

Per scrivere la formula di un composto, è utile il concetto di NUMERO DI OSSIDAZIONE, di ciascun atomo in un composto = *N° degli e che l'atomo nel composto possiede (anche parzialmente) in eccesso o in difetto rispetto all'atomo allo stato isolato (col segno davanti della polarità acquisita)*

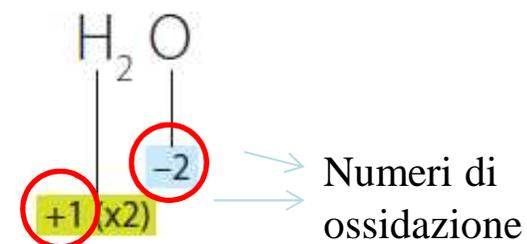
Il termine "valenza" è tuttora usato per indicare la carica di

uno ione o il numero di elettroni che un elemento mette in compartecipazione o comunque impegna per formare legami (elettrone di valenza), ma spesso si parla di numero o stato di ossidazione quando si vuole specificare **il segno e la carica dello ione**

o la carica che l'atomo in questione assumerebbe se si assegnassero al più elettronegativo degli atomi interessati tutti gli elettroni che formano il legame.

TABELLA 10.3 Le regole per la determinazione del numero di ossidazione di un elemento.

Elementi allo stato libero (cioè non combinati, come H ₂ , Ag ecc.)	0
Elementi del I gruppo (come Na, K ecc.) allo stato combinato	+1
Elementi del II gruppo (come Ca, Mg ecc.) allo stato combinato	+2
Idrogeno in tutti i composti	+1
Eccezione: negli idruri dei metalli (esempio NaH, CaH ₂)	-1
Ossigeno in tutti i composti	-2
Eccezioni: perossidi (come H ₂ O ₂)	-1
superossidi (come KO ₂)	-1/2
fluoruro di ossigeno (F ₂ O)	+2
Fluoro in tutti i composti	-1
Alluminio in tutti i composti	+3
Zinco in tutti i composti	+2
Somma algebrica dei n.o. di tutti gli atomi in una sostanza neutra	0
Somma algebrica del n.o. di tutti gli atomi di una specie carica	Valore della carica



Dalla tavola periodica si ricavano facilmente alcuni N di ossidazione

Una regola è che i composti sono neutri cioè la somma dei numeri di ox. è 0

per cui

Cloruro di Calcio è CaCl_2

Negli ioni, anche poliatomici la somma dà invece la carica dello ione.

La maggior parte degli ioni poliatomici sono **OSSOANIONI**

CATIONI

ANIONI

TABELLA 7.5
Numeri di ossidazione di alcuni ioni e ioni poliatomici comuni

Numero di ossidazione	Nome	Formula	Numero di ossidazione	Nome	Formula	
1+	Ammonio	NH_4^+	1-	acetato	$\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$	
	Idrogeno*	H^+		bromuro*	Br^-	
	Litio*	Li^+		bicarbonato	HCO_3^-	
	Potassio*	K^+		clorato	ClO_3^-	
	Argento	Ag^+		cloruro*	Cl^-	
	Sodio*	Na^+		cianuro	CN^-	
	Rameoso [rame (I)]	Cu^+		fluoruro*	F^-	
2+	Berillio*	Be^{2+}		idrossido	OH^-	
	Calcio*	Ca^{2+}		ioduro*	I^-	
	Cobalto	Co^{2+}		nitrate	NO_3^-	
	Rameico [rame (II)]	Cu^{2+}		tiocianato	SCN^-	
	Ferroso [ferro (II)]	Fe^{2+}		permanganato	MnO_4^-	
	Piombo	Pb^{2+}		2-	carbonato	CO_3^{2-}
	Magnesio*	Mg^{2+}			cromato	CrO_4^{2-}
	Nichel	Ni^{2+}	bicromato		$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	
	Stronzio*	Sr^{2+}	ossigeno* (ossido)		O^{2-}	
	Zinco	Zn^{2+}	solfo*		S^{2-}	
3+	alluminio*	Al^{3+}	solfo* (solfuro)		SO_4^{2-}	
	ferrico [ferro (III)]	Fe^{3+}	solfito		SO_3^{2-}	
	3-				ferricianuro	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$
[esacianoferrato (III)]						
fosfato					PO_4^{3-}	
ferrocianuro [esacianoferrato (II)]				$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$		
4-			silicato	SiO_4^{4-}		

* I numeri di ossidazione di questi ioni possono essere determinati facilmente consultando la tavola periodica.

