_P}{x_R}$$

$$\underline{K = \frac{x_P}{x_R}}$$



$K =$ **costante di equilibrio**, caratterizza la composizione unica della miscela di reazione che uguaglia la tendenza delle molecole dei reagenti a formare prodotti e quella dei prodotti a decomporre ai reagenti.



Altre Espressioni di K

Se R e P sono gas:

$$P_R = P_{TOT} x_R \quad P_P = P_{TOT} x_P$$

$$x_R = \frac{P_R}{P_{TOT}} \quad x_P = \frac{P_P}{P_{TOT}}$$

$$K = \frac{\frac{P_P}{\cancel{P_{TOT}}}}{\frac{\cancel{P_{TOT}}}{P_R}} = \frac{P_P}{P_R}$$

$$K = \frac{P_P}{P_R}$$

Se R e P sono in soluzione:

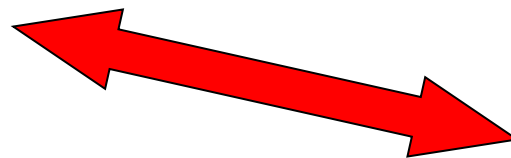
$$x_P = \frac{n_P}{n_{TOT}} = \frac{n_P \cdot V}{n_{TOT} \cdot V} \quad x_R = \frac{n_R}{n_{TOT}} = \frac{n_R \cdot V}{n_{TOT} \cdot V}$$

$$x_P = \frac{n_P}{n_{TOT}} = \frac{n_P \cdot V}{n_{TOT} \cdot V} = x_R = \frac{n_R}{n_{TOT}} = \frac{n_R \cdot V}{n_{TOT} \cdot V} =$$

$$= \left(\frac{n_P}{V} \right) \left(\frac{V}{n_{TOT}} \right) = [P] \left(\frac{V}{n_{TOT}} \right) = \left(\frac{n_R}{V} \right) \left(\frac{V}{n_{TOT}} \right) = [R] \left(\frac{V}{n_{TOT}} \right)$$

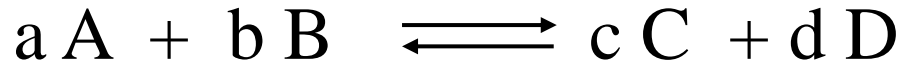
$$K = \frac{[P] \left(\frac{V}{n_{TOT}} \right)}{[R] \left(\frac{V}{n_{TOT}} \right)} = \frac{[P]}{[R]}$$

$$K = \frac{[P]}{[R]}$$





Potenziali Chimici e Costante di Equilibrio

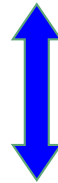


$$\mu_A = \mu_A^0 + aRT \ln x_A$$

$$\mu_B = \mu_B^0 + bRT \ln x_B$$

$$\mu_C = \mu_C^0 + cRT \ln x_C$$

$$\mu_D = \mu_D^0 + dRT \ln x_D$$



Tendenza a reagire



Tendenza a regredire

EQUILIBRIO

tendenza \rightarrow = *tendenza* \leftarrow

$$(\mu_A + \mu_B) = (\mu_C + \mu_D)$$



Potenziali Chimici e Costante di Equilibrio

$$\begin{aligned}(\mu_A + \mu_B) &= (\mu_C + \mu_D) \\ \mu_A^0 + \mu_B^0 + RT [a \ln(\chi_A) + b \ln(\chi_B)] &= \\ = \mu_C^0 + \mu_D^0 + RT [c \ln(\chi_C) + d \ln(\chi_D)] & \\ = \frac{(\mu_A^0 + \mu_B^0 - \mu_C^0 - \mu_D^0)}{RT} &= \\ = c \ln(\chi_C) + d \ln(\chi_D) - a \ln(\chi_A) - b \ln(\chi_B) & \\ \left(\frac{\chi_C^c \cdot \chi_D^d}{\chi_A^a \cdot \chi_B^b} \right) = \exp \left(\frac{(\mu_A^0 + \mu_B^0 - \mu_C^0 - \mu_D^0)}{RT} \right) &= K\end{aligned}$$

$$K = \frac{\chi_C^c \cdot \chi_D^d}{\chi_A^a \cdot \chi_B^b}$$

Se soluzioni $\rightarrow K_{conc.} = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b}$

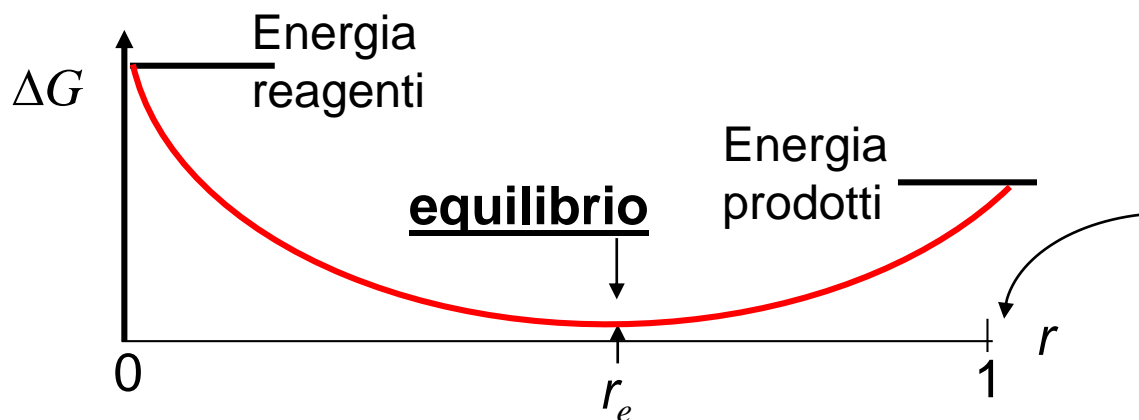
Se gas $\rightarrow K_p = \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b}$

Grado di Avanzamento di una Reazione

Poiché durante il corso di una reazione cambiano le concentrazioni (o pressioni parziali) dei componenti coinvolti – i reagenti diminuiscono e i prodotti aumentano –, cambia l'energia totale del sistema. E' così utile introdurre un nuovo concetto:

- **grado di avanzamento di una reazione, r** (o conversione frazionale χ) (corrisponde al numero di moli di reagenti e prodotti consumati e formati ad un dato momento della reazione). r è unico perché una è la reazione e vincolati sono i rapporti tra le moli)

Utilizzando tale grandezza si può visualizzare l'andamento energetico della reazione in funzione del procedere della stessa con un solo numero



100% reazione, cioè tutte le moli reagente limitante consumate!

