

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI TERAMO
CORSO DI LAUREA MAGISTRALE IN MEDICINA VETERINARIA

CORSO INTEGRATO: FISICA, CHIMICA
E PROPEDEUTICA BIOCHIMICA (10 CFU)

MODULI:
ELEMENTI DI CHIMICA E MOLECOLE
BIOLOGICHE (3 CFU)
BIOLOGIA MOLECOLARE (3 CFU)

Roberto Giacomini Stuffer

IL MODULO "ELEMENTI DI CHIMICA E MOLECOLE BIOLOGICHE" COMPRENDE:

- 1) IL LEGAME CHIMICO
- 2) LA IONIZZAZIONE DELL'ACQUA, GLI ACIDI E LE BASI
- 3) GLI IDROCARBURI E I GRUPPI FUNZIONALI
- 4) I LIPIDI
- 5) I CARBOIDRATI
- 6) GLI AMMINOACIDI E LE PROTEINE
- 7) LE PROTEINE DEL CONNETTIVO
- 8) LA MIOGLOBINA E L'EMOGLOBINA

IL MODULO "BIOLOGIA MOLECOLARE" COMPRENDE:

9) LE MEMBRANE BIOLOGICHE

10) LA BIOLOGIA MOLECOLARE DEI PROCARIOTI (A)

11) LA BIOLOGIA MOLECOLARE DEI PROCARIOTI (B)

12) LA BIOLOGIA MOLECOLARE DEGLI EUCARIOTI

13) LA TECNOLOGIA DEL DNA RICOMBINANTE

MODULO
"ELEMENTI DI CHIMICA E MOLECOLE
BIOLOGICHE" (3 CFU)

VET.
MODULO "ELEMENTI DI CHIMICA E MOLECOLE BIOLOGICHE"

LA IONIZZAZIONE DELL'ACQUA

GLI ACIDI E LE BASI

Roberto Giacomini Stuffer

LA IONIZZAZIONE DELL'ACQUA

LE PROPRIETÀ DELL'ACQUA

Tutte le **molecole biologiche** assumono la loro **forma** e quindi la loro **funzione** in risposta alle proprietà fisiche e chimiche dell'acqua,

i **reagenti** e i **prodotti** delle reazioni metaboliche dipendono dall'acqua per il loro **trasporto**,

i componenti ionici dell'acqua (**H⁺** e **OH⁻**) influenzano la **reattività** di **molti gruppi funzionali** presenti nelle molecole biologiche.

H⁺ idrogenione

OH⁻ ione idrossido

LA COSTANTE DI EQUILIBRIO (K_{eq})



È caratteristica per ogni reazione chimica a una data temperatura; essa definisce **la composizione della miscela finale all'equilibrio** della reazione chimica, senza tener conto della quantità di reagenti e prodotti di partenza, es.:



$$K_{eq} = \frac{[H^+][A^-]}{[AH]}$$

IL PRODOTTO IONICO DELL'ACQUA

L'acqua, anche se purissima, **conduce la corrente elettrica**, quindi contiene degli ioni.

Dato che la conducibilità dell'acqua pura è **bassissima**, vuol dire che vi sono pochissimi ioni; quindi, l'equilibrio della reazione è spostato quasi completamente verso **sinistra**:



È opportuno ricordare che lo ione **H⁺** non può esistere da solo, quindi:



H₃O⁺ ione idronio

IL PRODOTTO IONICO DELL'ACQUA

Applicando alla reazione la legge dell'azione delle masse abbiamo:

$$K_{eq} = \frac{[H_3O^+][OH^-]}{[H_2O]^2}$$

Il valore di $[H_2O]$ è la concentrazione molare dell'acqua indissociata; esso è dato dalla concentrazione dell'acqua indissociata meno la concentrazione dell'acqua dissociata.

In un **litro** di acqua vi sono $1000/18 = 55,5$ moli di acqua e una sola molecola su 550 milioni si dissocia (a 25°C soltanto **una su 10^7 molecole** di acqua allo stato puro è ionizzata in ogni istante);

quindi, la concentrazione dell'acqua indissociata è **uguale** a quella dell'acqua totale e può essere inglobata nella costante di equilibrio, ottenendo una nuova costante che si indica K_w (**prodotto ionico dell'acqua**), che ha un valore di 10^{-14} .

