



REDOX, PILE E BIOENERGETICA

Cosa impareremo: la mappa del corso

1. Bilanciamento

atomi e cariche si conservano

2. Numeri di ossid.

il "segnapunti" degli elettroni

3. Redox

chi cede, chi acquista e^-

4. Cella galvanica

anodo, catodo, corrente

5. Potenziali E°

tendenza a cedere/ricevere e^-

6. Nernst

$E_{\text{reale}} \neq E^\circ_{\text{standard}}$

7. ΔG e potenziale

$$\Delta G = -nFE$$

8. Respirazione

O_2 accettore finale

9. Fenton/Haber-Weiss

redox del ferro e ROS



1. BILANCIAMENTO DELLE REAZIONI

Conservazione di atomi e cariche

Perché bilanciare? La legge di Lavoisier



Spiega semplice

Immagina di fare una ricetta: se metti 2 uova non puoi ottenere 3 uova cotte. Lo stesso vale per gli atomi — quello che entra deve uscire, né di più né di meno.

Bilanciare = assicurarsi che ogni atomo che "entra" nella reazione "esca" nei prodotti.



Definizione canonica

La Legge di Conservazione della Massa (Lavoisier, 1789) afferma che in una reazione chimica la massa si conserva: il numero e il tipo di atomi presenti nei reagenti deve essere uguale a quello dei prodotti.

Si bilancia modificando i COEFFICIENTI (numeri davanti alle formule), MAI gli indici.

Esempio: $\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ ✗ NON bilanciata

Reagenti: H=2, O=2 Prodotti: H=2, O=1 ← O non torna!

$2 \text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$ ✓ BILANCIATA

Reagenti: H=4, O=2 Prodotti: H=4, O=2 ← ✓

ATTENZIONE: non scrivere H_2O_2 per "sistemare" l'ossigeno — cambieresti la sostanza!

Metodo per ispezione — la strategia step-by-step



Spiega semplice

Funziona come un puzzle: inizia dagli elementi che compaiono in un solo posto (solitamente i metalli), poi aggiusta H e O per ultimi. Se sbagli un passo, ritorna al precedente.

- 1 Scrivi la reazione non bilanciata e conta quanti atomi ci sono di ogni elemento nei reagenti e nei prodotti.
- 2 Inizia dall'elemento più complesso o meno frequente (escludi H e O per adesso).
- 3 Metti i coefficienti davanti alle formule per pareggiare quell'elemento.
- 4 Passa agli altri elementi e aggiusta i coefficienti uno alla volta.
- 5 Bilancia H e O per ultimi (in reazioni non redox; nella redox in ambiente acquoso lo farai con H_2O e H^+).
- 6 Verifica finale: conta tutti gli atomi nei reagenti e nei prodotti — devono essere uguali.

Esempio pratico nella slide successiva →

Esempio guidato: $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{H}_2\text{O}$

Reazione non bilanciata: $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{H}_2\text{O}$

1

Guardo il Ca: a destra ne ho 3. Metto 3 davanti a $\text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow 3 \text{Ca}(\text{OH})_2$

3 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a sinistra ✓

Esempio guidato: $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{H}_2\text{O}$

Reazione non bilanciata: $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{H}_2\text{O}$

1

Guardo il Ca: a destra ne ho 3. Metto 3 davanti a $\text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow 3 \text{Ca}(\text{OH})_2$

3 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a sinistra ✓

2

Guardo il P: a destra ne ho 2. Metto 2 davanti a $\text{H}_3\text{PO}_4 \rightarrow 2 \text{H}_3\text{PO}_4$

2 H_3PO_4 a sinistra ✓

Esempio guidato: $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{H}_2\text{O}$

Reazione non bilanciata: $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{H}_2\text{O}$

1 Guardo il Ca: a destra ne ho 3. Metto 3 davanti a $\text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow 3 \text{Ca}(\text{OH})_2$

3 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a sinistra ✓

2 Guardo il P: a destra ne ho 2. Metto 2 davanti a $\text{H}_3\text{PO}_4 \rightarrow 2 \text{H}_3\text{PO}_4$

2 H_3PO_4 a sinistra ✓

3 Conto H: $2 \times 3 + 3 \times 2 = 12$ H a sinistra $\rightarrow$ serve 6 H_2O a destra

6 H_2O a destra ✓

Esempio guidato: $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{H}_2\text{O}$

Reazione non bilanciata: $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{H}_2\text{O}$

1 Guardo il Ca: a destra ne ho 3. Metto 3 davanti a $\text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow 3 \text{Ca}(\text{OH})_2$

3 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a sinistra ✓

2 Guardo il P: a destra ne ho 2. Metto 2 davanti a $\text{H}_3\text{PO}_4 \rightarrow 2 \text{H}_3\text{PO}_4$

2 H_3PO_4 a sinistra ✓

3 Conto H: $2 \times 3 + 3 \times 2 = 12$ H a sinistra $\rightarrow$ serve 6 H_2O a destra

6 H_2O a destra ✓

4 Verifica O: sin. $8+6=14$ | des. $8+6=14$ ✓

BILANCIATA!