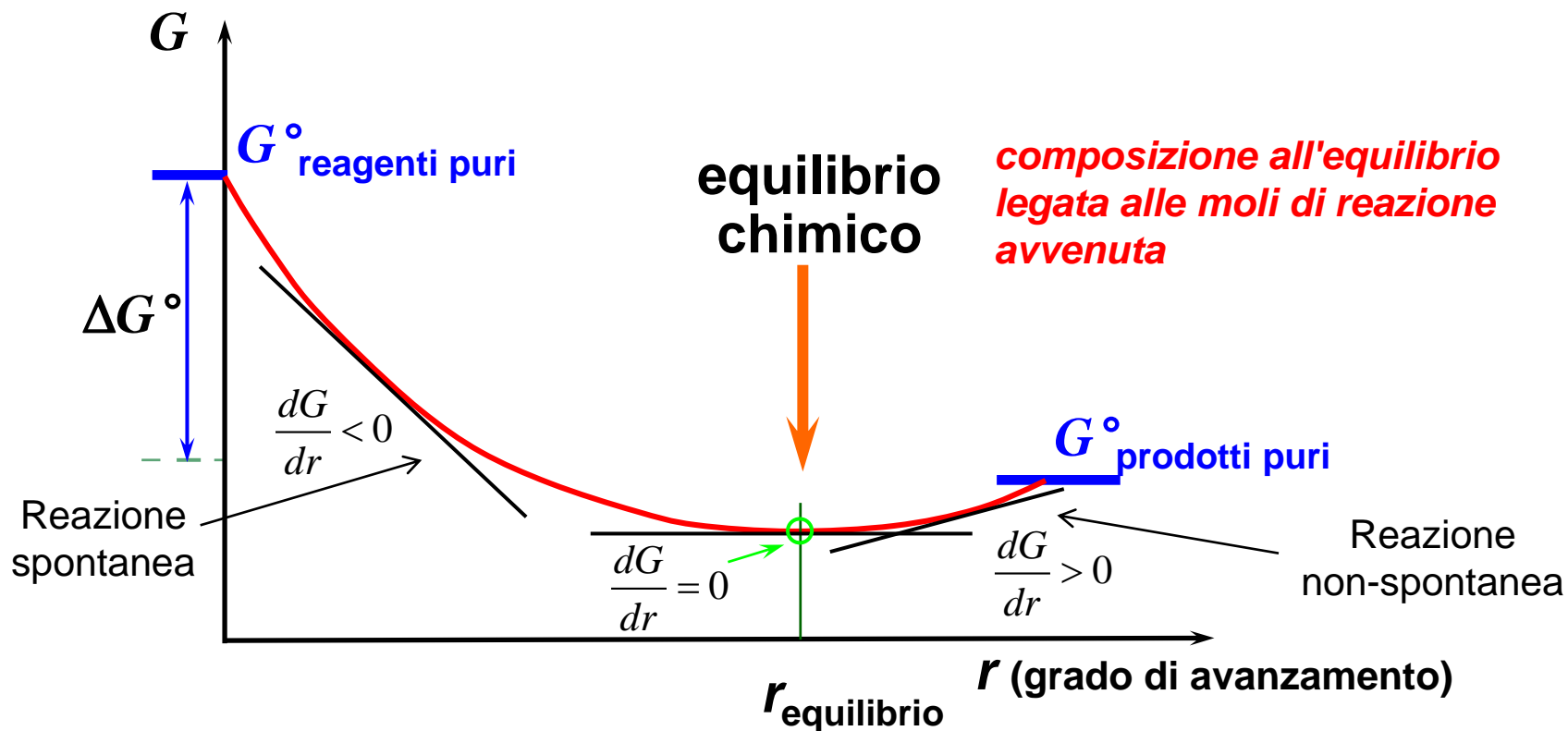
Non ci si arriva, perché ci si ferma a r_e (miscela d'equilibrio)

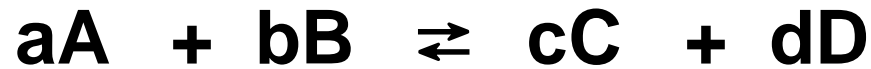


Energia Libera e Coordinata di Reazione (composizione di un sistema chimico all'equilibrio)

$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln K_{eq}$$

$$K_{eq} = f(r_{eq})$$





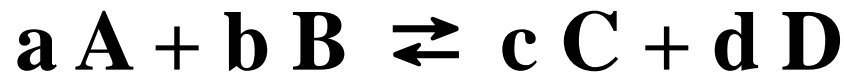
$$K_{eq} = \frac{\prod[\text{Prodotti}]}{\prod[\text{Reagenti}]} = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b}$$

N.B. I solidi e i liquidi considerati unitari (1)



Equilibri di Reazione

- Tutte le reazioni sono soggette ad equilibrio, cioè procedono nelle due direzioni.



- La K_{eq} quantifica il posizione dell'equilibrio vs. r .
- Anziché la frazione molare si usa comunemente **la concentrazione**, ma più correttamente si deve usare **l'attività** delle specie coinvolte nella reazione.

$$K_{eq} = \frac{\prod [\text{Prodotti}]}{\prod [\text{Reagenti}]} = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b} \quad K_{eq} = \frac{\prod a^n (\text{Prodotti})}{\prod a^m (\text{Reagenti})} = \frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b}$$

Semplificazioni della Costante di Equilibrio (K_a)

- Le attività sono le quantità adimensionali necessarie nell'espressione della costante di equilibrio K_{eq} , ma nelle analisi preliminari sugli equilibri chimici si ricorre spesso alle seguenti semplificazioni:
 - Per *fasi pure* **solide** e **liquide** : attività, **$a = 1$**
 - Per i **gas**: si **assume** il comportamento del **gas ideale**, e si sostituisce l'attività con il valore numerico della **pressione parziale in atm** del gas.
 - Per *soluti in* **soluzioni acquose** : si **assume** che le attrazioni intermolecolari o inter-ioniche siano trascurabili e si sostituisce l'attività del soluto con il **valore numerico della molarità del soluto**.

Equilibri ed Energia Libera di Gibbs

- La variazione totale di energia (energia libera di Gibbs, ΔG) in una reazione a pressione costante determina univocamente la composizione del sistema all'equilibrio tramite la costante di equilibrio K_{eq} .

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_{eq}$$

K_{eq}	ΔG°	Reazione	
> 1	-	Spontanea	Favorita Energia rilasciata
< 1	+	non-spontanea	Sfavorita Energia necessaria
$= 1$	0	All'equilibrio	

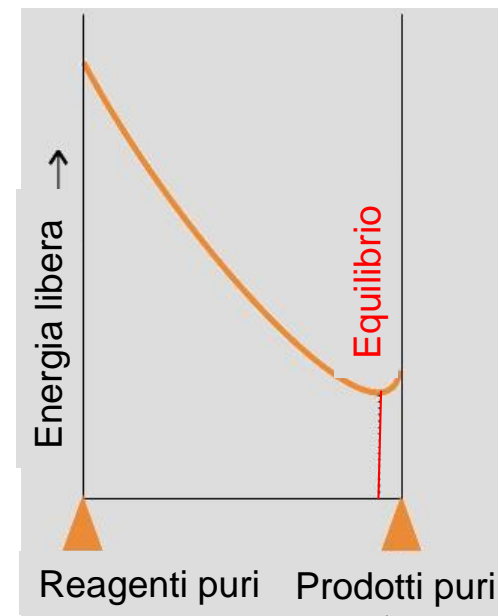
Equilibri Spostati verso i Prodotti

- Si consideri la reazione dell'etilene con HBr



$$K_{eq} = \frac{[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br}]}{[\text{CH}_2=\text{CH}_2] \cdot [\text{HBr}]} = 7.5 \times 10^7$$

(valore determinato sperimentalmente)

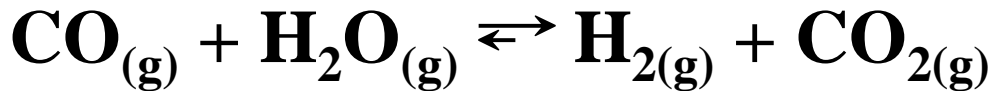


- Poiché K_{eq} è alta, la reazione procede nella direzione scritta, e più del 99.99999% di etilene è convertito in prodotto.
- Costanti di equilibrio $> 10^3$ indicano reazioni quasi complete.

