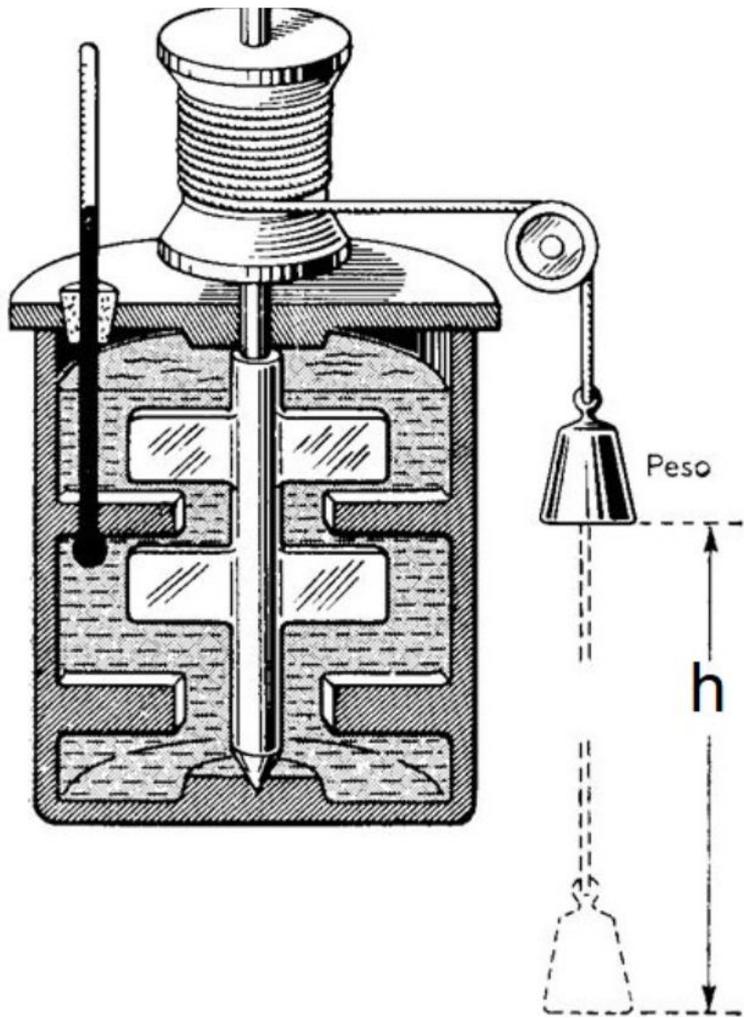


Principi di termodinamica applicata alla (bio)chimica

Le funzioni di stato

IL PRIMO PRINCIPIO

Il primo principio della termodinamica stabilisce l'equivalenza tra **calore e lavoro** e, di conseguenza, la conservazione dell'energia: è possibile convertire una forma di energia in un'altra (ad esempio lavoro meccanico in calore), ma non è possibile produrre energia dal nulla, o far scomparire energia nel nulla.



Il mulinello di Joule misura il lavoro compiuto dal peso che cade e l'aumento di temperatura dell'acqua; dimostra la conversione di lavoro meccanico in calore.

LE REAZIONI CHIMICHE POSSONO PRODURRE ENERGIA: COME?

Molte reazioni chimiche producono energia. Ad esempio la combustione del metano produce calore:



Il primo principio dice che non si può produrre energia dal nulla; dunque da dove viene il calore di combustione del metano?

Il calore di combustione del metano deriva dal fatto che **le energie di legame nelle molecole dei prodotti sono maggiori di quelle nelle molecole dei reagenti**: la reazione converte energia chimica in calore.

OGNI MOLECOLA CONTIENE ENERGIA

L'esempio della combustione del metano ci chiarisce un principio importante: ogni molecola contiene una certa quantità di energia nella forma dell'energia di legame tra gli atomi che la compongono.

In una reazione chimica alcuni legami tra atomi si rompono e altri si formano; energia viene assorbita quando i legami si rompono e viene emessa quando si formano e il calore di reazione è la differenza tra l'energia emessa e quella assorbita.