1 2
3 4

2. NUMERI DI OSSIDAZIONE

Il "segnapunti" degli elettroni nelle redox

Le regole fondamentali dei numeri di ossidazione



Spiega semplice

Il numero di ossidazione (n.o.) è come un "punteggio" che diciamo ad ogni atomo per tenere il conto di chi ha "vinto" (preso) o "perso" (ceduto) elettroni. Non è la carica reale dell'atomo, è una convenzione che ci aiuta a bilanciare le redox.

Elemento libero

n.o. = 0



Ione monoatomico

n.o. = carica dell'ione



Ossigeno

quasi sempre -2 (nei perossidi -1)



Idrogeno

+1 con non metalli | -1 negli idruri



Specie neutra

somma n.o. = 0



Ione poliatomico

somma n.o. = carica ione



Esercizio guidato: trovare n.o. in SO_4^{2-} e MnO_4^-

Esempio 1: SO_4^{2-} (lo ione solfato)

- ① Lo ione ha carica $-2 \rightarrow$ la somma dei n.o. di tutti gli atomi deve fare -2
- ② O ha n.o. $= -2$ (regola generale) $\rightarrow$ 4 ossigeni contribuiscono $4 \times (-2) = -8$
- ③ $\text{S} + (-8) = -2 \rightarrow \text{S} = -2 + 8 = +6$
- ④ Verifica: $+6 + (-8) = -2 \checkmark \rightarrow$ lo zolfo ha n.o. $= +6$

Esempio 2: MnO_4^- (lo ione permanganato)

- ① Carica ione $= -1 \rightarrow$ somma n.o. $= -1$
- ② 4 ossigeni $\rightarrow 4 \times (-2) = -8$
- ③ $\text{Mn} + (-8) = -1 \rightarrow \text{Mn} = -1 + 8 = +7$
- ④ Verifica: $+7 + (-8) = -1 \checkmark \rightarrow$ il manganese ha n.o. $= +7$



3. REAZIONI DI OSSIDO- RIDUZIONE

Trasferimento di elettroni tra specie chimiche

Cos'è una reazione di ossido-riduzione?



Spiega semplice

Immagina A e B. A ha un elettrone che non gli serve e B lo vuole. A lo cede, B lo prende. A si è "ossidato" (ha perso un e^-), B si è "ridotto" (ne ha guadagnato uno). Non possono mai avvenire separatamente: se uno cede, l'altro riceve.



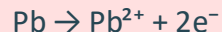
Definizione canonica

In una reazione di ossido-riduzione (redox) avviene un trasferimento di elettroni:

- OSSIDAZIONE: perdita di elettroni (aumento del n.o.)
- RIDUZIONE: acquisto di elettroni (diminuzione del n.o.)

Le due semireazioni sono accoppiate: non può esistere un'ossidazione senza una riduzione.

Esempio: $\text{Pb} + \text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Pb}^{2+} + \text{Cu}$



OSSIDAZIONE (n.o.: $0 \rightarrow +2$)

Pb è il RIDUCENTE (cede e^-)



RIDUZIONE (n.o.: $+2 \rightarrow 0$)

Cu^{2+} è l'OSSIDANTE (accetta e^-)

Come riconoscere ossidazione e riduzione — trucchi mnemonici

OSSIDAZIONE

- Perde elettroni (e^-)
- n.o. AUMENTA
- L'atomo diventa più "positivo"
- È il RIDUCENTE
(riduce l'altro cedendo e^-)

RIDUZIONE

- Acquista elettroni (e^-)
- n.o. DIMINUISCE
- L'atomo diventa più "negativo"
- È l'OSSIDANTE
(ossida l'altro accettando e^-)



Trucco mnemonico: OIL RIG (in inglese)

OIL = Oxidation Is Loss (ossidazione = perdita di e^-)

RIG = Reduction Is Gain (riduzione = guadagno di e^-)

Oppure: "LEO the lion says GER" — Loses Electrons = Oxidation | Gains Electrons = Reduction

Le semireazioni: rendere visibili gli elettroni



Spiega semplice

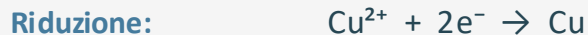
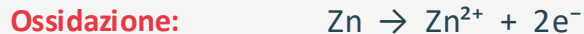
Invece di scrivere tutto insieme, separiamo la reazione in due "pezzi": uno per chi perde e^- (ossidazione) e uno per chi prende e^- (riduzione). Così vediamo chiaramente quanti e^- si spostano e possiamo bilanciare la carica.



Definizione canonica

Le semireazioni sono le equazioni separate che descrivono il processo di ossidazione e di riduzione. Gli elettroni compaiono esplicitamente come reagenti o prodotti. La reazione globale si ottiene sommando le due semireazioni dopo averle moltiplicate per opportuni coefficienti in modo che gli e^- si cancellino.

Esempio: somma delle semireazioni



REGOLA: il numero di e^- ceduti deve essere uguale al numero di e^- acquistati.