Esempi di Valori di K_{eq} e Relativi Equilibri



A Temp. Ambiente è fortemente favorito il reagente.



$$K_{eq} = \frac{[\text{H}_2] \cdot [\text{CO}_2]}{[\text{CO}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]} = 5.1 \text{ a } 830^\circ\text{C}$$

Sono lievemente favoriti i prodotti



Equilibri ed Energia Libera di Gibbs (II)

$$\Delta G_{rxn}^0 = \sum \nu_p \Delta G_f^0(\text{prodotti}) - \sum \nu_r \Delta G_f^0(\text{reagenti})$$

$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln K_{eq} \quad \circ \quad K_{eq} = e^{-\left(\frac{\Delta G^{\circ}}{RT}\right)}$$

dove:

$$R = 8.314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

$$T = \text{Temperatura in Kelvin } [T(\text{K}) = T(^{\circ}\text{C}) + 273]$$

$$e = 2.718$$

$\ln K_{eq}$ = logaritmo naturale di K_{eq}

Energia Libera e Costante di Equilibrio (III)

Reagenti → Prodotti

$$\Delta G_{rxn}^0 = \sum \nu_p \Delta G_f^0(\text{prodotti}) - \sum \nu_r \Delta G_f^0(\text{reagenti})$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_{eq}$$

$$K_{eq} = e^{-\left(\frac{\Delta G^\circ}{RT}\right)}$$

$$K_{eq} = 10^{-\left(\frac{\Delta G^\circ}{2.303RT}\right)}$$

ΔG° (kcal·mol ⁻¹)	K_{eq} (25 °C)
30	1×10 ⁻²²
10	4×10 ⁻⁸
1	0.18
0.2	0.71
0	1
-5	5×10 ³
-10	2.3×10 ⁷



Calcolare l'energia libera per la reazione:



Se le concentrazioni di I_2 e I sono rispettivamente 0.026 M e 0.0084 M , qual è la direzione spontanea della reazione?

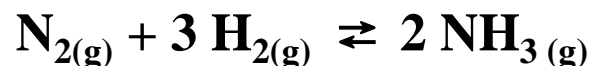


Stechiometria e Costanti di Equilibrio

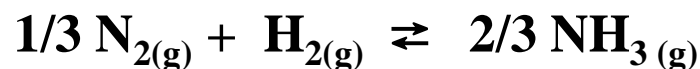
Attenzione! - L'espressione della costante di equilibrio dipende da come l'equazione di reazione è scritta :



$$K_1 = \frac{a_{\text{NH}_3}}{a_{\text{N}_2}^{1/2} \cdot a_{\text{H}_2}^{3/2}}$$



$$K_2 = \frac{a_{\text{NH}_3}^2}{a_{\text{N}_2} \cdot a_{\text{H}_2}^3}$$



$$K_3 = \frac{a_{\text{NH}_3}^{2/3}}{a_{\text{N}_2}^{1/3} \cdot a_{\text{H}_2}}$$



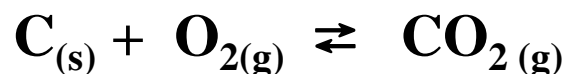
$$K_4 = \frac{a_{\text{N}_2} \cdot a_{\text{H}_2}^3}{a_{\text{NH}_3}^2}$$

Tutti i valori di K sono però correlati:

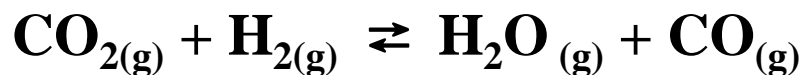
$$K_2 = (K_1)^2 = (K_3)^3 = 1/(K_4)$$

Costanti di Reazioni Combinate

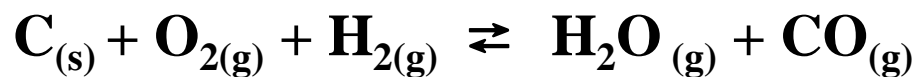
La K_{tot} di reazioni ottenute dalla combinazioni di due o più reazioni intermedie corrisponde al prodotto delle singole K_n :



$$K_1 = \frac{a_{\text{CO}_2}}{a_{\text{C}} \cdot a_{\text{O}_2}}$$



$$K_2 = \frac{a_{\text{CO}} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}}{a_{\text{CO}_2} \cdot a_{\text{H}_2}}$$



$$K_3 = \frac{a_{\text{CO}} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}}{a_{\text{C}} \cdot a_{\text{O}_2} \cdot a_{\text{H}_2}}$$

$$K_3 = K_1 \cdot K_2$$



(reazione generica $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$)

Sistema iniziale	Moli reagite	Sistema equilibrio	Pressioni parz.
A α' (moli)	A $-\alpha r_e$ (moli)	A $\alpha' - \alpha r_e$ (moli)	P_A $(\alpha' - \alpha r_e) P/\Sigma$
B β' (moli)	B $-\beta r_e$ (moli)	B $\beta' - \beta r_e$ (moli)	P_B $(\beta' - \beta r_e) P/\Sigma$
C γ' (moli)	C $+\gamma r_e$ (moli)	C $\gamma' + \gamma r_e$ (moli)	P_C $(\gamma' + \gamma r_e) P/\Sigma$
D δ' (moli)	D $+\delta r_e$ (moli)	D $\delta' + \delta r_e$ (moli)	P_D $(\delta' + \delta r_e) P/\Sigma$
<hr/> moli iniziali		<hr/> moli all'equilibrio	<hr/> Pressione tot.
		(Σ)	(P)

Misure e Calcoli di Costanti di Equilibrio

- La composizione di un sistema all'equilibrio permette la misura della costante di equilibrio a $T = \text{cost.}$

A 298 K si hanno le seguenti pressioni parziali per i gas H_2 , N_2 e NH_3 all'equilibrio:

$$p_{\text{N}_2} = 0.080 \text{ atm} \quad p_{\text{H}_2} = 0.050 \text{ atm} \quad p_{\text{NH}_3} = 2.60 \text{ atm}$$

la relativa K_p per la reazione : $\text{N}_{2(\text{g})} + 3 \text{H}_{2(\text{g})} \rightleftharpoons 2 \text{NH}_{3(\text{g})}$

è :

$$K_p = \frac{p_{\text{NH}_3}^2}{p_{\text{N}_2} \cdot p_{\text{H}_2}^3} = \frac{(2.60)^2}{(0.080) \cdot (0.050)^3} = 6.8 \cdot 10^5$$

- La costante di equilibrio di una reazione è calcolabile anche dal ΔG° .

A 298 K il ΔG°_f di NH_3 è $-16.67 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, determinare la K_p .

$$\Delta G^\circ = 2 (-16.64) - (0.0) - 3 (0.0) = -33.28 \text{ kJ}$$

$$K_p = e^{-\left(\frac{\Delta G^\circ}{RT}\right)} = 6.8 \cdot 10^5$$

Calcolo della Composizione all'Equilibrio

Stabilire a 298 K la frazione di ammoniaca che si dissocia, sapendo che il ΔG_f° di NH_3 è -16.63 kJ/mol .