LA COSTANTE DI EQUILIBRIO DELL'ACQUA

K_{eq} corrisponde a $1,8 \cdot 10^{-16} \text{ M}$ a 25°C ,

questo valore è stato determinato mediante misure di conducibilità elettrica dell'acqua allo stato puro.

L'espressione $55,5 \text{ M} \cdot K_{eq} = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = K_w$ diventa:

$$(55,5\text{M})(1,8 \times 10^{-16}\text{M}) = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$$

$$99,9 \times 10^{-16}\text{M}^2 = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$$

$$1,0 \times 10^{-14}\text{M}^2 = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = K_w \text{ a } 25^\circ\text{C}$$

Quando le concentrazioni di $[\text{H}^+]$ e $[\text{OH}^-]$ sono uguali:

$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = [\text{H}^+]^2$$

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_w} = \sqrt{1 \times 10^{-14}\text{M}^2}$$

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7}\text{M}$$

IL PRODOTTO IONICO DELL'ACQUA

$1000/18 = 55.5M$ (M) Molarità = numero di moli di H_2O /litro di soluzione

L'espressione diventa:

$$55,5 M \cdot K_{eq} = [H^+][OH^-] = K_w = 10^{-14}$$

Questa equazione viene indicata come prodotto ionico dell'acqua.

Dato che per ogni molecola d'acqua dissociata avremo uno ione H_3O^+ e uno ione OH^- , nell'acqua pura la concentrazione degli idrogenioni è uguale a quella degli ioni idrossido, quindi:

$$[H^+] = [OH^-] = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7}M$$

Quindi,
una soluzione è **neutra** quando:



una soluzione è **acida** quando:



una soluzione è **basica** quando:



Il pH

Si è introdotto il concetto di **pH** e **pOH** per evitare di usare i numeri con tante cifre decimali.

Si definisce **pH** di una soluzione il logaritmo, in base 10, dell'inverso della concentrazione idrogenionica;

alla stessa maniera si definisce **pOH** di una soluzione il logaritmo, sempre in base 10, dell'inverso della concentrazione ossidrionica.

Utilizzando l'operatore matematico $p = -\log_{10}$
si ha che

$$\text{pH} = -\log_{10}[\text{H}_3\text{O}^+]$$
$$\text{e pOH} = -\log_{10}[\text{OH}^-]$$

Quando una soluzione é neutra:

$$\text{pH} = -\log_{10}[\text{H}^+]$$
$$\text{pOH} = -\log_{10}[\text{OH}^-]$$
$$\text{pH} = -\log_{10}10^{-7} = \log_{10}1/10^{-7} = \log_{10}10^7 = 7$$

Quindi, quando la soluzione é neutra,
il pH é = 7

E il pOH?

$$[\text{H}^+][\text{OH}^-] = K_w = 10^{-14}$$

Il logaritmo di un prodotto é uguale alla somma dei logaritmi

$$-\log_{10}[\text{H}^+] - \log_{10}[\text{OH}^-] = -\log_{10}K_w$$

$$\text{pH} + \text{pOH} = \text{p}K_w = 14$$

$$\text{pOH} = 14 - \text{pH}$$

$$\text{pOH} = 14 - 7 = 7$$

Quindi, quando la soluzione é neutra,

il pOH é = 7

Una soluzione è **neutra** quando:

$$\text{pH} = \text{pOH} = 7$$

una soluzione è **acida** quando:

$$\text{pH} < 7 \text{ e } \text{pOH} > 7$$

una soluzione è **basica** quando:

$$\text{pH} > 7 \text{ e } \text{pOH} < 7$$

(si fa sempre riferimento al pH)