Bilanciare una redox in soluzione acquosa (ambiente acido)

Spiega semplice

In soluzione acquosa il bilanciamento degli atomi di O e H non è immediato: usiamo H₂O per bilanciare O e H⁺ per bilanciare H. Poi bilanceremo la carica con gli elettroni.

Esempio: $\text{Cu} + \text{NO}_3^- \rightarrow \text{Cu}^{2+} + \text{NO}$ (ambiente acido)

1

Semireazione di ossidazione



Cu: 0 → +2

2

Bilancia N (1 N a sinistra, 1 a destra)



3

Bilancia O con H₂O: 3O a sin → 2H₂O a des



4

Bilancia H con H⁺: 4H a des → 4H⁺ a sin



5

Bilancia la carica con e⁻: sin=+3, des=0



semireaz. riduzione

6

Moltiplica per pareggiare e⁻: ×3 e ×2



REAZIONE FINALE ✓



4. CELLA GALVANICA

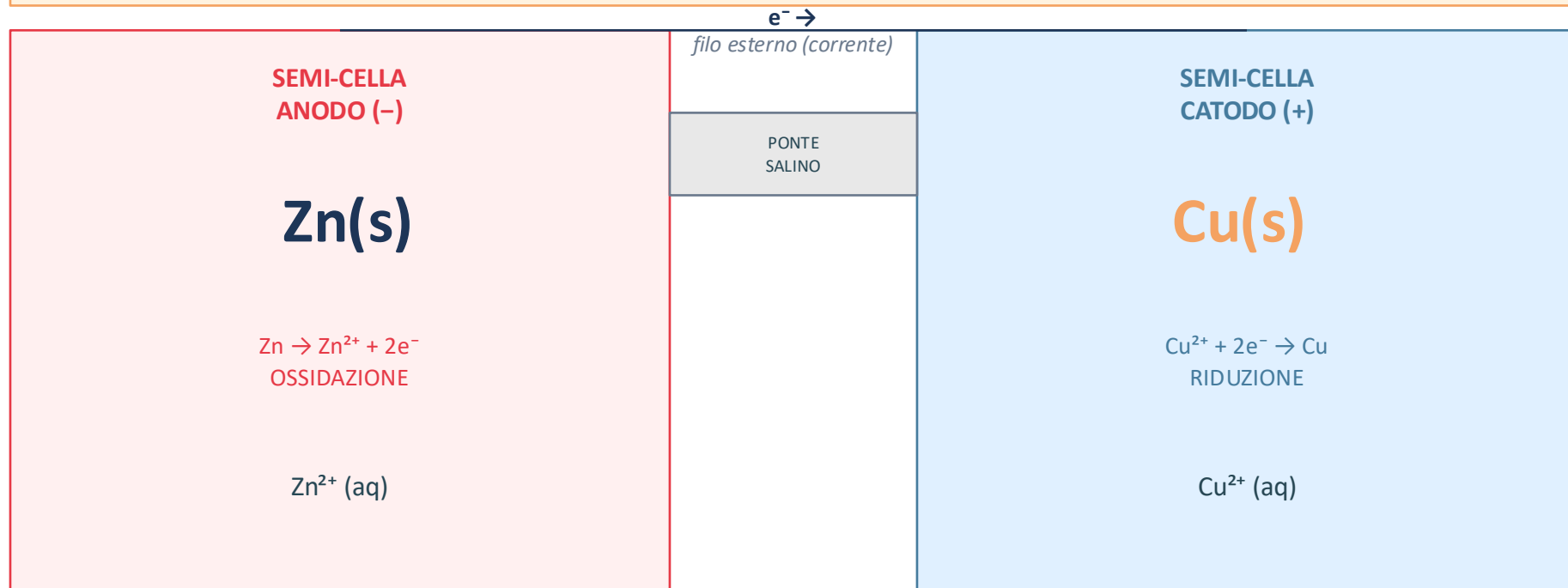
Come convertire energia chimica in elettrica