LE ENERGIE DI LEGAME SONO FUNZIONI DI STATO

L'energia di legame tra gli atomi in una molecola è una **funzione di stato** di quella molecola, cioè è indipendente dal modo in cui la molecola è stata prodotta: la CO₂ prodotta dalla respirazione cellulare ha le stesse energie di legame della CO₂ prodotta con la combustione del metano nel fornello della cucina.

PERCHE' LE REAZIONI CHIMICHE AVVENGONO?

Una miscela di metano, ossigeno, CO₂ e acqua conservata in un recipiente chiuso va incontro al consumo di metano e alla formazione di CO₂ fino alla quasi scomparsa del metano, secondo la reazione:



Esiste cioè una **direzione preferenziale** della reazione e noi vogliamo indagare da che cosa è determinata.

LE CAUSE DEGLI EVENTI: ENTALPIA ED ENTROPIA

L'ENTALPIA

L'energia che noi siamo abituati a vedere e considerare nella vita quotidiana prende il nome tecnico di **entalpia** e si misura in Joules o in calorie. Il calore di reazione e l'energia di legame sono forme chimiche di entalpia.

Le reazioni chimiche sono sempre reversibili: la combustione del metano, considerata prima può essere costretta a procedere in direzione inversa aumentando la temperatura del sistema: in questo caso l'ambiente fornisce il calore necessario. Però le temperature richieste sono, in questo caso, molto elevate e difficili da raggiungere in pratica; questo fa sì che la reazione appaia irreversibile. Quindi, in pratica, l'entalpia spinge quasi sempre la reazione nella direzione in cui il calore viene emesso, anziché assorbito.

L'ENTROPIA

L'entropia è una misura della probabilità dello stato termodinamico considerato ed ha le dimensioni di Joule/K. L'essere umano non è abituato a ragionare in termini statistico-probabilistici: per noi una causa “deve” produrre un effetto, ed il mondo, osservato alla dimensione accessibile ai nostri sensi è effettivamente deterministico. Ma al livello dimensionale delle molecole, che sono tantissime e piccolissime, gli eventi hanno una componente statistico-probabilistica molto importante. Considereremo tra un istante un esempio per chiarire la natura probabilistica di un evento noto a tutti.

Per concludere: le reazioni chimiche, come qualunque altro evento fisico, procedono nella direzione in cui viene **minimizzata l'energia potenziale (minima entalpia) e massimizzata la componente probabilistica (massima entropia)**.

L'ASCIUGATURA DEL BUCATO



Isola della Giudecca, 2018, foto di Andrea Bellelli

Chi ha studiato al Liceo Classico?

*Denique fluctifrago suspensae in litore vestes
uvescunt, eadem dispansae in sole serescunt.
At neque quo pacto persederit umor aquai
visum est, nec rursus quo pacto fugerit aestu.
In parvas igitur partes dispergitur umor
quas oculi nulla possunt ratione videre.*

(Tito Lucrezio Caro, De Rerum Natura, I, 305-310)

L'asciugatura del bucato è un interessante esperimento di termodinamica: supponiamo che il bucato sia stato fatto alla temperatura di 40° e sia stato steso al sole in una calda giornata d'estate, con una temperatura ambiente di 40° .

Inizialmente il bucato sarà bagnato e caldo, ma dopo un breve tempo comincerà ad **asciugarsi e a raffreddarsi**, nonostante il sole.

Come aveva già capito Lucrezio nel I secolo a.C., **l'acqua evapora nella forma di molecole isolate** (che lui chiamava atomi); per fare questo è necessario che si rompano i legami chimici deboli che legano le molecole d'acqua le une alle altre e questo richiede **energia, che il bucato estrae dall'ambiente** raffreddandosi.

Dal punto di vista dell'entalpia il processo è sfavorevole, ma è reso possibile dal fatto che il calore di evaporazione dell'acqua non è così grande che l'ambiente non possa fornirlo.

La causa effettiva del processo è però l'aumento dell'entropia del sistema: le molecole d'acqua in forma di vapore sono più disperse che nella fase liquida adesa al tessuto, quindi la probabilità che una molecola abbandoni il liquido per disperdersi nell'atmosfera è molto più grande della probabilità che una molecola d'acqua dall'atmosfera si unisca alla fase liquida adesa al tessuto.