Il N. di ossidazione del C può variare da -4 (nel metano CH_4) a $+4$ (nella CO_2). Togliendo un H al C, per es. al metano, aumenta di 1 il suo N. ossidaz.:

Tabella 3. *Valori del numero di ossidazione del carbonio in alcuni gruppi (ai legami liberi è collegato un carbonio).*

Numero di ossidazione	Gruppo o molecola
-4	CH_4 metano
-3	$-\text{CH}_3$
-2	$-\text{CH}_2-$
-1	$-\text{CH}_2\text{OH}$
0	$=\text{CHOH}$
$+1$	$-\text{CHO}$
$+2$	$=\text{CO}$
$+3$	$-\text{COOH}$
$+4$	CO_2

La **combustione** del metano è la reazione con l'O.

Gli ALCANI sono però molto stabili e poco reattivi, avviene solo se innescata da una scintilla.

È una reazione in cui vengono trasferiti elettroni (all'O). Questo tipo di reazioni sono chiamate **reazioni di ossidoriduzione o redox** e liberano una notevole quantità d'energia:

Nella combustione del Metano si ha il massimo d'energia che si può produrre da un composto Organico.

Digressione di CHIMICA ORGANICA

La chimica organica è la chimica dei composti del carbonio.

Quelli formati solo da C e H sono gli IDROCARBURI



Tabella 1. Formule e nomenclatura dei più semplici alcani, alcheni e alchini a catena lineare.

Numero degli atomi di carbonio	Alcani		Alcheni		Alchini	
	nome	formula	nome	formula	nome	formula
1	Metano	CH ₄				
2	Etano	CH ₃ CH ₃	Etene	CH ₂ =CH ₂	Etino	HC≡CH
3	Propano	CH ₃ CH ₂ CH ₃	Propene	CH ₂ =CH—CH ₃	Propino	HC≡C—CH ₃
4	Butano	CH ₃ (CH ₂) ₂ CH ₃	1-Butene	CH ₂ =CH—CH ₂ CH ₃	1-Butino	HC≡C—CH ₂ CH ₃
5	<i>n</i> -Pentano	CH ₃ (CH ₂) ₃ CH ₃	1-Pentene	CH ₂ =CH—(CH ₂) ₂ CH ₃	1-Pentino	HC≡C—(CH ₂) ₂ CH ₃
6	<i>n</i> -Esano	CH ₃ (CH ₂) ₄ CH ₃	1-Esene	CH ₂ =CH—(CH ₂) ₃ CH ₃	1-Esino	HC≡C—(CH ₂) ₃ CH ₃

Sono elementi con atomi piccoli, che quindi possono

formare legami forti, i valori di elettronegatività sono

vicini per cui formano legami covalenti, possono

formare anche legami doppi e tripli. C ha una

grande tendenza alla concatenazione e forma anche

COMPOSTI CICLICI

Tabella 1. Esempi di catene carboniose.

<u>Lineare aperta</u>	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃
Lineare chiusa	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array}$
<u>Ramificata aperta</u>	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$

MASSA MOLECOLARE

= somma delle masse atomiche

(detta anche PESO MOLECOLARE o

+ correttamente PESO FORMULA per i composti ionici)

Non possiamo pesare una molecola o un atomo, non possiamo pesarne neanche 1000

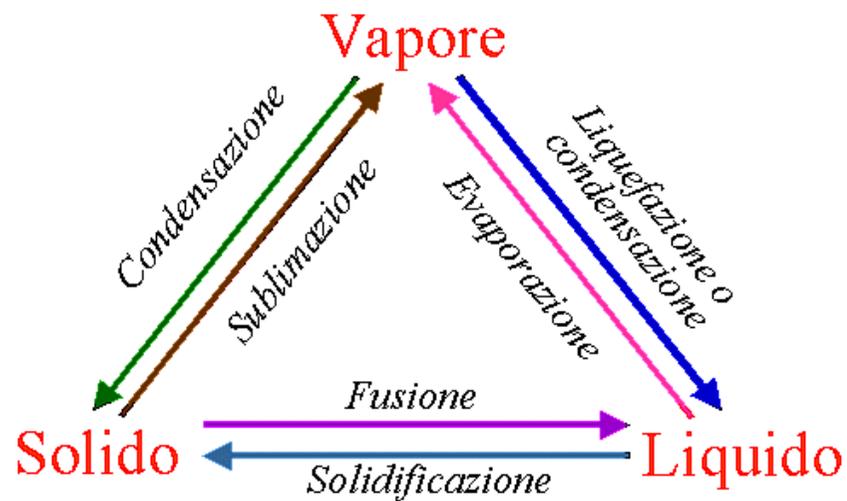
insieme, **dobbiamo introdurre un multiplo molto più grande che è il N° di Avogadro**:

$6,023 \times 10^{23}$

Questo N viene **chiamato MOLE, di una sostanza**, che può essere un N di molecole o di atomi o di ioni (la mole può essere chiamata anche grammomolecola o grammoatomo o grammoione rispettivamente)

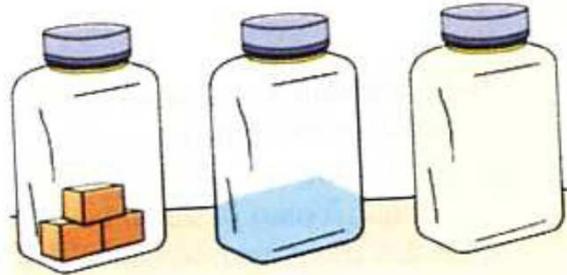
Perché quel N? Perché per convenzione si è preso il numero di atomi o molecole o ioni presente nella **quantità in grammi pari al peso atomico di un elemento, nel caso di molecole pari al PM (peso molecolare) e nel caso di ioni pari al peso dello ione**

E' quindi un fattore di conversione fra unità di massa in scala atomica e la quantità in grammi di una sostanza, senz'altro più facili da misurare.



LIOFILIZZATORE
consente la
sublimazione
dell'acqua

*Possiamo ottenere una polvere di una sostanza
sciolta in acqua*



Solido
forma e
volume
fisso

Liquido
volume fisso,
assume la
forma del
contenitore

Gas
assume la
forma ed il
volume del
contenitore

FIGURA 2.2

I tre stati della materia differiscono dal modo in cui forma e volume sono determinate dal contenitore in cui vengono posti.

CAMBIA LA FORZA DEI LEGAMI

SOLIDI: Legami molto forti tra le particelle che lo compongono

LIQUIDI: Legami che si formano e si rompono continuamente, le particelle hanno energia sufficiente per romperli

STATO AERIFORME: Le particelle hanno una grande energia cinetica e non sono legate tra loro.

Un GAS è ben descritto dalla sua **PRESSIONE (P)**, dal **VOLUME** che occupa (V) e dalla **TEMPERATURA (T)**

Pressione Unità di misura del Sistema Internazionale (SI): pascal (Pa)

Altre unità di misura: millibar (mbar = 100 Pa) bar (=1000 mbar) 1 atm = 1,013 bar

Spesso la pressione viene espressa in **atm** e **mm Hg=torr** 1 atm=760 torr

Temperatura ci sono varie scale: la scala Celsius è in **°C**

Si è introdotta la scala di temperatura in gradi chiamati Kelvin (K) perché 0 Kelvin è lo 0 assoluto, cioè la temperatura a cui la pressione di un gas si annulla.

La temperatura in K è $T =$ temperatura assoluta.

-273°C = 0 assoluto= 0 Kelvin

Temperatura K = Temperatura °C + 273

0°C=273 K ; 100°C=373 K

l'equazione generale di stato dei gas (ideali)

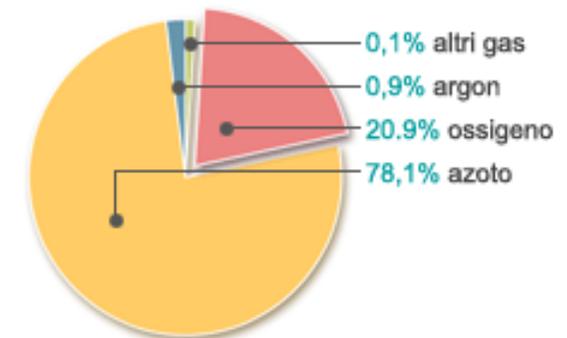
dove n è il numero delle moli
 $PV = nRT$ del gas e R è la
costante dei gas

