

ΔG° , K_{eq} e spontaneità delle reazioni

Questa scheda fornisce l'opportunità di riesaminare in modo rapido alcuni concetti di chimica generale che facilitano la comprensione degli aspetti energetici correlati al metabolismo. Il richiamo è necessariamente sintetico e un eventuale approfondimento del tema può essere più opportunamente svolto su un qualsiasi libro di chimica.

La tendenza di una reazione chimica a decorrere può essere descritta dalla costante di equilibrio della reazione. Consideriamo una reazione chimica generica a cui partecipano i reagenti A e B per dare i prodotti C e D, rappresentandola con la seguente equazione:



dove a , b , c e d sono i coefficienti stechiometrici che indicano le moli dei rispettivi reagenti e prodotti. La costante di equilibrio della reazione, K_{eq} , è data dalla relazione:

$$K_{eq} = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b} \quad (1)$$

dove $[A]$, $[B]$, $[C]$ e $[D]$ sono le concentrazioni delle rispettive sostanze quando il sistema ha raggiunto l'equilibrio, ossia quando la velocità con cui i reagenti si trasformano in prodotti (reazione diretta) è pari alla velocità con cui i prodotti si ritrasformano in reagenti (reazione inversa). Ciascuna delle quantità riportate nella relazione (1) è elevata al rispettivo coefficiente stechiometrico che compare nell'equazione. Il valore di K_{eq} dipende dalla temperatura a cui si svolge la reazione e indica i rapporti fra concentrazioni dei prodotti e concentrazioni dei reagenti all'equilibrio. È intuitivo comprendere che valori elevati di K_{eq} ($\gg 1$) indicano una predominanza all'equilibrio dei prodotti rispetto ai reagenti; in altre parole, la reazione tende a decorrere fino a che i reagenti si sono trasformati (quasi) completamente nei prodotti. Al contrario, bassi valori di K_{eq} ($\ll 1$) suggeriscono la presenza all'equilibrio di maggiori concentrazioni di reagenti rispetto ai prodotti, a indicare che la reazione in pratica non si svolge. Un valore $K_{eq} = 1$, indica uguali con-

centrazioni di reagenti e prodotti all'equilibrio.

Gibbs dimostrò che la variazione di energia libera di una qualsiasi reazione chimica (ΔG) dipende dalla variazione di energia libera standard (ΔG°) – una costante termodinamica tipica della reazione – e da un termine che esprime le concentrazioni iniziali di reagenti e prodotti:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{[C]_i^c \cdot [D]_i^d}{[A]_i^a \cdot [B]_i^b} \quad (2)$$

Dove $[A]_i$, $[B]_i$, $[C]_i$ e $[D]_i$ sono le concentrazioni iniziali delle rispettive sostanze, R è la costante universale dei gas e T la temperatura assoluta (in kelvin).

Il ΔG indica dunque quanto una reazione sia lontana dalla posizione di equilibrio. All'equilibrio chimico, $\Delta G = 0$, ossia il sistema non può più svolgere né assorbire energia rispetto all'ambiente. In queste condizioni, le concentrazioni iniziali dei reagenti e dei prodotti corrispondono a quelle all'equilibrio, pertanto è possibile sostituire $[A]_i^a$ con $[A]^a$, $[B]_i^b$ con $[B]^b$ e così via, nell'equazione (2).

Dato che $[C]^c \cdot [D]^d / [A]^a \cdot [B]^b = K_{eq}$, ne consegue che all'equilibrio la relazione (2) diventa:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_{eq} \quad (3)$$

Alla luce della stretta relazione fra ΔG° e K_{eq} , adesso comprendiamo che la costante termodinamica ΔG° non è altro che un secondo modo di rappresentare la tendenza di una reazione a decorrere. Il ΔG° viene espresso in kJ/mol o in kcal/mol. Quando $K_{eq} \gg 1$, il valore di ΔG° è fortemente negativo: la reazione va a completamento, dunque avviene spontaneamente ed è irreversibile; quando $K_{eq} \ll 1$, il valore di ΔG° è fortemente positivo: la reazione non si svolge spontaneamente.

Il valore ΔG° è riferito a condizioni standard di temperatura (25 °C), pressione (1 atm) e concentrazione dei reagenti (1 M). In biochimica, il valore subisce una correzione, considerando che la reazione si svolge a pH 7,0, e viene indicato con il simbolo $\Delta G^{\circ'}$. La **tabella** a pagina seguente riassu-

me la relazione fra K_{eq} , $\Delta G^{\circ'}$ e la direzione della reazione in condizioni standard.

Le reazioni con valori fortemente negativi di $\Delta G^{\circ'}$ decorrono spontaneamente; le

reazioni il cui $\Delta G^{\circ'}$ è positivo non avvengono spontaneamente ed è necessario fornire energia affinché queste possano svolgersi.

Tabella Relazione fra K_{eq} e $\Delta G^{\circ'}$

Quando K_{eq} è:	$\Delta G^{\circ'}$ è:	Iniziando con concentrazioni 1 M di reagenti e prodotti e a pH 7, la reazione	Iniziando con i soli reagenti, la reazione
> 1	negativo	procede in avanti	avviene spontaneamente
= 1	0	è all'equilibrio	avviene fino a quando reagenti e prodotti hanno le stesse concentrazioni
< 1	positivo	procede in senso inverso	avviene in piccola misura o non avviene