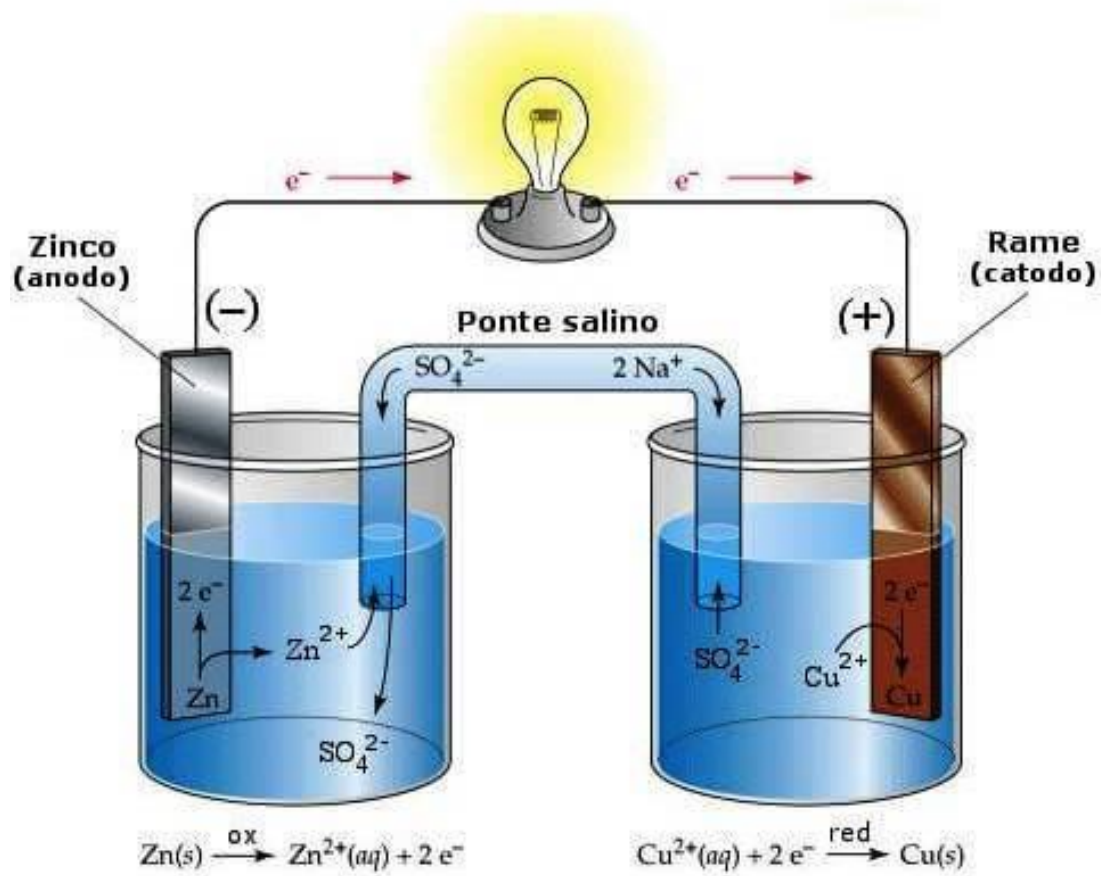
La pila Daniell — schema e funzionamento



Spiega semplice

La pila è un dispositivo che sfrutta una reazione redox spontanea per produrre corrente elettrica. Invece di mettere le due specie a contatto diretto, le teniamo separate in due soluzioni (semi-celle) collegate da un ponte salino. Gli elettroni viaggiano attraverso il filo esterno → corrente!





Anodo e Catodo — definizioni e trucchi per ricordarli



Definizione canonica

ANODO: elettrodo dove avviene l'OSSIDAZIONE. Nella cella galvanica è il polo NEGATIVO (-), fornisce elettroni al circuito esterno.

CATODO: elettrodo dove avviene la RIDUZIONE. Nella cella galvanica è il polo POSITIVO (+), riceve elettroni dal circuito esterno.

ANODO (-)

- Ossidazione
- Perde elettroni → emette e^-
- Massa dell'elettrodo DIMINUISCE (il metallo si scioglie)
- Polo negativo

CATODO (+)

- Riduzione
- Acquista elettroni → riceve e^-
- Massa dell'elettrodo AUMENTA (il metallo si deposita)
- Polo positivo

 Trucco: An-Ossi-Do = ANodo = OSSIdazione | Rid-Cat = RIDuzione al CATodo

I potenziali redox standard E° — la "forza motrice" degli elettroni

Spiega semplice

Ogni semireazione ha una tendenza a procedere più o meno facilmente. L' E° è come un "punteggio di attrattività": maggiore è l' E° , più quella specie vuole acquistare elettroni (ridursi). Confrontando due E° , capiamo chi si riduce e chi si ossida.

Definizione canonica

Il potenziale standard di riduzione (E°) è misurato rispetto all'elettrodo standard a idrogeno (SHE Standard Hydrogen Electrode, $E^\circ=0$ V) a 25°C, con tutte le specie a concentrazione 1 M e pressione 1 atm. Il valore più alto di E° indica la semi-cella che agisce da catodo (riduzione).

Semireazione di riduzione	E° (V)	Note
$F_2 + 2e^- \rightarrow 2F^-$	+2,87 V	il più forte ossidante
$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$	+1,23 V	respirazione cellulare
$Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$	+0,34 V	catodo Daniell
$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$	0,00 V	SHE (riferimento)
$Zn^{2+} + 2e^- \rightarrow Zn$	-0,76 V	anodo Daniell
$Na^+ + e^- \rightarrow Na$	-2,71 V	il più forte riducente

$$E^\circ_{\text{cella}} = E^\circ_{\text{catodo}} - E^\circ_{\text{anodo}}$$

Calcolo di E° cella — esempio pila Daniell (Zn/Cu)

Pila Daniell: elettrodo Zn (anodo) e Cu (catodo)

1

Identifico catodo e anodo

Cu^{2+} ha E° più alto $\rightarrow$ si riduce $\rightarrow$ CATODO
 Zn ha E° più basso $\rightarrow$ si ossida $\rightarrow$ ANODO

2

 E° catodo $\text{Cu}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Cu} \quad E^\circ = +0,34 \text{ V}$

3

 E° anodo (come riduzione) $\text{Zn}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Zn} \quad E^\circ = -0,76 \text{ V}$