- Quindi proporzionalità diretta tra T e P
- e anche tra T e V
- Mentre P e V sono inversamente proporzionali

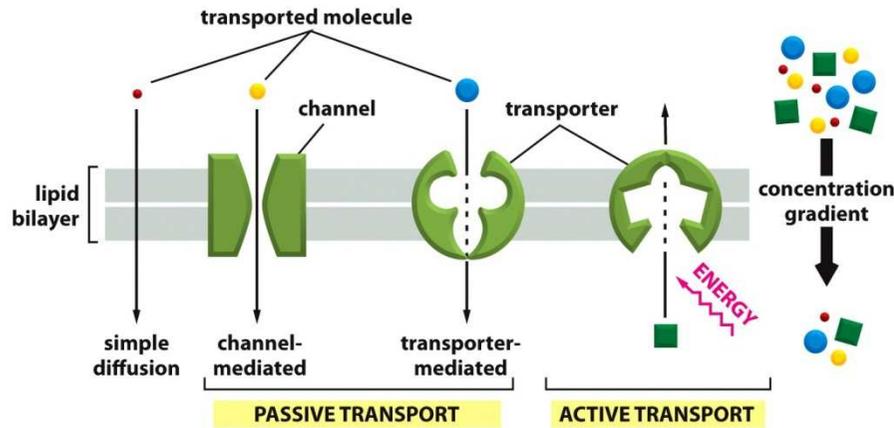
che vale per tutti gas perchè si comportano tutti allo stesso modo, vale anche per le miscele di gas, come l'aria, dove ogni componente ha la sua pressione parziale proporzionale alla sua concentrazione

Composizione dell'aria

	Quantità %	Pressione parziale a PTS (torr)
Azoto	78,03	593,0
Ossigeno	20,99	159,5
Argon	0,94	7,14
Anidride carbonica	0,03	0,23
Altri gas	tracce	0,13
		<hr/> 760



PTS = pressione e temperatura standard (condizioni standard o normali) $P = 1 \text{ atm}$ $T = 0^\circ\text{C}$



PREMESSA

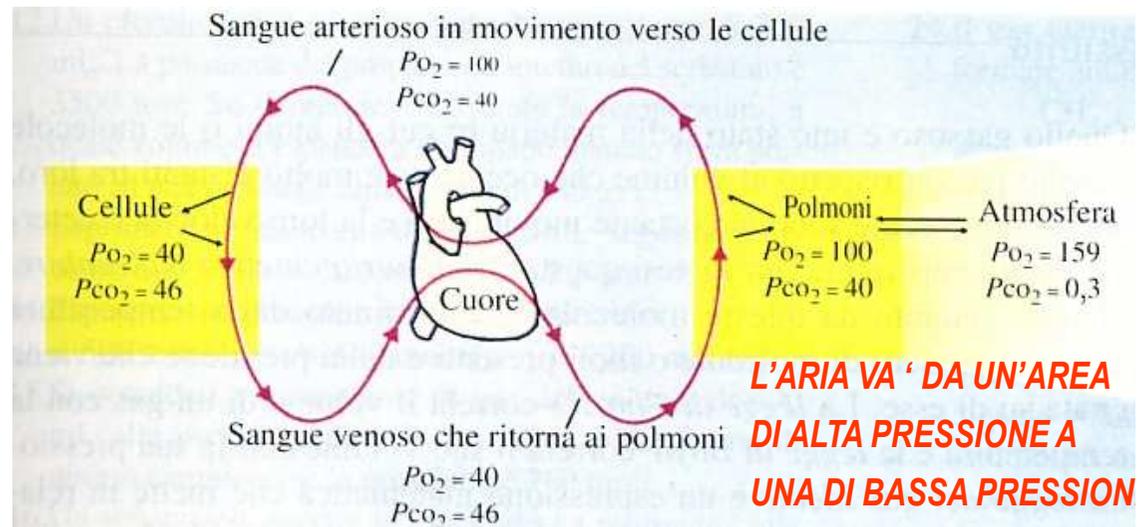
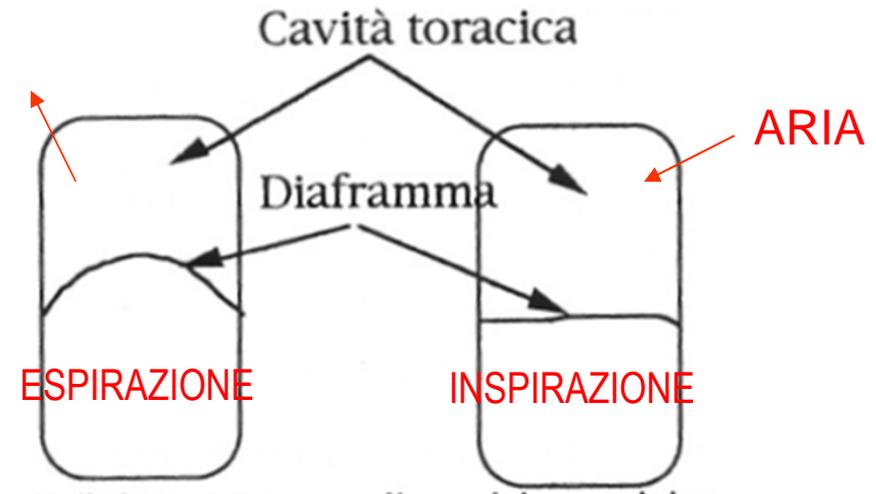
Spontaneamente le sostanze si muovono secondo gradiente cioè vanno da una zona dove sono più concentrate a una dove sono meno concentrate, così anche i gas, per i quali però si parla di pressione più che di concentrazione