	$2 \text{ NH}_3(\text{g}) \rightleftharpoons \text{N}_2(\text{g}) + 3 \text{ H}_2(\text{g})$			Σ_{totale}
Inizio	$2n$	0	0	$2n$
Equilibrio	$2n(1 - \alpha)$	$n\alpha$	$3n\alpha$	$2n(1 + \alpha)$
Frazione molare	$\frac{(1-\alpha)}{(1+\alpha)}$	$\frac{\alpha}{2(1+\alpha)}$	$\frac{3\alpha}{2(1+\alpha)}$	1
Pressione parziale	$\frac{(1-\alpha)P}{(1+\alpha)}$	$\frac{\alpha P}{2(1+\alpha)}$	$\frac{3\alpha P}{2(1+\alpha)}$	P

$$\alpha = r_e$$

$$K_p = \frac{p_{\text{N}_2} \cdot p_{\text{H}_2}^3}{p_{\text{NH}_3}^2} = \frac{\alpha P}{2(1+\alpha)} \cdot \frac{27\alpha^3 P^3}{8(1+\alpha)^3} \cdot \frac{(1+\alpha)^2}{(1-\alpha)^2 P^2} = \frac{27}{16} \frac{\alpha^4 P^2}{(1-\alpha^2)^2}$$

$$\Delta G^\circ = (0.0) + 3(0.0) - (2(-16.63)) = +33.27 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \quad K_p = 1.5 \times 10^{-6}$$

$\alpha = 0.0307$; l'ammoniaca a 298 K è dissociata per il 3%.



Espressioni della K

$$K_p = \frac{p_C^\gamma \cdot p_D^\delta}{p_A^\alpha \cdot p_B^\beta} = \frac{\left[\frac{(\gamma' - \gamma r_e) P}{\Sigma} \right]^\gamma \cdot \left[\frac{(\delta' - \delta r_e) P}{\Sigma} \right]^\delta}{\left[\frac{(\alpha' - \alpha r_e) P}{\Sigma} \right]^\alpha \cdot \left[\frac{(\beta' - \beta r_e) P}{\Sigma} \right]^\beta}$$

$$K_p = K_\chi \cdot P^{(\gamma + \delta - \alpha - \beta)} \longleftarrow \Delta$$

Costante delle frazioni molari

$$K_f = \frac{f_C^\gamma \cdot f_D^\delta}{f_A^\alpha \cdot f_B^\beta}$$

Costante delle fugacità

$$K_c = \frac{[C]^\gamma \cdot [D]^\delta}{[A]^\alpha \cdot [B]^\beta}$$

Costante delle conc.

$$K_a = \frac{a_C^\gamma \cdot a_D^\delta}{a_A^\alpha \cdot a_B^\beta}$$

Costante delle attività



- Le **attività** sono quantità adimensionali nelle costanti di equilibrio, K_{eq} , che tengono conto del **comportamento reale** della specie nel sistema (*concentrazioni attive*).
- Per *fasi solide e liquide pure*: L'attività vale **$a = 1$** .
- Per i *gas*: Se la miscela segue la legge dei gas ideali, sostituire l'attività con il valore numerico della pressione parziale del gas in *atm*.
- Per *soluti in soluzioni acquose*: In prima istanza, assumere che le interazioni intermolecolari o inter-ioniche siano trascurabili - per esempio, che le soluzioni siano diluite - e sostituire l'attività del soluto con il valore numerico della molarità del soluto. E' però più corretto valutare sperimentalmente o stimare mediante relazioni empiriche i valori dei coefficienti di attività delle specie.



Principio di Le Chatelier

Effetto delle Variabili del sistema (pressione, temperatura e numero di moli) sull'equilibrio chimico (principio di **Le Chatelier**):

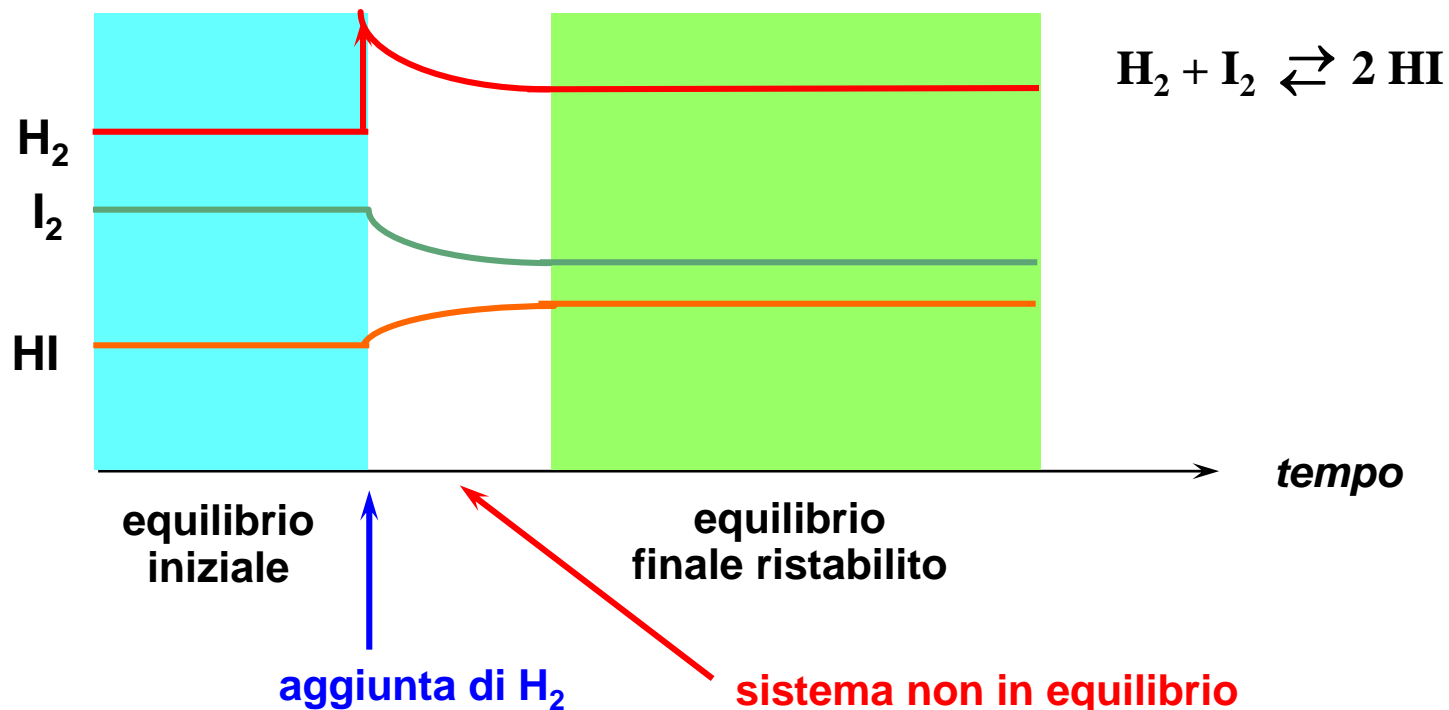
«Se un sistema chimico all'equilibrio subisce una variazione di concentrazione, temperatura, volume, o pressione parziale (**composizione**), allora l'equilibrio si sposta per controbilanciare la variazione imposta e si stabilisce un nuovo equilibrio».

o più in generale


«Qualsiasi variazione nello “*status quo*” attiva una reazione opposta nel sistema sollecitato».

Effetto delle Condizioni sull'Equilibrio (Principio di Le Chatelier)

Se viene modificata una qualsiasi delle condizioni che influenzano l'equilibrio (Pressione, Temperatura, Composizione), il sistema reagisce spostando l'equilibrio per minimizzare la variazione.