Il secondo principio

Il secondo principio della termodinamica stabilisce che non è possibile convertire integralmente il calore in lavoro. Per contro l'inverso è possibile: è cioè possibile convertire integralmente il lavoro in calore.

La ragione di questa differenza sta nel fatto che il calore è una energia disordinata, e per convertirla in lavoro è necessario "ordinarla".

Per spiegare il concetto di ordine e disordine senza ricorrere ad esperimenti complicati, prendiamo l'esempio del vento e della temperatura.

La temperatura di un gas come l'aria è una misura dell'energia cinetica media delle sue molecole; **a temperatura ambiente le molecole si muovono con velocità alquanto elevate**, nell'ordine di un migliaio di km/h. Questa energia cinetica però non può essere facilmente sfruttata perché è disordinata: le molecole si muovono in tutte le direzioni.

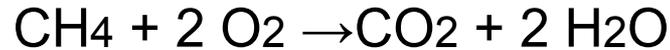


Il **vento invece, è un movimento ordinato** delle molecole d'aria e anche se ha velocità di qualche decina di km/h può essere convertito in energia meccanica, come si fa nelle barche a vela.

LA CINETICA CHIMICA

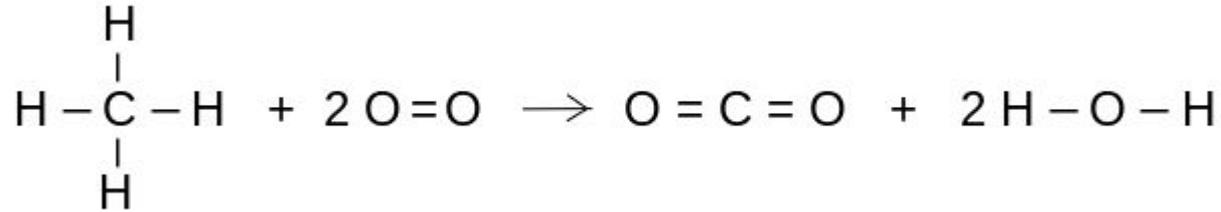
Le reazioni chimiche: velocità ed equilibrio

Le **reazioni chimiche sono trasformazioni** nelle quali una o più molecole vanno incontro al **riarrangiamento dei legami** tra gli atomi che le compongono. Ad esempio la fiamma del fornello di cucina è prodotta dalla reazione di combustione del metano con l'ossigeno dell'aria:



Si chiamano **reagenti** le molecole che entrano nella reazione (CH₄ e O₂) e **prodotti** quelle che ne escono (CO₂ e H₂O).

Analizziamo in dettaglio la reazione di combustione del metano, scrivendo le formule di struttura dei reagenti e dei prodotti:



Vediamo che nei reagenti il carbonio è legato all'idrogeno, mentre gli atomi di ossigeno sono legati tra loro; nei prodotti invece il carbonio è legato all'ossigeno, l'idrogeno è legato all'ossigeno e gli atomi di ossigeno non sono più legati tra loro; ovvero perché la reazione potesse avvenire è stato necessario rompere i legami C-H e O=O per formare i nuovi legami C=O e H-O.

Il mondo è pieno di sostanze infiammabili (come il metano dell'esempio precedente) esposte all'ossigeno dell'aria: perché non prendono fuoco istantaneamente? E perché invece quando il fuoco si appicca poi è difficile spegnerlo? **Ogni reazione chimica inizia con la rottura dei legami**



chimici dei reagenti, e questo richiede energia; se l'ambiente non fornisce energia la reazione non può iniziare. Una volta che la reazione è iniziata, può procedere da sola se produce l'energia sufficiente (come fa un incendio).

L'ENERGIA DI ATTIVAZIONE

L'energia necessaria per far iniziare una reazione chimica si chiama **energia di attivazione** e corrisponde all'**energia necessaria per rompere almeno uno dei legami chimici** presenti nella molecola del reagente. Poiché le energie di legame sono elevate, alla temperatura ambiente soltanto poche molecole del reagente possiedono energia cinetica pari all'energia di legame; soltanto queste molecole muovendosi e urtandosi possono rompere i propri legami chimici e iniziare la reazione.