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14$$

[H ⁺] (M)	pH	[OH ⁻] (M)	pOH*
10 ⁰ (1)	0	10 ⁻¹⁴	14
10 ⁻¹	1	10 ⁻¹³	13
10 ⁻²	2	10 ⁻¹²	12
10 ⁻³	3	10 ⁻¹¹	11
10 ⁻⁴	4	10 ⁻¹⁰	10
10 ⁻⁵	5	10 ⁻⁹	9
10 ⁻⁶	6	10 ⁻⁸	8
10 ⁻⁷	7	10 ⁻⁷	7
10 ⁻⁸	8	10 ⁻⁶	6
10 ⁻⁹	9	10 ⁻⁵	5
10 ⁻¹⁰	10	10 ⁻⁴	4
10 ⁻¹¹	11	10 ⁻³	3
10 ⁻¹²	12	10 ⁻²	2
10 ⁻¹³	13	10 ⁻¹	1
10 ⁻¹⁴	14	10 ⁻⁰ (1)	0



Il **prodotto ionico dell'acqua** è la base della scala del pH; permette di stabilire la concentrazione di ioni H₃O⁺ (quindi di OH⁻) in una qualsiasi soluzione acquosa. La scala del pH è **logaritmica**.

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14$$

LA MISURA DEL pH

Per misurare il pH di una soluzione si utilizza il **pHmetro**,

esso é costituito da un **elettrodo in vetro**, che è selettivamente sensibile agli ioni di **H⁺** e insensibile a **Na⁺**, **K⁺** e altri cationi;

il segnale che arriva all'elettrodo **viene confrontato** con il segnale generato da una soluzione, nel pHmetro, di cui è noto il **pH**.



L'IMPORTANZA DELLA MISURA DEL pH

Il pH altera la struttura e l'attività delle macromolecole biologiche
(es. gli enzimi),

la misura del pH del sangue e delle urine è usato per diagnosticare alcune
malattie;

il pH del sangue è = 7,4,

in caso di alcalosi il pH è > 7,4,

in caso di acidosi il pH è < 7,4.

GLI ACIDI E LE BASI

GLI ACIDI

Hanno sapore aspro,
conducono la corrente elettrica,
reagiscono con le basi per dare i sali.

LE BASI

Hanno sapore caustico,
conducono la corrente elettrica,
reagiscono con gli acidi per dare i sali.

LA TEORIA DI ARRHENIUS

1887

Secondo **Arrhenius**, un **acido** è un composto che in soluzione si dissocia liberando uno o più idrogenioni (H^+), mentre una **base** è un composto che in soluzione si dissocia liberando uno o più ioni idrossido (OH^-),

questa teoria **non** riusciva a spiegare come composti che non contenevano ioni idrossido potessero essere basici;

inoltre, l'**idrogenione** non può esistere da **solo**, ma deve legarsi a un altro composto,

quindi, nella definizione di acido bisogna far comparire l'**accettore** dell'idrogenione.

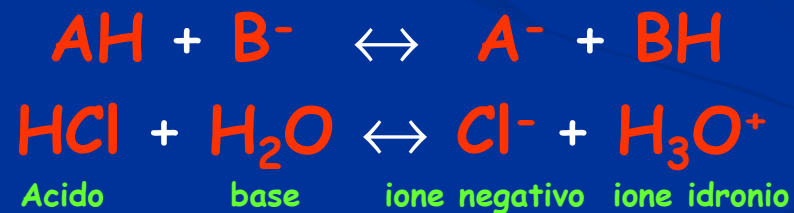
LA TEORIA DI BRONSTED

1923

Si definisce **acido** una molecola o ione **capace di cedere** protoni,

si definisce **base** una molecola o ione **capace di assumere** protoni.

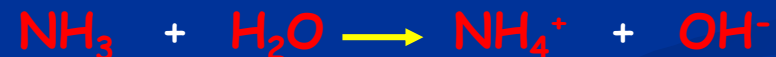
Un acido non è tale se non in presenza di una base, cioè un acido non rilascia un protone ma lo cede a una base secondo la reazione:



LA TEORIA DI BRONSTED

1923

Utilizzando un composto di **natura basica** (come l'**ammoniaca**), che **non** contiene **ioni idrossido** e che quindi non può ricadere nella definizione di base di Arrhenius, essa in **acqua** dà la seguente reazione:



L'**ammoniaca** ha acquistato un protone dell'**acqua** (che in questo caso si è comportata da acido), comportandosi da base nella definizione di Bronsted.