4

Applico la formula

$$E^\circ \text{ cella} = E^\circ \text{ catodo} - E^\circ \text{ anodo} = +0,34 - (-0,76) = +1,10 \text{ V}$$

5

Interpreto il risultato

 $E^\circ \text{ cella} > 0 \rightarrow \Delta G < 0 \rightarrow$ reazione SPONTANEA ✓



5. EQUAZIONE DI NERNST

Come le concentrazioni modificano il potenziale reale

L'equazione di Nernst — significato e formula

Idea chiave

Il potenziale dipende dalle concentrazioni (o attività) delle specie coinvolte: se ci sono più reagenti il potenziale aumenta, se ci sono più prodotti diminuisce. L'equazione di Nernst permette di calcolare il potenziale reale (E) a partire dal potenziale standard (E°) tenendo conto delle condizioni effettive.

1) Forma elettrochimica (pile e reazioni redox)

$$E = E^\circ - \frac{0,0592}{n} \log Q \quad (\text{a } 25^\circ\text{C})$$

dove:

- E = potenziale della pila (V) nelle condizioni reali
- E° = potenziale standard della pila (V), definito con attività unitarie (soluzioni circa 1 M, gas 1 bar, solidi/liquidi puri)
- n = numero di elettroni scambiati nella reazione
- Q = quoziente di reazione (rapporto tra le attività/concentrazioni dei prodotti e dei reagenti, ciascun termine elevato al proprio coefficiente stechiometrico)

Esempio numerico (pila Zn / Cu)



1. $n = 2$ (due elettroni scambiati)
2. $Q = \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]} = \frac{1,0}{0,010} = 100$
3. $E = 1,10 - \frac{0,0592}{2} \cdot \log(100)$
4. $E = 1,10 - 0,0296 \cdot 2 = 1,10 - 0,0592$
5. $E \approx 1,04 \text{ V}$

Interpretazione

La concentrazione di Cu^{2+} è minore rispetto alle condizioni standard: la reazione spontanea ha una minore "spinta" e quindi il potenziale diminuisce ($E < E^\circ$).

2) Forma per il potenziale di equilibrio di uno ione (membrane)

$$E_{\text{ione}} = \frac{RT}{zF} \ln \left(\frac{[\text{ione}]_{\text{esterno}}}{[\text{ione}]_{\text{interno}}} \right)$$

A 25°C (298 K):
$$E_{\text{ione}} = \frac{61,5 \text{ mV}}{z} \log \left(\frac{[\text{ione}]_{\text{esterno}}}{[\text{ione}]_{\text{interno}}} \right)$$

dove:

- E_{ione} = potenziale di equilibrio dello ione (mV)
- z = carica dello ione (es. +1 per K^+ , -1 per Cl^-)
- $[\text{ione}]_{\text{esterno}}$, $[\text{ione}]_{\text{interno}}$ = concentrazioni (o attività) dello ione

Note importanti

- E° è il potenziale standard, non "E zero": è il valore del potenziale quando tutte le specie sono nelle condizioni standard (attività unitarie).
- Il valore 0,0592 V vale solo a 25°C ; a temperatura diversa si usa la forma generale con RT/nF .
- Q si calcola con le attività (a); in soluzioni diluite si possono approssimare con le concentrazioni (M).
- Per le membrane, E_{ione} è il potenziale di equilibrio di un singolo ione. Il potenziale di membrana reale, quando la membrana è permeabile a più ioni, si calcola con l'equazione di Goldman-Hodgkin-Katz.

$$\text{Equazione di Nernst (25 }^\circ\text{C): } E = E^\circ - (0,0592/n) \cdot \log Q$$



6. ENERGIA LIBERA E POTENZIALE

Collegare termodinamica ed elettrochimica

La relazione fondamentale: $\Delta G = -nFE$



Spiega semplice

ΔG misura "quanta energia è disponibile" in una reazione. Il potenziale E misura "quanto forte spingono" gli elettroni. Sono la stessa cosa espressa in unità diverse: se E è positivo, ΔG è negativo $\rightarrow$ la reazione va spontaneamente.

$$\Delta G = -n \cdot F \cdot E$$

$$\Delta G^\circ = -n \cdot F \cdot E^\circ \quad (\text{condizioni standard})$$

$$E > 0$$

$$\Delta G < 0$$

SPONTANEA

$$E = 0$$

$$\Delta G = 0$$

EQUILIBRIO

$$E < 0$$

$$\Delta G > 0$$

NON SPONTANEA

Spontaneità e lavoro chimico — cosa ci dice ΔG



Spiega semplice

Quando $\Delta G < 0$ la reazione avviene spontaneamente e "libera" energia. Ma l'energia non scompare: può essere catturata e trasformata in lavoro utile. Nella pila diventa corrente elettrica; nella cellula diventa ATP, gradienti ionici, movimento.



Definizione canonica

A temperatura e pressione costanti, il massimo lavoro non di espansione (lavoro utile) che una reazione può compiere è pari a $-\Delta G$. Per una cella elettrochimica: $w_{\text{max}} = \Delta G = -nFE$.