Effetto della Pressione su K_{eq} per Gas Ideali

$$K_p = \frac{P_C^\gamma \cdot P_D^\delta}{P_A^\alpha \cdot P_B^\beta} = \frac{\chi_C^\gamma \cdot \chi_D^\delta}{\chi_A^\alpha \cdot \chi_B^\beta} P^{(\gamma+\delta-\alpha-\beta)} = K_\chi P^{(\gamma+\delta-\alpha-\beta)}$$


per reazioni con $\Delta = 0$ $K_p = K_\chi$ equilibrio non influenzato da P

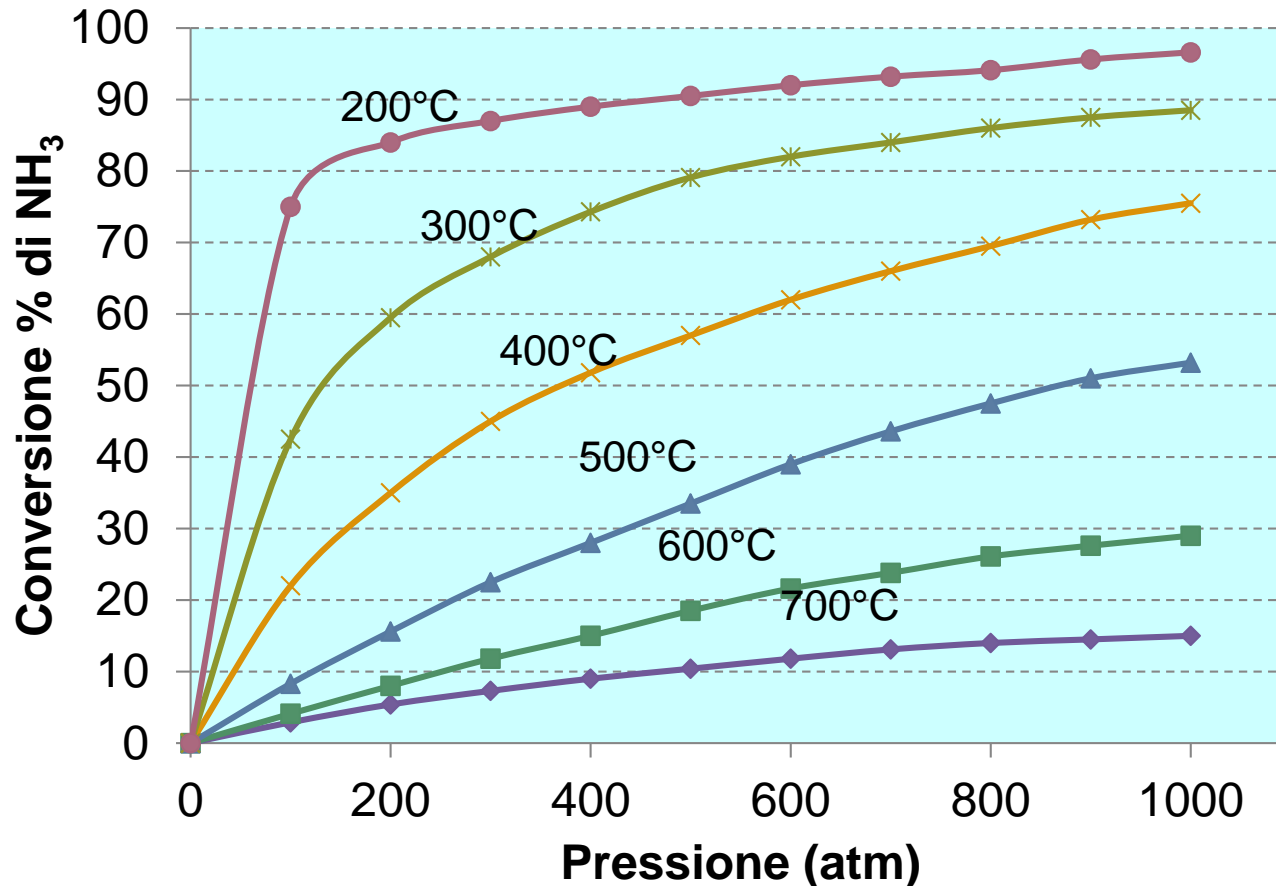
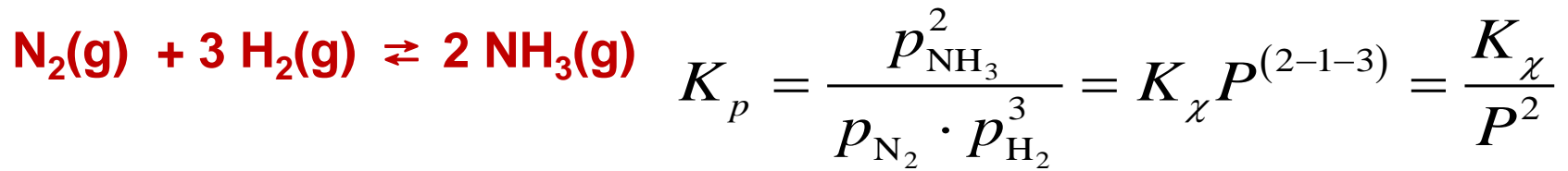
per reazioni con $\Delta > 0$ K_χ deve diminuire per un incremento di P
per fra rimanere K_p inalterata.
La reazione retrocede aumentando P .

per reazioni con $\Delta < 0$ K_χ deve aumentare per un incremento di P
per fra rimanere K_p inalterata. La reazione
forma più prodotti per un aumento di P

Per la reazione di sintesi dell'ammoniaca : $N_2 + 3 H_2 \rightleftharpoons 2 NH_3$

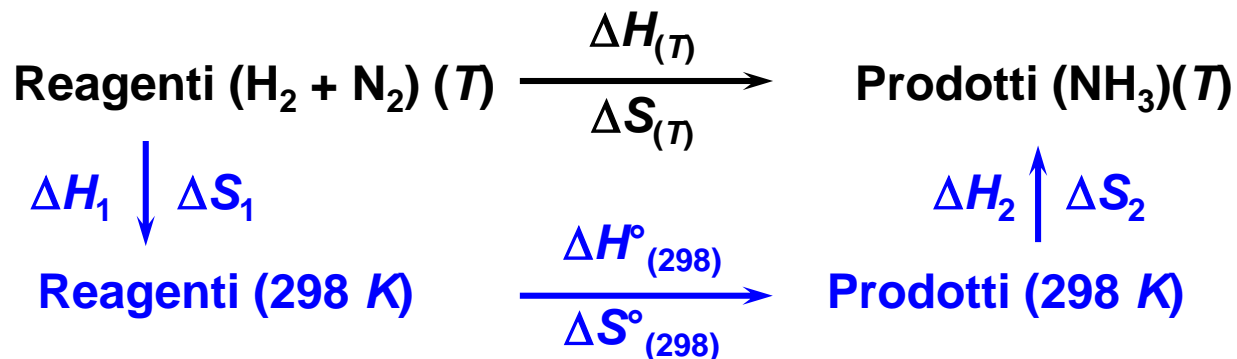
poiché $\Delta = -2$, la reazione è favorita da un aumento della pressione,
su scala industriale si opera a 400 atm di pressione.