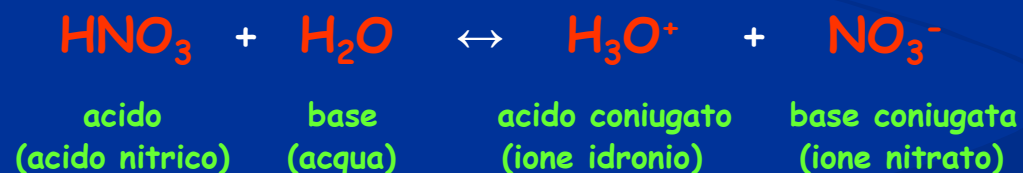
GLI ACIDI E LE BASI CONIUGATE

Un **acido**, dopo aver ceduto il protone, diventa
base coniugata,

una **base**, dopo aver ricevuto il protone, diventa
acido coniugato.

Più un **acido** è forte, più la sua **base coniugata** è debole e più una **base** è forte, più il suo **acido coniugato** è debole.

Es.



LA FORZA DEGLI ACIDI E DELLE BASI

Gli **acidi** vengono classificati in termini di forza acida:

acidi forti

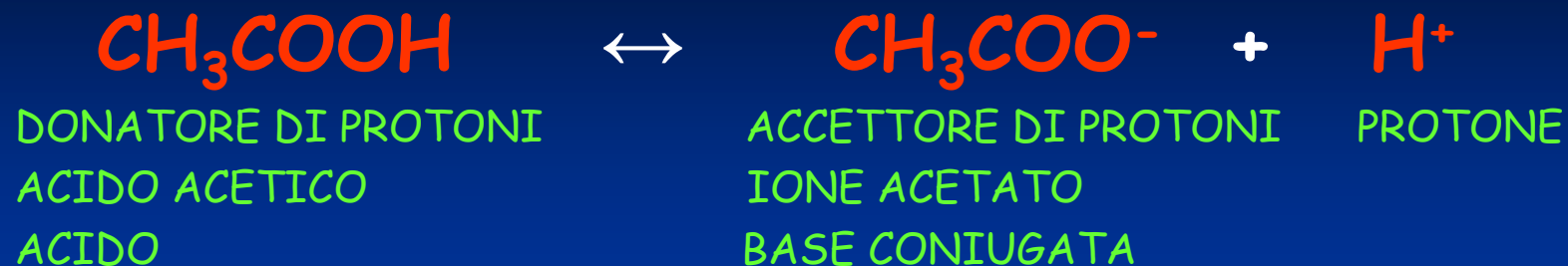
(es. **HCl**, totalmente dissociato in H_2O),

acidi deboli

(es. **ac. acetico**, parzialmente dissociato in H_2O).

Le **basi** vengono classificate in base alla loro capacità di attrarre ioni idrogeno.

LA DISSOCIAZIONE DELL'ACIDO ACETICO



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

$$K_a = 1,78 \times 10^{-4} \text{ (ac. acetico)}$$

$$\text{p}K_a = \log 1/K_a = -\log K_a$$

$$\text{p}K_a = 4,7 \text{ (ac. acetico)}$$

K_a = costante di acidità

La RELAZIONE TRA pK_a e pH

$$pK_a = pH$$

$$[COOH] = [COO^-]$$

$$pK_a > pH$$

$$[COOH]$$

$$pK_a < pH$$

$$[COO^-]$$

Il pK_a indica la forza di un acido, cioè la tendenza che esso ha a cedere il protone, minore è il pK_a , più forte è l'acido, perché tende a cedere il protone a un pH più acido:



RIASSUMENDO:

Un donatore di protoni (**acido**) e il suo corrispondente accettore di protoni (**base**) formano le rispettive **coppie acido-base coniugate**.

Più l'acido è forte, maggiore è la tendenza a perdere il suo protone:



Gli acidi forti hanno valori elevati di K_a
(cost. di acidità).

Più fortemente è dissociato un acido, più piccolo è il valore di **pK_a**
($pK_a = \log_{10} 1/K_a$).