Spontaneo $\neq$ veloce: la termodinamica dice SE avviene, la cinetica dice quanto velocemente.

Pila

$w = -\Delta G = nFE \rightarrow$ lavoro elettrico (corrente nel circuito)

Cellula

ATP sintetasi usa ΔG del flusso di H^+ per sintetizzare ATP

Muscolo

L'idrolisi di ATP ($\Delta G < 0$) fornisce lavoro meccanico

Esempio: pila Daniell $E^\circ = 1,10 \text{ V}$, $n=2 \rightarrow \Delta G^\circ = -2 \times 96485 \times 1,10 = -212 \text{ kJ/mol}$ (reazione molto favorevole!)



7. BIOENERGETICA

Redox nella cellula: respirazione e metabolismo

Esempi di reazioni redox in ambito biologico



Perché la biologia è chimica redox

Tutto il metabolismo energetico è basato su trasferimenti di elettroni (redox). Dal glucosio all'ATP, ogni passaggio è una redox controllata da enzimi. La cellula non brucia il glucosio tutto in una volta: lo fa a piccoli passi per catturare l'energia in modo efficiente.



Glicolisi e ciclo di Krebs

NADH è il principale trasportatore di e^- nella respirazione ($E^\circ = -0,32 \text{ V}$)



Ciclo di Krebs (succinato deidrogenasi)

FADH_2 cede e^- al Complesso II della catena respiratoria ($E^\circ = -0,18 \text{ V}$)



Complesso IV (citocromo c ossidasi)

O_2 è l'accettore finale di e^- ; $E^\circ = +0,82 \text{ V} \rightarrow$ enorme differenza con NADH



ATP sintasi (Complesso V)

L'energia del gradiente protonico ($\Delta G < 0$) guida la sintesi di ATP ($\Delta G > 0$)

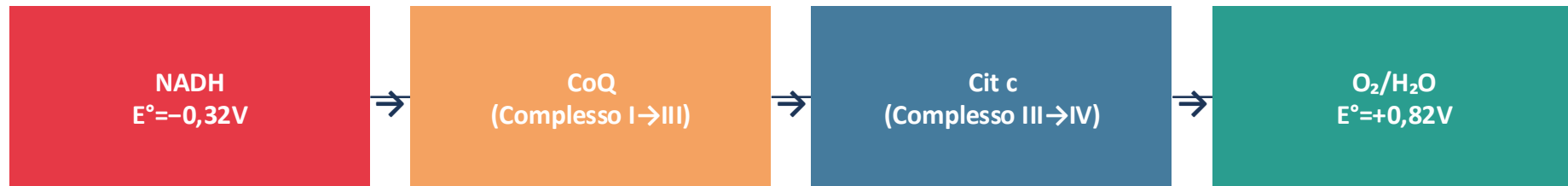
Ossigeno come accettore finale di elettroni



Spiega semplice

L'ossigeno è come un "bidone" alla fine di una catena di montaggio: raccoglie gli elettroni "usati" e li neutralizza formando acqua. Non è lui che "dà" energia — è la CADUTA degli elettroni da un livello alto (NADH) a uno basso (O_2) che libera l'energia.

Schema della catena di trasporto degli elettroni:



Energia liberata ad ogni passaggio pompa H^+ attraverso la membrana interna mitocondriale → gradiente protonico → ATP sintasi

$$\Delta E^\circ \text{ tra NADH e } O_2 = +0,82 - (-0,32) = +1,14 \text{ V}$$

$$\Delta G^\circ = -nF\Delta E^\circ = -2 \times 96485 \times 1,14 \approx -220 \text{ kJ/mol per coppia di } e^-$$

Questo ΔG° negativo "paga" la sintesi di ~2,5 molecole di ATP ($\Delta G^\circ \text{ ATP} \approx +30 \text{ kJ/mol}$)

Bilancio termodinamico della respirazione cellulare



Perché l'ossidazione del glucosio libera tanta energia

Il glucosio ha carboni quasi completamente ridotti (n.o. C = 0). La CO₂ ha carboni completamente ossidati (n.o. C = +4). In 6 carboni × 4 unità di ossidazione = 24 elettroni vengono trasferiti all'O₂. Ogni trasferimento libera energia.

Glucosio ossidato

~24 e⁻ totali trasferiti (attraverso NADH e FADH₂)

ATP prodotta

~30-32 mol ATP per mol glucosio

Efficienza

~40% (il resto è calore, utile per omeotermia)

Accettore

O₂ ridotto a H₂O (Complesso IV)

La cellula "brucia" il glucosio a piccoli passi (glicolisi → Krebs → catena respiratoria) anziché in un'unica combustione, così può catturare l'energia in ATP invece di perderla tutta come calore.