Posizione dell'Equilibrio nel Processo Haber

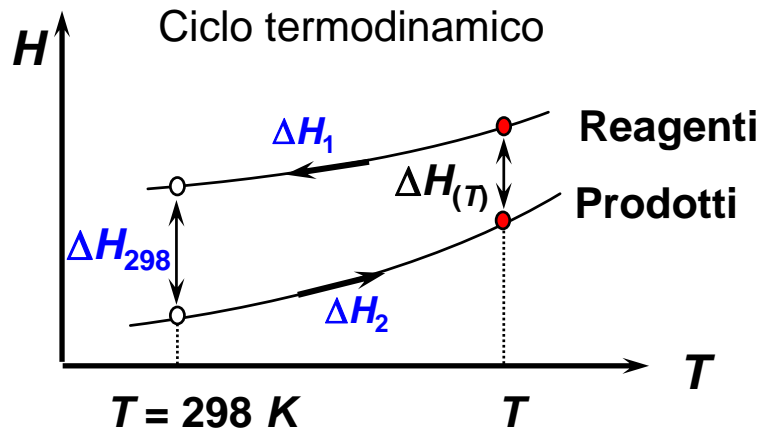


A temperatura costante

Effetto della Temperatura su ΔH e ΔS



Legge di Kirchoff



$$\begin{aligned}
 \Delta H_{(T)} &= H_{\text{prodotti}} - H_{\text{reagenti}} \\
 &= \Delta H_1 + \Delta H_{298}^0 + \Delta H_2 \\
 &= \Delta H^0 + \int c_p(r) dT - \int c_p(p) dT \\
 &= \Delta H^0 + \int \sum v_i c_{pi} dT
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \Delta S_{(T)} &= S_{\text{prodotti}} - S_{\text{reagenti}} \\
 &= \Delta S^0 + \sum v_i c_{pi} \ln \left(\frac{T}{298} \right)
 \end{aligned}$$

Effetto della Temperatura sull'Equilibrio

Per una reazione a pressione costante deve essere :

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \Delta S^0 = -RT \ln K_{eq}$$

da cui

$$\ln K_{eq} = -\frac{\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R}$$

che derivata rispetto a T
con ΔH^0 e ΔS^0 poco
dipendenti dalla T :

$$\frac{d \ln K_{eq}}{dT} = \frac{\Delta H^0}{RT^2}$$

Equazione di van't Hoff

per piccole variazioni di temperatura $\Delta H^0 = \Delta H \cong$ costante si ricava integrando :

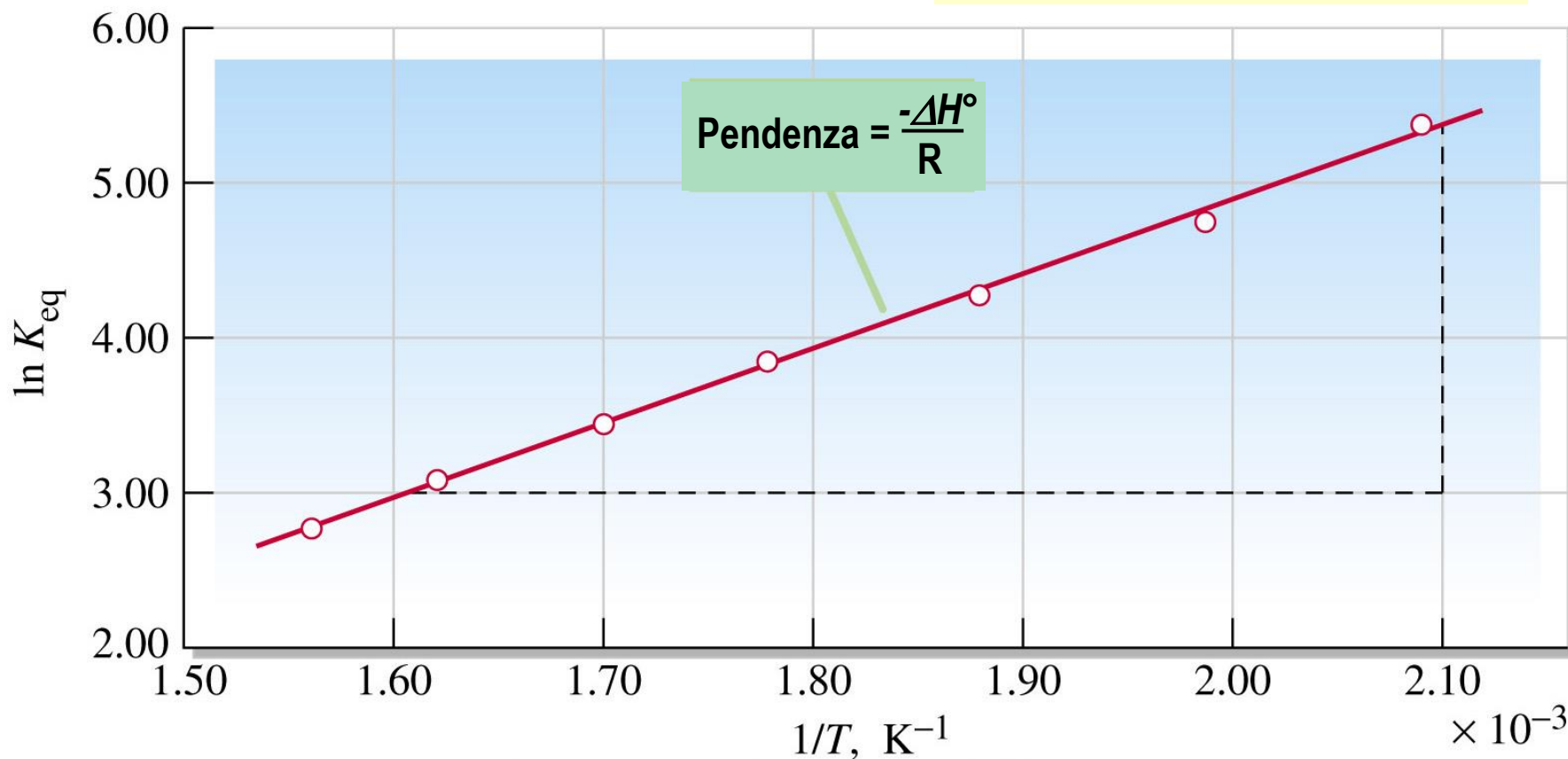
$$\ln \frac{K_{eq(2)}}{K_{eq(1)}} = \frac{\Delta H^0}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

Altri equilibri sono descritti da analoghe relazioni (Es. Clapeyron)

se $\Delta H^0 > 0$	K cresce con T (reazioni esotermiche meno favorite ad alta temperatura)
se $\Delta H^0 < 0$	K diminuisce aumentando T (reazioni endotermiche più favorite ad alta temperatura)

Effetto della Temperatura sull'Equilibrio (1)

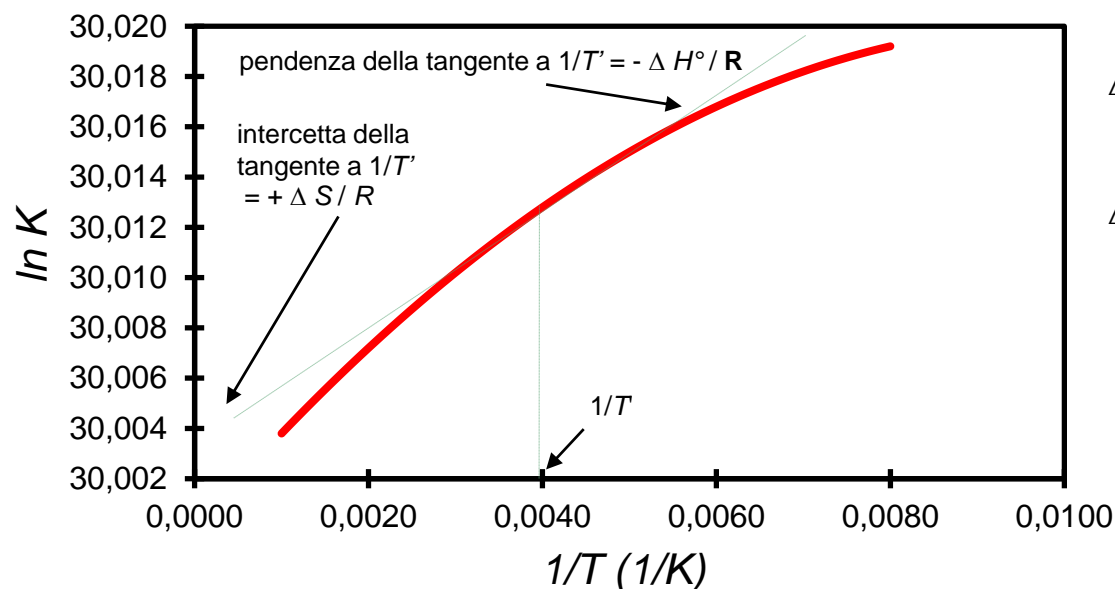
Grafico $\ln K_{eq}$ vs. $1/T$
(Equazione di van't Hoff)