Poiché poche molecole possiedono energia cinetica pari all'energia di attivazione, le reazioni chimiche normalmente avvengono soltanto a carico di una piccola frazione delle molecole del reagente e ci appaiono **lente**. Un modo per accelerarle è riscaldare il sistema, perché il calore si traduce in energia cinetica delle molecole.

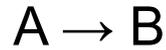
PER RIASSUMERE

- Le reazioni chimiche sono trasformazioni in genere associate a emissione o assorbimento di energia.
- L'energia può assumere le due forme di **entalpia** (calore di reazione) ed **entropia** (differenza di probabilità degli stati iniziale e finale).
- Le reazioni sono **lente** perché possono avvenire soltanto a carico di quella **piccola frazione di molecole che possiedono energia cinetica pari all'energia di attivazione**, necessaria per rompere uno o più legami chimici
- **Le reazioni accelerano se noi riscaldiamo il sistema**, cioè forniamo maggiore energia cinetica alle molecole

LA CINETICA CHIMICA

La cinetica è quella branca della chimica generale che studia la velocità delle reazioni chimiche.

Prendendo come esempio una reazione semplice in cui una molecola di reagente si converte in una molecola di prodotto:



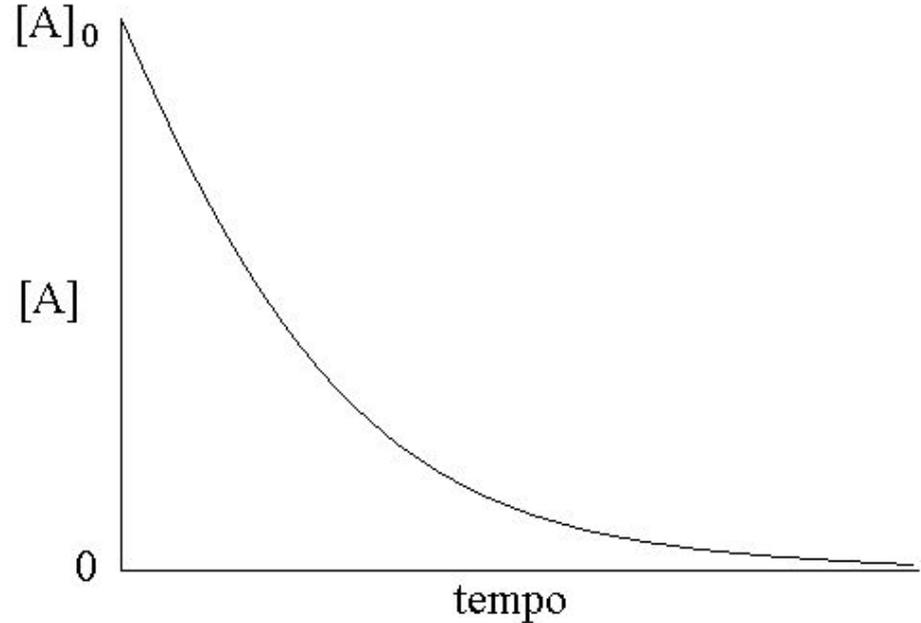
la velocità è definita come la variazione di concentrazione del reagente (presa con segno negativo) nell'unità di tempo:

$$v = - \delta[A] / \delta t$$

IL CONSUMO DEL REAGENTE E' ESPONENZIALE

Consideriamo ancora la reazione in cui una molecola del reagente A si trasforma in B. Poiché ogni molecola di A ha la stessa probabilità di convertirsi in B nell'unità di tempo δt , noi abbiamo che:

$$v = - \delta[A] / \delta t = k [A]$$



dove k è una costante che misura la probabilità che la reazione avvenga e [A] indica la concentrazione (= quantità / volume) del reagente A.

La costante cinetica k è correlata all'energia di attivazione dalla **legge di Arrhenius**: $k = X e^{-E_{att} / RT}$

IL TEMPO DI DIMEZZAMENTO

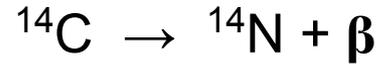
Si chiama **tempo di dimezzamento** il tempo necessario perché la concentrazione del reagente diventi la metà di quella che era all'inizio dell'esperimento.

Il ^{14}C

Un tipico esempio di reazione che segue un andamento esponenziale è la trasformazione dei nuclei radioattivi, e un caso di particolare interesse è quello dell'**isotopo 14 del carbonio**.