8. FENTON & HABER–WEISS

Redox non enzimatiche del ferro e formazione di ROS

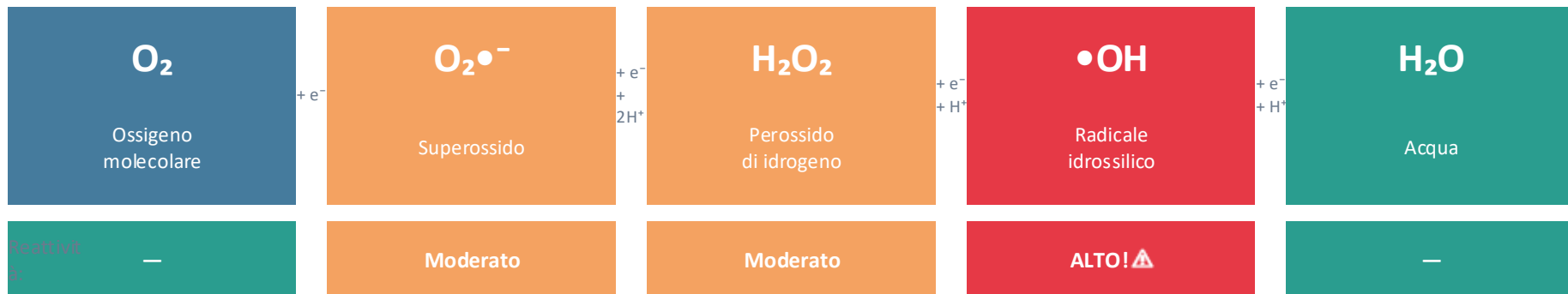
Le specie reattive dell'ossigeno (ROS) — introduzione



Spiega semplice

L'O₂ normalmente accetta 4 elettroni in una volta ($\rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$). Ma se gli elettroni arrivano uno alla volta, si formano intermedi reattivi pericolosi: il superossido ($\text{O}_2\bullet^-$), il perossido di idrogeno (H_2O_2) e il radicale idrossilico ($\bullet\text{OH}$). Quest'ultimo è estremamente reattivo e danneggia DNA, lipidi e proteine.

Riduzione stepwise dell'ossigeno:



$\bullet\text{OH}$ è il radicale più reattivo in chimica biologica: attacca quasi qualsiasi molecola alla velocità di diffusione.

ENZIMI ANTIOSSIDANTI: superossido dismutasi (SOD) $\rightarrow \text{O}_2\bullet^- + \text{O}_2\bullet^- + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$ | catalasi $\rightarrow 2\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$

Il PROBLEMA è quando H_2O_2 incontra il ferro libero (Fe^{2+}) $\rightarrow$ reazione di Fenton $\rightarrow \bullet\text{OH}$ (slide successiva)

La reazione di Fenton: Fe^{2+} e $\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow$ radicale $\bullet\text{OH}$



Spiega semplice

Il ferro ferroso (Fe^{2+}) è un agente riducente che cede un elettrone al perossido di idrogeno. Questo elettrone "rompe" il legame O–O di H_2O_2 e genera il radicale idrossilico $\bullet\text{OH}$, che è estremamente reattivo e pericoloso per la cellula.



Analisi redox della reazione di Fenton:

Fe^{2+}	Si OSSIDA a Fe^{3+} n.o.: +2 $\rightarrow$ +3 cede 1 e^-	RIDUCENTE
H_2O_2	Si RIDUCE (parzialmente) 1 O: -1 $\rightarrow$ -2 ($\rightarrow\text{OH}^-$) 1 O: -1 $\rightarrow$ -1 ($\rightarrow\bullet\text{OH}$)	OSSIDANTE
$\bullet\text{OH}$	PRODOTTO — radicale idrossilico O con n.o. = -1 + elettrone spaiato	PERICOLOSO

Importanza biologica: il ferro intracellulare "libero" è normalmente quasi assente (legato a ferritina, transferrina). Se si libera (es. danni cellulari, emocromatosi), catalizza la produzione di $\bullet\text{OH}$.

La reazione di Haber–Weiss: il ferro come catalizzatore ciclico



Spiega semplice

Haber–Weiss spiega perché anche piccole quantità di ferro sono pericolose: il Fe^{3+} prodotto da Fenton viene riciclato dal superossido ($\text{O}_2^{\bullet-}$) → torna Fe^{2+} → può fare Fenton di nuovo. Il ferro agisce da CATALIZZATORE: viene consumato e rigenerato continuamente.

Il ciclo $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ e la produzione catalitica di $\bullet\text{OH}$:



Idea chiave per l'esame:

- Il Fe oscilla tra +2 e +3: è un catalizzatore redox
- L' $\text{O}_2^{\bullet-}$ "ricarica" il ciclo rigenerando Fe^{2+} da Fe^{3+}
- La reazione netta è: superossido + $\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow$ radicale idrossilico (senza che il ferro venga consumato)

Non sono reazioni enzimatiche: avvengono spontaneamente in presenza di ferro redox-attivo (Fe libero).