Effetto della Temperatura sull'Equilibrio (2)

Si noti che poiché: $\ln K_T = \frac{\Delta G^0}{RT} = -\frac{\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R}$

un grafico di $\ln K_T$ rispetto a $1/T$ permetterebbe di determinare ΔS^0 e ΔH^0 a certe temperature dall'intercetta e dalla pendenza, rispettivamente, delle tangenti alla curva a tale temperatura :



$$\Delta S^{\circ}_T = + R \times (\text{intercetta della tangente a } T)$$

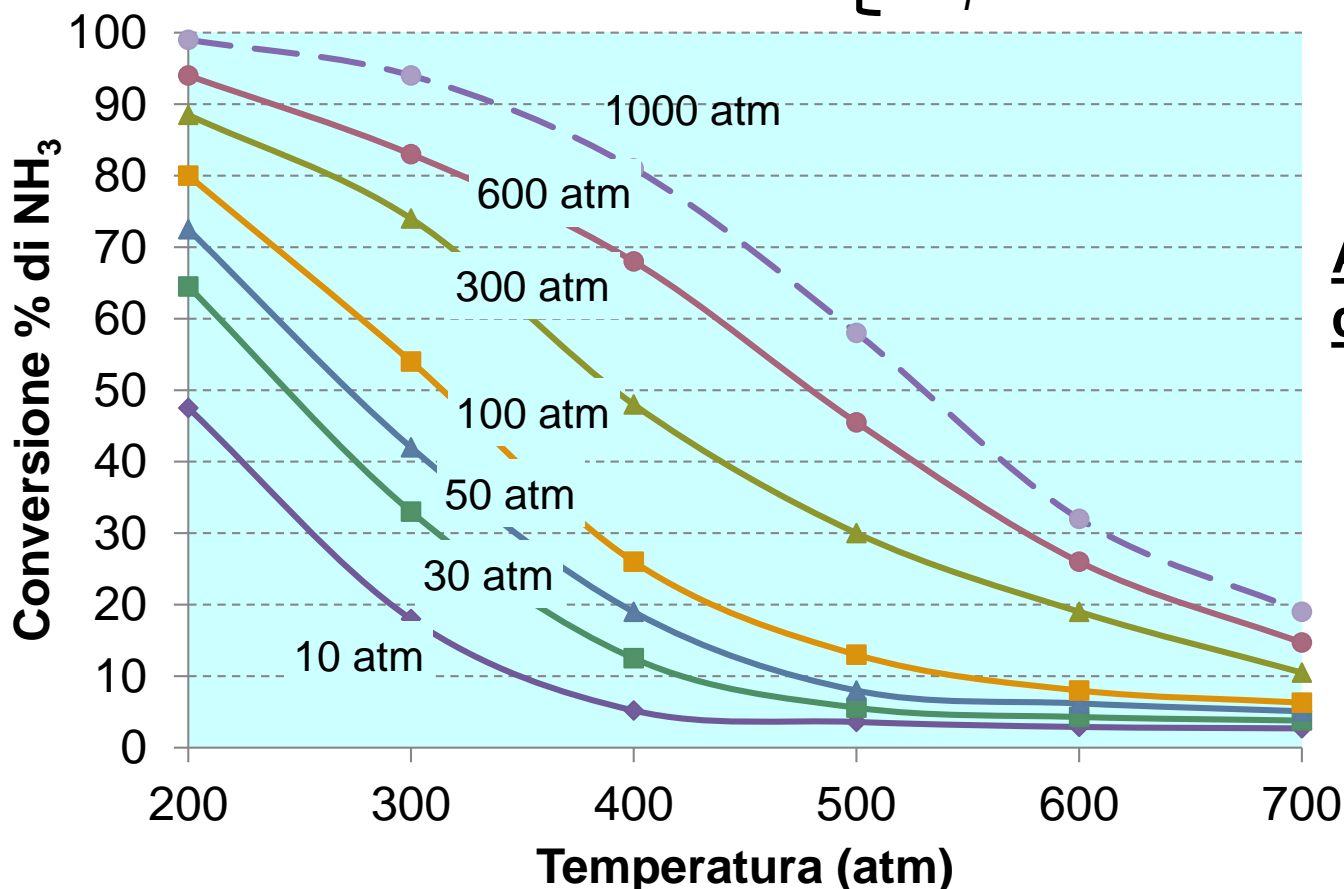
$$\Delta H^{\circ}_T = - R \times (\text{pendenza della tangente a } T)$$

Come sarebbe questo grafico se ΔS° e ΔH° fossero indipendenti dalla temperatura?

Posizione Equilibrio nel Processo Haber (2)



$$\left\{ \begin{array}{l} \Delta G_f^\circ \text{ di NH}_3 = -16.67 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \\ S^\circ = 192.40 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}; \Delta S_f^\circ -198.59 \text{ J/K} \\ \Delta H_f^\circ = -46.19 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \end{array} \right.$$



A pressione costante

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

È positivo e cresce al crescere di T



Fissazione dell'Azoto

I noduli sulle radici di piante di fagiolo contengono batteri del genere *Rhizobium* che aiutano a convertire l'azoto atmosferico nel suolo in forme che la pianta può utilizzare, in particolare ammoniaca.

A vita indipendente (asimbiotici)

- Cianobatteri
- Azotobacter

Associativi

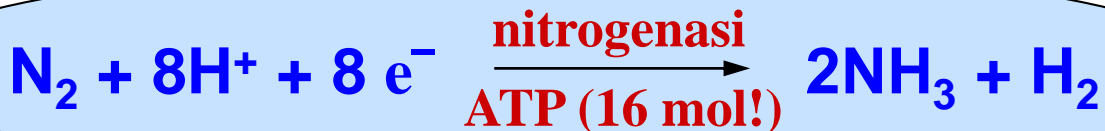
- Rizosfera–Azospirillum
- Licheni–cianobatteri
- Noduli foliari

Simbiotici

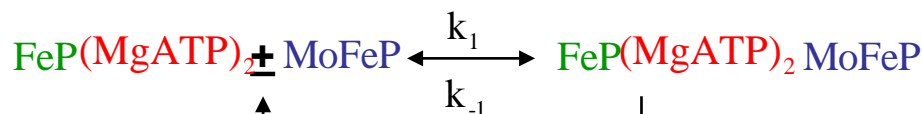
- Legumi-rhizobia
- Actinorhizal-Frankia



Sintesi Biologica di NH₃ via Enzima «Nitrogenasi»