Gli acidi deboli hanno costanti di dissociazione caratteristiche.

LE COSTANTI DI ACIDITÀ (K_a) DI ALCUNI ACIDI

Acido (donatore di protoni)	K_a M	pK_a (a 25°C)
CHCOOH (AC. FORMICO)	$1,78 \times 10^{-4}$	3,75
CH_3COOH (AC. ACETICO)	$1,74 \times 10^{-5}$	4,76
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$ (AC. PROPIONICO)	$1,35 \times 10^{-5}$	4,87
$\text{CH}_3\text{CHOHCOOH}$ (AC. LATTICO)	$1,38 \times 10^{-4}$	3,85
H_3PO_4 (AC. FOSFORICO)	$7,25 \times 10^{-3}$	2,14
H_2PO_4^- (IONE FOSFATO MONOBASICO)	$1,38 \times 10^{-7}$	6,86
HPO_4^{2-} (IONE FOSFATO BIBASICO)	$3,98 \times 10^{-13}$	12,4
H_2CO_3 (AC. CARBONICO)	$1,70 \times 10^{-4}$	3,77
HCO_3^- (IONE BICARBONATO)	$6,31 \times 10^{-11}$	10,2
$^+\text{NH}_4$ (IONE AMMONIO)	$5,62 \times 10^{-10}$	9,25

I SALI

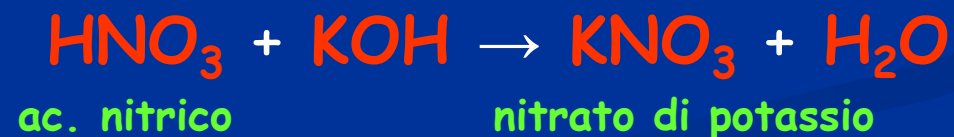
Il **sale** è un composto chimico ottenuto (o ottenibile) per reazione tra un **acido** e una **base**, con formazione di **acqua**.

Esempio



Nell'esempio, **mescolando** quantità **equimolecolari** di acido cloridrico e idrossido di sodio si ottiene una soluzione con le stesse proprietà di una soluzione di **cloruro sodico**; quindi, unendo un acido a una base si ottiene un **sale**.

Altro esempio:



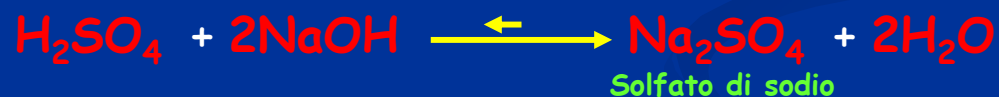
I SALI

Se si ha un **acido monoprotico**, per avere un sale si aggiunge a una mole di acido una mole di base monoacida:

Esempio



Se l'acido è diprotico (ac. solforico) si hanno 2 sali:



Un sale si dice **stechiometricamente neutro** se non contiene altri idrogeni protonizzabili, ad es. **NaCl**, **Na₂SO₄** sono sali stochiometricamente neutri, mentre **NaHSO₄** è un sale **stechiometricamente acido**.

I SISTEMI TAMPONE

Un **sistema tampone** impedisce (o attutisce) la variazione di **pH** di una soluzione all'aggiunta di quantità limitate di **acidi** o di **basi**,

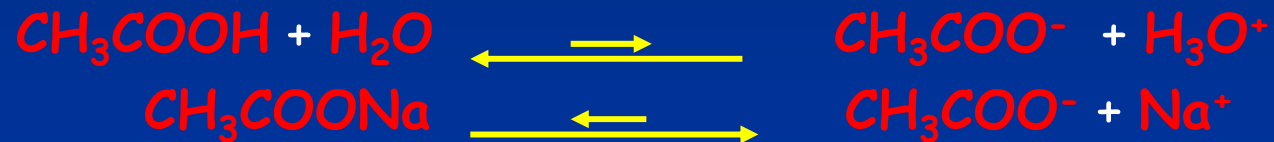
per poter funzionare in entrambe le direzioni, il sistema deve contenere un componente che leghi gli **idrogenioni** e uno che leghi gli **ioni idrossido**,

il sistema che lega gli **ioni idrossido** può essere un **acido debole** e quello che lega gli **idrogenioni** un **sale** formato da **questo acido con una base forte**;

quanto più è **concentrato** un tampone, tanto più acido o base si può **aggiungere**.