Fenton vs Haber–Weiss — confronto per l'esame

FENTON



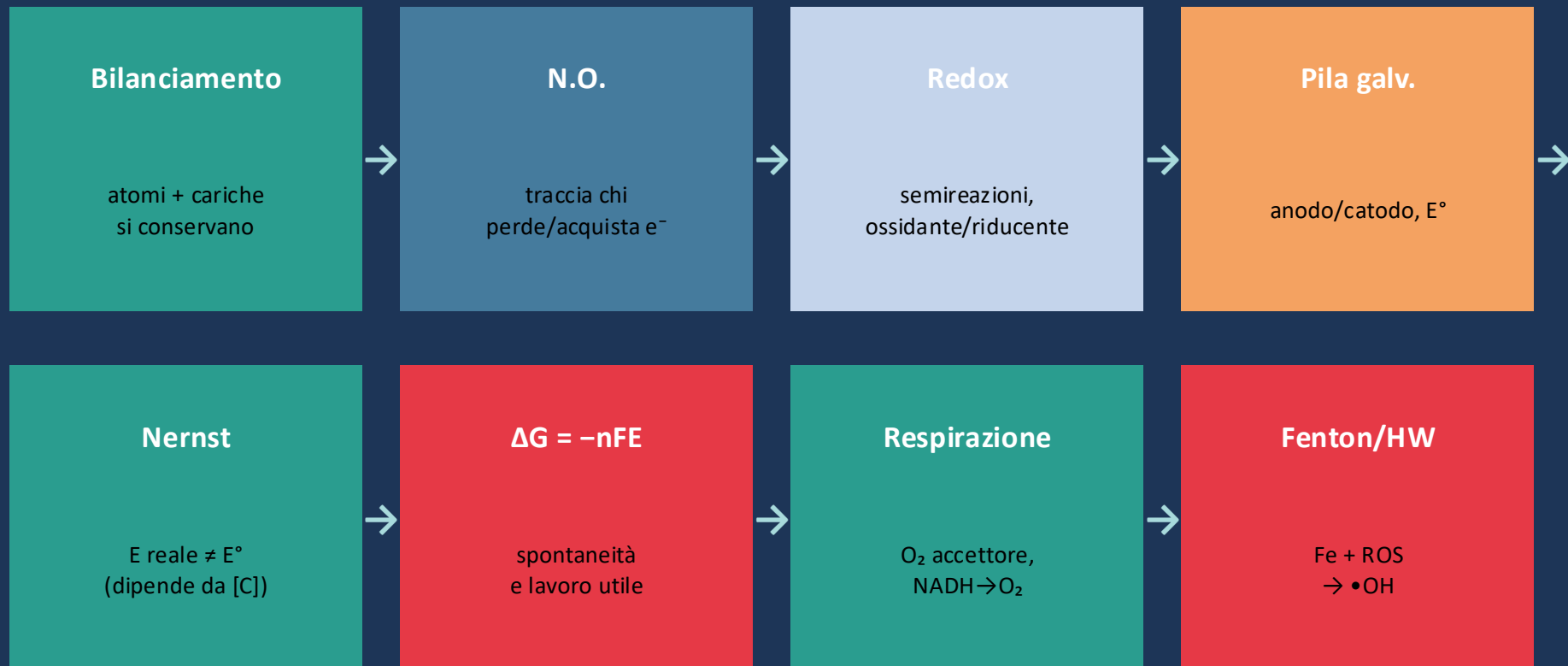
- Passaggio diretto
- Richiede Fe^{2+} disponibile
- Fe^{2+} viene consumato $\rightarrow \text{Fe}^{3+}$
- Genera $\bullet\text{OH}$ in un solo step
- Non richiede $\text{O}_2\bullet^-$
- Fe^{3+} si accumula (se non c'è Haber–Weiss)

HABER–WEISS



- Reazione netta (include Fenton)
- Richiede $\text{O}_2\bullet^-$ + Fe come catalizzatore
- Fe si rigenera ($\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$)
- Il ferro non viene consumato
- Richiede sia $\text{O}_2\bullet^-$ che H_2O_2
- Spiega il danno catalitico del ferro libero

La catena logica — come collegare tutto



Costanti fondamentali

F (costante di Faraday) = 96485 C/mol

R (costante dei gas) = 8.314 J/(mol·K)

A 25°C: $RT/F = 0.02569$ V; $(RT/F) \cdot \ln(10) = 0.05916$ V

Formule chiave

$E = E^\circ - (0.0592/n) \cdot \log Q$ [a 25°C]

$\Delta G = -nFE$

$E^\circ_{\text{cella}} = E^\circ_{\text{catodo}} - E^\circ_{\text{anodo}}$

Reazioni chiave da memorizzare

Fenton: $\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{OH}^- + \bullet\text{OH}$

Riduzione Fe^{3+} : $\text{Fe}^{3+} + \text{O}_2\bullet^- \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{O}_2$

Haber-Weiss netto: $\text{O}_2\bullet^- + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2 + \text{OH}^- + \bullet\text{OH}$

SOD: $2\text{O}_2\bullet^- + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$

Catalasi: $2\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$

Respirazione: $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 6\text{O}_2 \rightarrow 6\text{CO}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ ($\Delta G^\circ \approx -2870$ kJ/mol)

Potenziali standard biologici (pH 7)

NAD^+/NADH : $E^\circ = -0.32$ V

FAD/FADH_2 : $E^\circ = -0.18$ V

$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$: $E^\circ = +0.77$ V

$\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$: $E^\circ = +0.82$ V