L'azoto dell'atmosfera (^{14}N ; 7 protoni e 7 neutroni) viene in piccolissima parte trasformato nell'isotopo 14 del carbonio (^{14}C ; 6 protoni e 8 neutroni) dall'irraggiamento cosmico. Il ^{14}C così formato reagisce con l'ossigeno e forma $^{14}\text{CO}_2$. L'anidride carbonica radioattiva viene captata dalle piante insieme con quella non radioattiva e convertita in zuccheri ed altri composti biologici. Conseguenza che **il carbonio presente nell'organismo di tutti i viventi è per una piccolissima percentuale ^{14}C** .

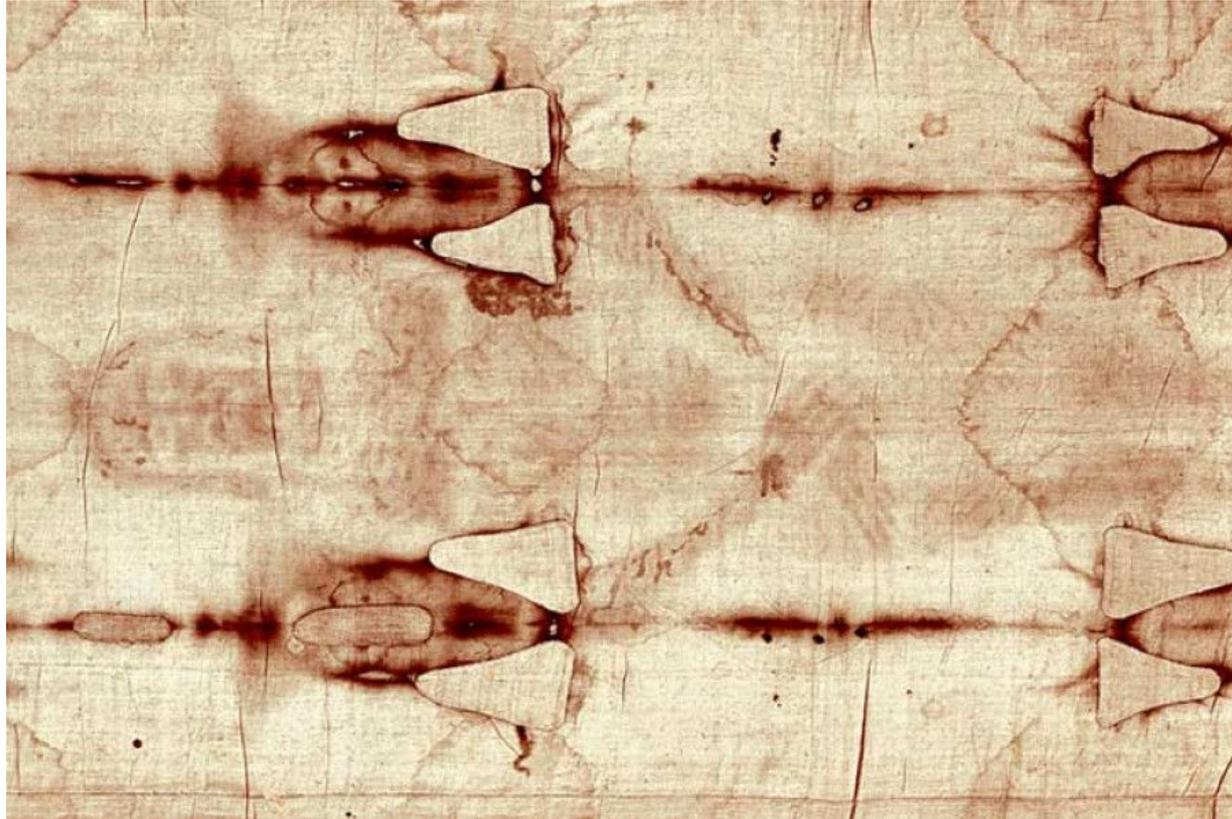
Il ^{14}C è radioattivo e si ritrasforma in ^{14}N con emissione di tipo β :



Quando l'organismo muore il ^{14}C non può essere più acquisito dall'ambiente e il rapporto isotopico $^{14}\text{C} / ^{12}\text{C}$ diminuisce perché il ^{12}C è stabile e non si trasforma. Pertanto il rapporto $^{14}\text{C} / ^{12}\text{C}$ misura la distanza temporale dalla morte dell'organismo.