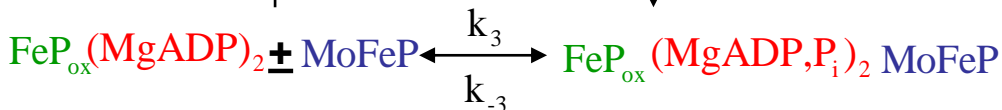
Formazione complesso



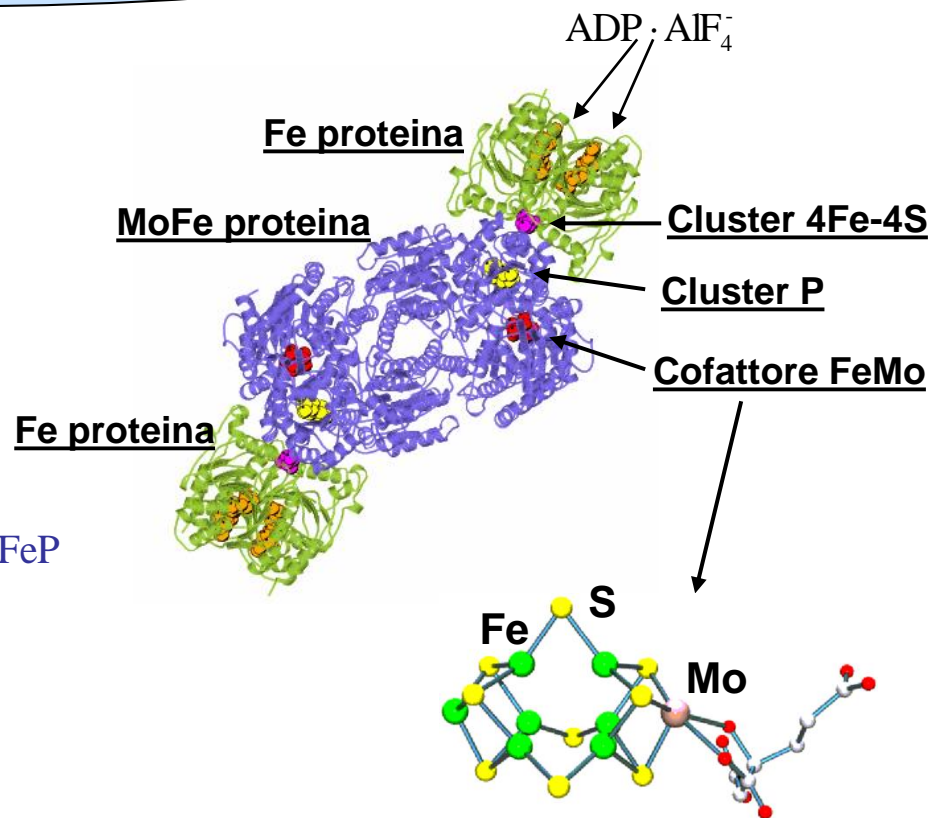
Sostituzione
nucleotide
riduzione

k₄

Rottura ATP
Trasfer. elett.

k₂

Dissociazione complesso

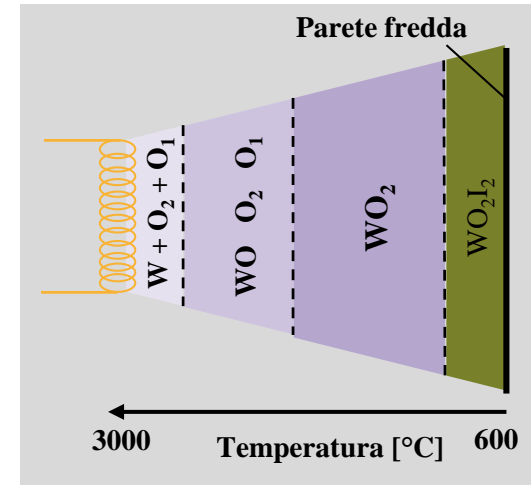
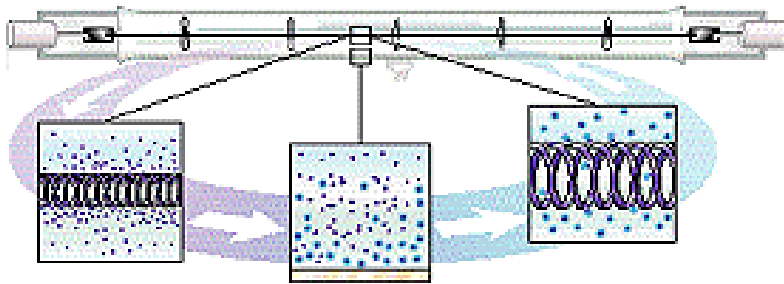


Burgess, Lowe, *Chem. Rev.* 96, 2983 (1996)

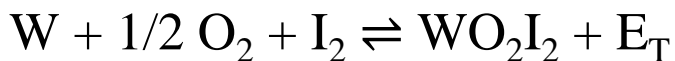
Schindelin, Kisker, Schlessman, Howard, Rees, *Nature* 387, 370 (1997)

Variazione di ΔG con la Temperatura

La lampada alogena



IL FILAMENTO DI TUNGSTENO, quando è riscaldato da una corrente elettrica, emette luce. Le temperature molto elevate prodotte portano ad una rapida evaporazione del filamento metallico, con effusione costante di vapori di iodio (porpora).



- Sequenza di reazioni:

$$W + \frac{1}{2} O_2 + I_2 \rightarrow WO_2I_2$$

$$WO_2I_2 \rightarrow WO_2 + I_2$$

$$WO_2 \rightarrow WO + \frac{1}{2} O_2$$
- Reazione sul filamento:

$$WO \rightarrow W + \frac{1}{2} O_2 + E_T$$

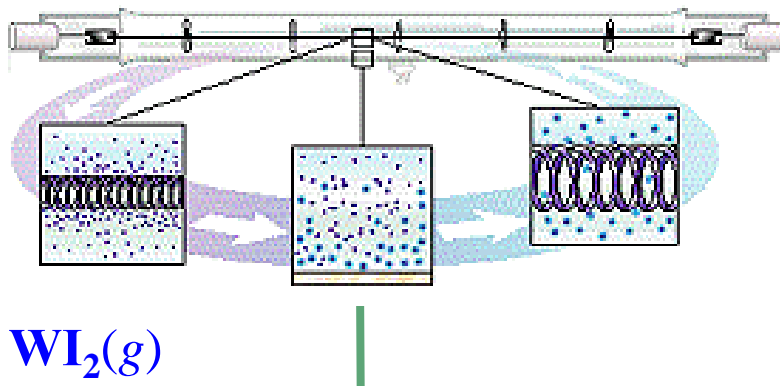
⇒ W si raffredda, ripristina il filamento

⇒ ρ_W bassa → previene l'evaporaz.



Variazione di ΔG con la Temperatura

La lampada alogena



I vapori di TUNGSTENO PIU' FREDDI in vicinanza delle pareti di vetro si combinano con i vapori di iodio, $\text{I}_2(g)$, il gas alogeno (viola) usato per riempire il bulbo. Il vapore di ioduro di tungsteno così creato può diffondere liberamente sul filamento caldo.

La DECOMPOSIZIONE dello ioduro di tungsteno avviene quando le molecole WI_2 sono scaldate dal filamento. Questo processo deposita tungsteno metallico sul filamento e rilascia I_2 gas nel bulbo, completando la sequenza del " ciclo alogeno".