Vediamo un'applicazione delle **LEGGI DEI GAS** nella respirazione:

quando il volume della cavità toracica aumenta, si abbassa la pressione che

diventa minore di quella esterna e così aria entra, viceversa nell'espiazione

Inoltre, se nell'aria la quantità % dell'O₂ cala, la velocità di trasferimento dell'O₂ alle cellule cala



L'aria è una **miscela**, cioè un sistema prodotto dall'unione di 2 o + sostanze pure e in particolare è una soluzione gassosa

Possono essere solide, liquide o gassose a seconda dello stato fisico del solvente. **MISCELE** (Il componente più abbondante è chiamato fase disperdente, gli altri componenti fase dispersa)

Soluzioni

omogenee, monofasiche

la fase disperdente è il solvente,

la dispersa è il soluto.

Miscugli

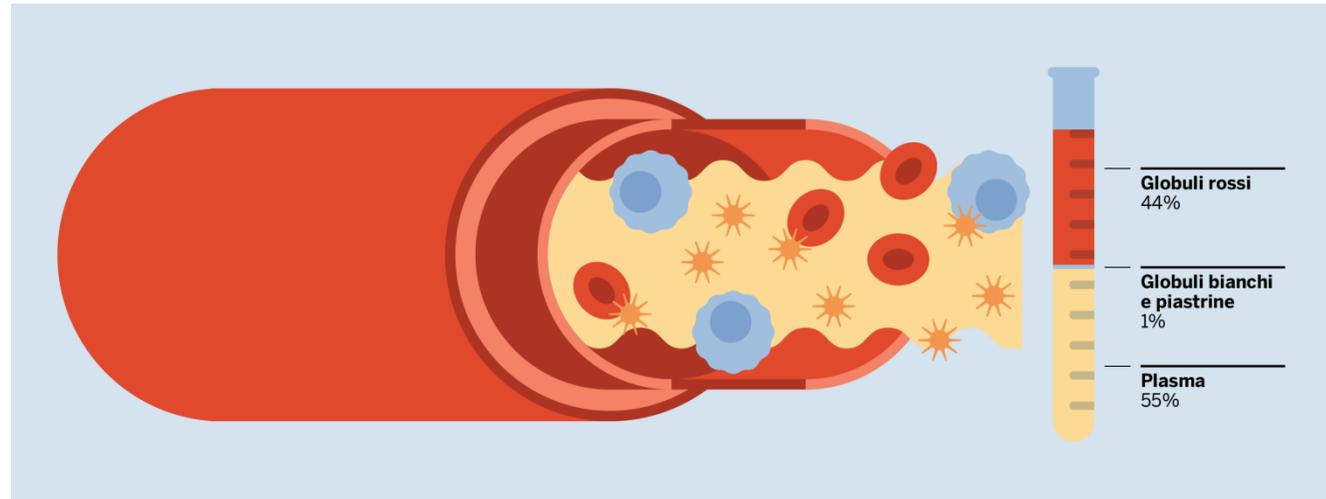
eterogenee, polifasiche

Es. aria, acqua di mare, vino, **leghe** metalliche (bronzo=rame +stagno, acciaio=ferro+carbonio; ottone=rame + zinco; leghe nichel-cromo sono usate per materiale dentario, come anche le **amalgame=leghe con mercurio**) soluzioni in etanolo=tinture.