Il tempo di dimezzamento del ^{14}C è di 5730 anni; pertanto il rapporto $^{14}\text{C} / ^{12}\text{C}$ è adatto per determinare intervalli temporali compresi tra alcuni secoli e parecchie decine di millenni prima della morte dell'organismo.

LA SACRA SINDONE DI TORINO E' UN ARTEFATTO



Il tessuto della sacra sindone di Torino, ritenuta il lenzuolo funebre in cui fu avvolto il corpo di Cristo, è stato datato con il ^{14}C , ed è risultato risalire al basso Medio Evo, un'epoca in cui la produzione di false reliquie era fiorente.

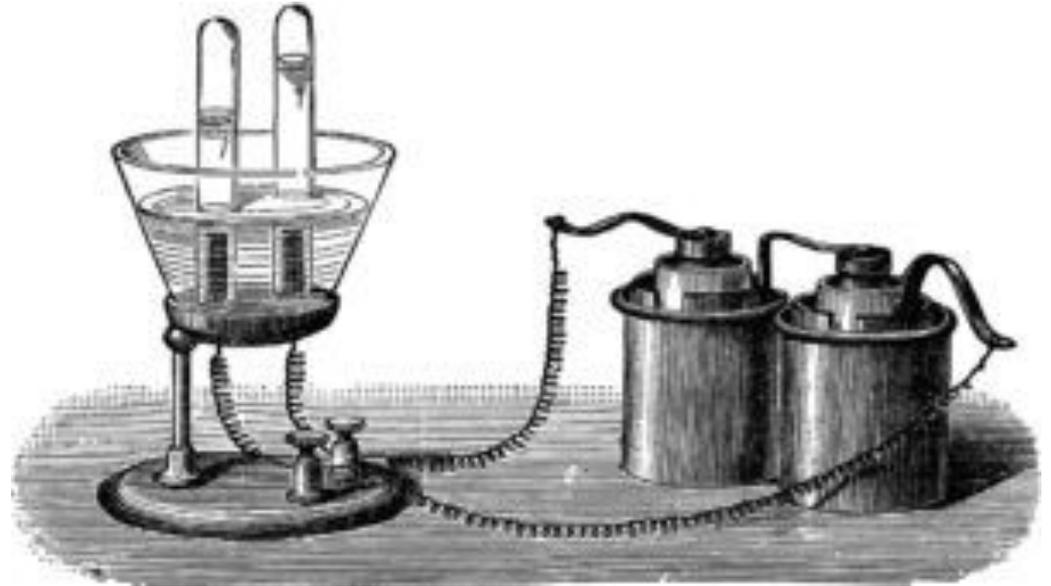
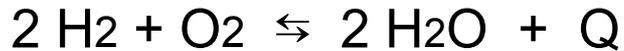
REAZIONI REVERSIBILI: L'EQUILIBRIO CHIMICO

REAZIONI REVERSIBILI

Tutte le reazioni chimiche sono teoricamente reversibili, cioè capaci di procedere sia dai reagenti verso i prodotti che nella direzione inversa. Però, in genere le energie di legame dei prodotti e dei reagenti sono tra loro diverse e questo comporta la presenza del **calore di reazione**, visto in precedenza. Il primo principio della termodinamica ci dice che **l'energia si conserva**; pertanto se in una direzione la reazione produce calore, nella direzione opposta deve assorbire calore dall'ambiente, e può accadere che il calore richiesto sia troppo grande perché l'ambiente lo possa fornire. In questo caso la reazione ci appare come **irreversibile**.

