

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<sup>+</sup>** e **OH<sup>-</sup>**) influenzano la **reattività** di **molti gruppi funzionali** presenti nelle molecole biologiche.

**H<sup>+</sup>** idrogenione

**OH<sup>-</sup>** 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<sup>+</sup>** non può esistere da solo, quindi:



**H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>** 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  $25^\circ\text{C}$ ,

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?

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

Il logaritmo di un prodotto é uguale alla somma dei logaritmi

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

$$pH + pOH = pK_w = 14$$

$$pOH = 14 - pH$$

$$pOH = 14 - 7 = 7$$

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 <sup>+</sup> ] (M) | pH | [OH <sup>-</sup> ] (M) | pOH* |
|-----------------------|----|------------------------|------|
| 10 <sup>0</sup> (1)   | 0  | 10 <sup>-14</sup>      | 14   |
| 10 <sup>-1</sup>      | 1  | 10 <sup>-13</sup>      | 13   |
| 10 <sup>-2</sup>      | 2  | 10 <sup>-12</sup>      | 12   |
| 10 <sup>-3</sup>      | 3  | 10 <sup>-11</sup>      | 11   |
| 10 <sup>-4</sup>      | 4  | 10 <sup>-10</sup>      | 10   |
| 10 <sup>-5</sup>      | 5  | 10 <sup>-9</sup>       | 9    |
| 10 <sup>-6</sup>      | 6  | 10 <sup>-8</sup>       | 8    |
| 10 <sup>-7</sup>      | 7  | 10 <sup>-7</sup>       | 7    |
| 10 <sup>-8</sup>      | 8  | 10 <sup>-6</sup>       | 6    |
| 10 <sup>-9</sup>      | 9  | 10 <sup>-5</sup>       | 5    |
| 10 <sup>-10</sup>     | 10 | 10 <sup>-4</sup>       | 4    |
| 10 <sup>-11</sup>     | 11 | 10 <sup>-3</sup>       | 3    |
| 10 <sup>-12</sup>     | 12 | 10 <sup>-2</sup>       | 2    |
| 10 <sup>-13</sup>     | 13 | 10 <sup>-1</sup>       | 1    |
| 10 <sup>-14</sup>     | 14 | 10 <sup>-0</sup> (1)   | 0    |



Il **prodotto ionico dell'acqua** è la base della scala del pH; permette di stabilire la concentrazione di ioni H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> (quindi di OH<sup>-</sup>) 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<sup>+</sup>** e insensibile a **Na<sup>+</sup>**, **K<sup>+</sup>** 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.

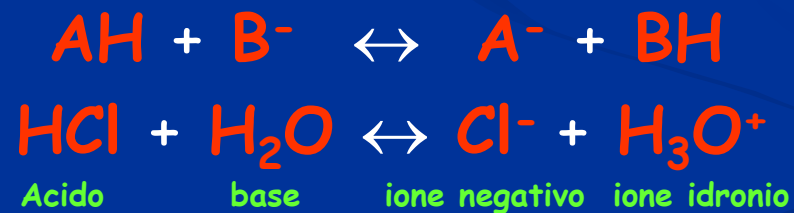
# LA TEORIA DI BRONSTED

1923

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

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

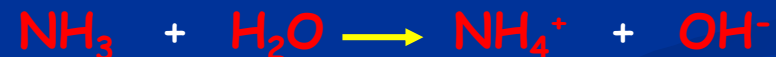
Un acido non è tale se non in presenza di una base, cioè un acido non rilascia un protone ma lo cede a una base secondo la reazione:



# 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.

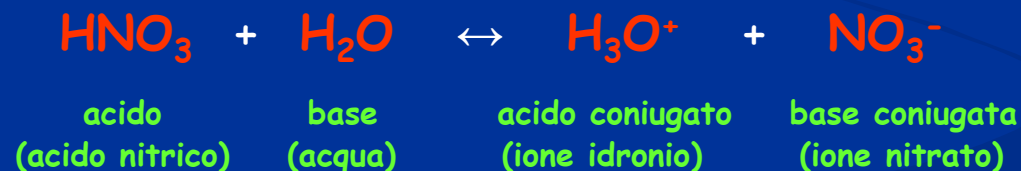
# GLI ACIDI E LE BASI CONIUGATE

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**

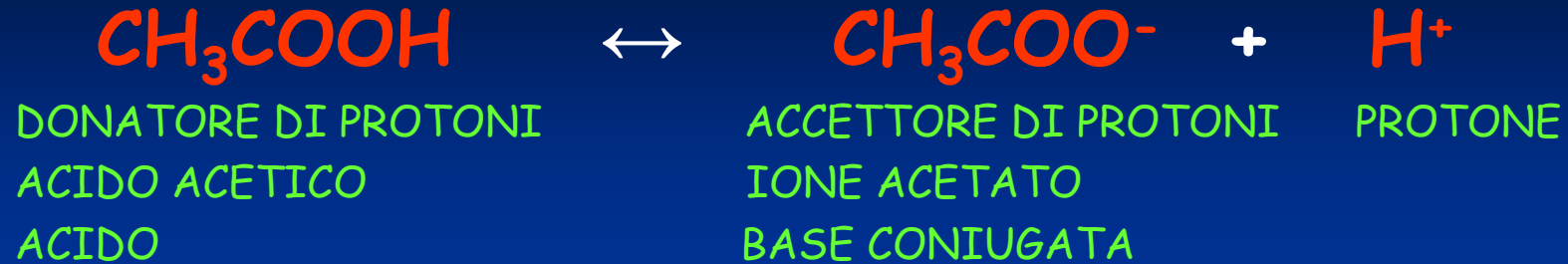
(es. **HCl**, totalmente dissociato in  $H_2O$ ),

**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<br>(donatore di protoni)                       | $K_a$<br>M             | $pK_a$ (a 25°C) |
|--|------------------------|-----------------|
| $\text{CHCOOH}$ (AC. FORMICO)                        | $1,78 \times 10^{-4}$  | 3,75            |
| $\text{CH}_3\text{COOH}$ (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            |
| $\text{H}_3\text{PO}_4$ (AC. FOSFORICO)              | $7,25 \times 10^{-3}$  | 2,14            |
| $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ (IONE FOSFATO MONOBASICO)  | $1,38 \times 10^{-7}$  | 6,86            |
| $\text{HPO}_4^{2-}$ (IONE FOSFATO BIBASICO)          | $3,98 \times 10^{-13}$ | 12,4            |
| $\text{H}_2\text{CO}_3$ (AC. CARBONICO)              | $1,70 \times 10^{-4}$  | 3,77            |
| $\text{HCO}_3^-$ (IONE BICARBONATO)                  | $6,31 \times 10^{-11}$ | 10,2            |
| $^+\text{NH}_4$ (IONE AMMONIO)                       | $5,62 \times 10^{-10}$ | 9,25            |

# I SALI

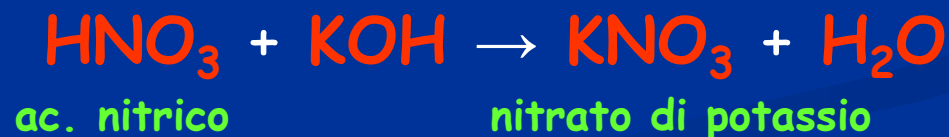
Il **sale** è un composto chimico ottenuto (o ottenibile) per reazione tra un **acido** e una **base**, con formazione di **acqua**.

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:



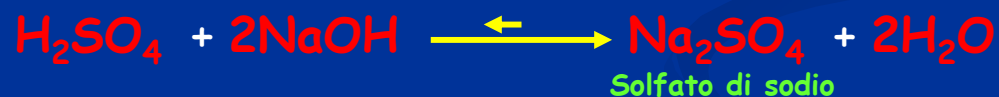
# I SALI

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**, **Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>** sono sali stochiometricamente neutri, mentre **NaHSO<sub>4</sub>** 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**,

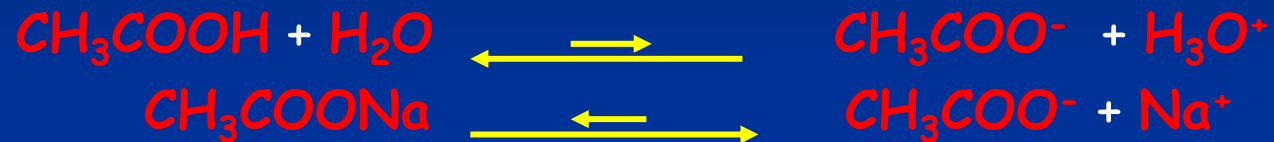
per poter funzionare in entrambe le direzioni, il sistema deve contenere un componente che leghi gli **idrogenioni** e uno che leghi gli **ioni idrossido**,

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 **CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>** vi sono in soluzione e quindi tanti più **H<sup>+</sup>** possono essere catturati e tanto più **acido acetico** è in soluzione, tanti più ioni **OH<sup>-</sup>** possono formare H<sub>2</sub>O.

# 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 **CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>** 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 **CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>** 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<sub>a</sub>** 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,

**RAPPORTI VOLUME/VOLUME/VOLUME:** nelle miscele i numeri indicano i volumi relativi di ciascun 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.