L'EQUAZIONE DI HENDERSON-HASSELBACH

Utilizziamo una soluzione che contiene sia **acido acetico** che **acetato sodico**, in soluzione vi sono gli equilibri:



Nel caso citato quanto più alta è la concentrazione di **acetato sodico**, tanti più ioni **CH₃COO⁻** vi sono in soluzione e quindi tanti più **H⁺** possono essere catturati e tanto più **acido acetico** è in soluzione, tanti più ioni **OH⁻** possono formare H₂O.

L'EQUAZIONE DI HENDERSON-HASSELBACH

Applicando la legge dell'azione delle masse ed eseguendo alcune operazioni matematiche, abbiamo **l'equazione di Henderson-Hasselbach**:

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{sale}]}{[\text{acido}]}$$

Si può ritenere che la concentrazione dell'**acido indissociato** coincida con la **concentrazione totale dell'acido acetico**; infatti, lo spostamento a sinistra è aumentato dalla presenza degli ioni **CH₃COO⁻** provenienti dalla dissociazione dell'acetato sodico, quindi nell'equazione possiamo scrivere **acido**

e che tutto l'**acetato sodico** sia dissociato, questo spostamento a destra è ulteriormente facilitato dal fatto che ioni **CH₃COO⁻** sono stati consumati per spostare a sinistra l'equilibrio della reazione dell'acido, quindi nell'equazione possiamo scrivere **sale**;

un tampone tampona bene quando il suo **pH** è uguale al **pK_a** dell'**acido debole** o al massimo differisce di **uno** da questo valore.

MODI PER INDICARE LA CONCENTRAZIONE DI UNA SOLUZIONE

CONCENTRAZIONE

MOLARITÀ: numero di moli di soluto sciolti in un litro di soluzione,

MOLALITÀ: numero di moli di soluto per chilogrammo di solvente,

PERCENTUALE: può essere espressa in peso o volume per il rapporto soluto/solvente.

LA MOLARITÀ

La **molarità** (numero di **moli** di soluto presenti in **1 litro** di soluzione) è l'espressione di **concentrazione** più utile per i calcoli biochimici,

l'abbreviazione per **molarità** è **M**,

la **mole** (peso in grammi corrispondente al peso molecolare) è una **quantità**,
l'abbreviazione per **mole** è **mol**.

ESEMPIO

Una soluzione **1M** contiene una mole (**mol**) di soluto in un litro (**L**) di soluzione; quindi, **1 litro** di una soluzione **1 M** di cloruro di sodio (**NaCl**) contiene una **mole** di sale, mentre **0,3 litri** della stessa soluzione contengono **0,3 moli** di sale.

LA MOLARITÀ

$$M = \frac{n}{V}$$

dove **M** è la molarità, **n** è il numero di moli e **V** è il volume espresso in litri.

$$n = \frac{m}{MM}$$

dove **n** è la quantità di sostanza (**espressa in mol**), **m** è la massa (**espressa in g**) e **MM** indica la **massa molare** (**espressa in g/mol**).

LA MOLALITÀ

La concentrazione può essere anche espressa come **molalità**, o **concentrazione molale**,
l'abbreviazione per **molalità** è **molal**;

una concentrazione **1 molale** corrisponde a **1 mole di soluto in 1 chilogrammo di solvente**.

LE PERCENTUALI

% massa/volume (% m/V) è riferita ai grammi di soluto sciolti in 100 ml di soluzione,

% massa/massa (% m/m) è riferita ai grammi di soluto sciolti in 100 grammi di soluzione,

% volume/volume (% V/V) è riferita ai millilitri di soluzione di soluto sciolti in 100 ml di soluzione.

RAPPORTI VOLUME/VOLUME/VOLUME

Le miscele di solventi possono essere indicate come **rapporti volume/volume/volume** (per esempio 3:2:2), dove i numeri indicano i **volumi relativi** di ciascun solvente.