LA FORMAZIONE DELL'ACQUA E L'ELETTROLISI

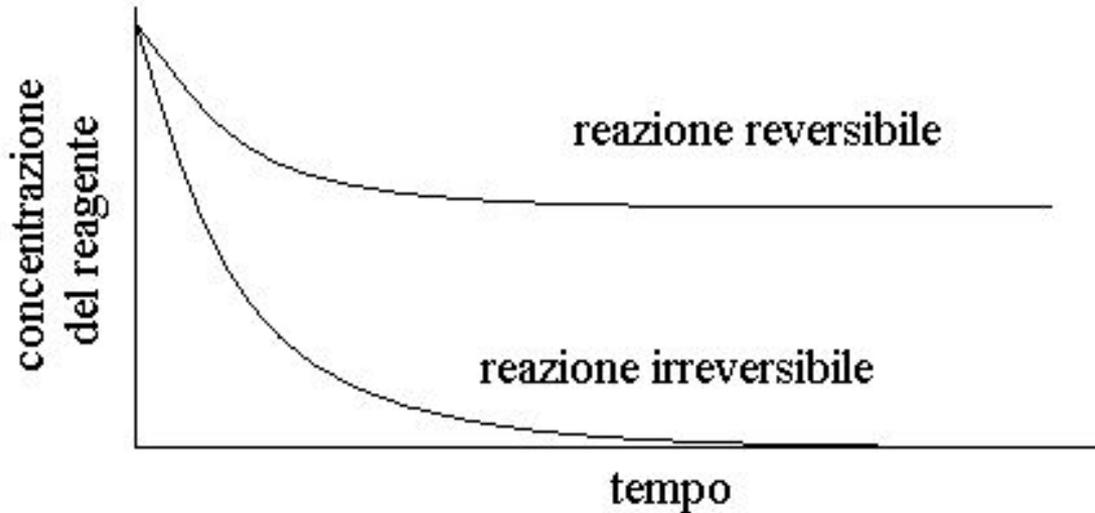
La reazione di formazione dell'acqua è una reazione apparentemente irreversibile perché associata all'emissione di una grande quantità di energia:



Ciononostante, **se noi forniamo energia** sotto forma di una corrente elettrica di adeguato voltaggio, possiamo forzare la reazione nella direzione opposta e riformare idrogeno e ossigeno (**elettrolisi dell'acqua**).

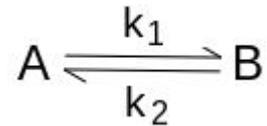
L'EQUILIBRIO CHIMICO

Le reazioni reversibili raggiungono una **condizione di equilibrio** nella quale sembrano arrestarsi:



LA CONDIZIONE DI EQUILIBRIO E' DINAMICA

Nella condizione di equilibrio il reagente non smette di trasformarsi in prodotto; ciò che accade è che **la velocità con la quale il reagente si consuma trasformandosi in prodotto è esattamente uguagliata dalla velocità con la quale il reagente viene riformato nella reazione inversa**, a spese del prodotto. Se indichiamo la reazione come segue:



la condizione di equilibrio comporta: $[A]_{eq} k_1 = [B]_{eq} k_2$

da cui si può facilmente ottenere la legge di azione delle masse:

$$[B]_{eq} / [A]_{eq} = k_1 / k_2 = K_{eq}$$

LA LEGGE DI AZIONE DELLE MASSE

La legge di azione delle masse fu formulata dai chimici tedeschi Cato Guldberg and Peter Waage in 1864, ma alla sua scoperta parteciparono anche Claude Berthollet e Jakobus van t'Hoff. Dice che:

“nella condizione di equilibrio di una reazione chimica è costante il rapporto tra il prodotto delle concentrazioni dei prodotti e il prodotto delle concentrazioni dei reagenti, ciascuno elevato al suo coefficiente stechiometrico”

LA CONDIZIONE DI EQUILIBRIO E' IL DESTINO OBBLIGATO DI QUALUNQUE REAZIONE CHIMICA

In un sistema termodinamico capace di una reazione chimica che si trova in una condizione di non-equilibrio, la velocità della reazione diretta è maggiore di quella della reazione inversa oppure che è vero l'opposto: una delle due velocità deve prevalere sull'altra. La reazione che ha maggiore velocità consuma più rapidamente il suo reagente e quindi rallenta sé stessa mentre accelera la sua inversa. **Questo processo continua fino a quando le due velocità si eguagliano e viene quindi raggiunta la condizione di equilibrio.**

IL PRINCIPIO DI LE CHATELIER

Se ad un sistema termodinamico inizialmente in condizione di equilibrio viene applicata una perturbazione, il sistema viene spostato in una condizione di non-equilibrio e reagisce cercandone una nuova.

Il principio di Le Chatelier stabilisce che **la nuova condizione di equilibrio si trova nella direzione che si oppone alla perturbazione.**

UN ESEMPIO DEL PRINCIPIO DI LE CHATELIER

Consideriamo un sistema termodinamico formato da 1 litro di acqua contenente 1 millimole di acido acetico. Questo sistema è capace della reazione chimica reversibile:



La legge di azione delle masse ci dice:

$$K = [\text{CH}_3\text{-COO}^-] [\text{H}_3\text{O}^+] / [\text{CH}_3\text{-COOH}] [\text{H}_2\text{O}]$$

Poiché la concentrazione dell'acqua nel sistema è molto grande la possiamo considerare costante e semplificare:

$$K_a = [\text{CH}_3\text{-COO}^-] [\text{H}_3\text{O}^+] / [\text{CH}_3\text{-COOH}]$$

Il valore numerico della K_a definita nell'esempio è:

$$K_a = [\text{CH}_3\text{-COO}^-] [\text{H}_3\text{O}^+] / [\text{CH}_3\text{-COOH}] = 1,8 \times 10^{-5} \text{ M}$$

Pertanto ad una concentrazione di acido pari a:

$$[\text{CH}_3\text{-COO}^-] + [\text{CH}_3\text{-COOH}] = 10^{-3} \text{ M}$$

ed assumendo che:

$$[\text{CH}_3\text{-COO}^-] \approx [\text{H}_3\text{O}^+]$$

possiamo facilmente stimare:

$$[\text{CH}_3\text{-COO}^-] \approx 1,25 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$1,25 \times 10^{-4} \times 1,25 \times 10^{-4} / 8,75 \times 10^{-4} \approx 10^{-5} \text{ M}$$

Se noi aggiungiamo 9 litri di acqua alla soluzione iniziale, portando il volume a 10 litri, la concentrazione dell'acido acetico sarà diminuita di 10 volte:

$$[\text{CH}_3\text{-COO}^-] + [\text{CH}_3\text{-COOH}] = 10^{-4} \text{ M}$$

e la condizione raggiunta sarà di non-equilibrio:

$$1,25 \times 10^{-5} \times 1,25 \times 10^{-5} / 8,75 \times 10^{-5} = 1,8 \times 10^{-6} \text{ M} \neq K_a$$

Il sistema troverà una nuova condizione di equilibrio aumentando la dissociazione dell'acido:

$$[\text{CH}_3\text{-COO}^-] \approx 3,44 \times 10^{-5} \text{ M}$$

$$3,44 \times 10^{-5} \times 3,44 \times 10^{-5} / 6,56 \times 10^{-5} \approx 10^{-5} \text{ M}$$

La perturbazione imposta al sistema è l'aumento di volume: abbiamo disperso le molecole di acido in un volume più grande. Il sistema ha reagito alla perturbazione aumentando la dissociazione dell'acido: ovvero ha cercato di occupare il volume fornito. Questo è un esempio di applicazione del principio di Le Chatelier.

SPIEGAZIONE DEI CALCOLI EFFETTUATI

Come sono stati effettuati i calcoli dell'esempio precedente?

Assumendo $[\text{CH}_3\text{-COO}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+]$ la legge di azione delle masse dà:

$$\begin{aligned} K_a &= [\text{CH}_3\text{-COO}^-] [\text{H}_3\text{O}^+] / [\text{CH}_3\text{-COOH}] = \\ &= [\text{CH}_3\text{-COO}^-]^2 / (C_a - [\text{CH}_3\text{-COO}^-]) = 1,8 \times 10^{-5} \text{ M} \end{aligned}$$

Chiamiamo X il termine incognito $[\text{CH}_3\text{-COO}^-]$ e riformuliamo:

$$X^2 + 1,8 \times 10^{-5} X - 1,8 \times 10^{-5} C_a = 0$$

La soluzione dell'equazione di secondo grado ci dà la concentrazione di $\text{CH}_3\text{-COO}^-$ da cui otteniamo facilmente $[\text{CH}_3\text{COOH}] = C_a - [\text{CH}_3\text{-COO}^-]$