Con la liofilizzazione possiamo separare i componenti di una soluzione, il solvente e il soluto.

La distillazione è invece un processo attraverso cui possono essere separati i componenti della soluzione se posseggono punti di ebollizione diversi.

Le **Soluzioni** contengono disperse delle particelle di più piccole dimensioni (sotto il decimo di μm) che i **Miscugli o Sospensioni**, di cui un es. è il sangue



Le **Soluzioni colloidali** sono miscele con caratteristiche intermedie

tra le sospensioni eterogenee e le soluzioni completamente omogenee, (i soluti hanno dimensioni maggiori del nm). Esempi: tra le gassose gli aerosol = quando il soluto non sia gassoso, come nebbia, fumo, smog.

Le **PM 10** (dove 10 sta per 10 μm e PM per materia particolata) sono le microparticelle inquinanti dannose alle vie respiratorie.

Tra le liquide un es. è il plasma sanguigno



Tra le solide alcune pietre preziose sono miscele di impurezze all'interno di metalli o composti metallici solidi

SOLUBILITA' nelle soluzioni liquide

I GAS sono in genere poco solubili nei liquidi, la solubilità aumenta, aumentando la pressione del gas. Invece cala se aumenta la temperatura, perché le molecole del gas hanno una maggiore energia cinetica e tendono a uscire dal liquido.

I subacquei devono risalire molto lentamente per evitare embolie gassose (formazione di bolle nei vasi sanguigni).

Per nostra fortuna la CO₂ è molto solubile nell'acqua perché reagisce con l'H₂O, dando H₂CO₃ (acido carbonico)

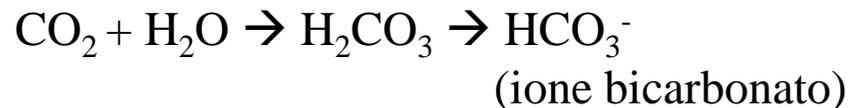


TABELLA 6.3 Solubilità di alcuni gas (in mmol/L) a temperatura ambiente e corporea, alla pressione di 1 atm.

Gas	Temperatura	
	25 °C	37 °C
Elio	0,38	0,37
Azoto	0,61	0,51
Ossigeno	1,3	1,04
Anidride carbonica	36	27,1

l'O₂ non è molto solubile ma nel sangue viene per fortuna anche legato dall'emoglobina

Soluzioni liquido-liquido

la

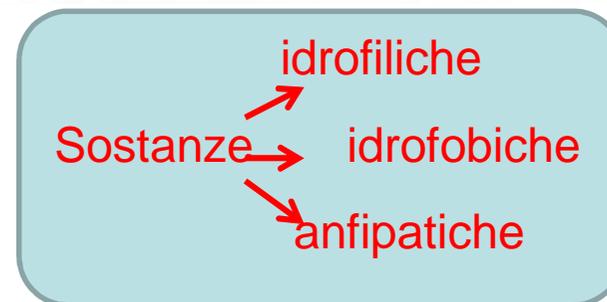
ALCUNI LIQUIDI POLARI E NON POLARI

Liquidi polari		Liquidi apolari	
Nome	Formula	Nome	Formula
Acqua	H ₂ O	Benzene	C ₆ H ₆
Alcol metilico	CH ₃ OH	Tetracloruro di carbonio	CCl ₄
Alcol etilico	C ₂ H ₅ OH	Etere etilico	C ₂ H ₅ OC ₂ H ₅

Acqua ed etanolo sono miscibili in tutte le proporzioni

Acqua ed etere etilico sono parzialmente miscibili

Acqua ed olio sono immiscibili.



ALCOLI ed ETERI sono Composti Organici contenenti O come Eteroatomo.

Alcoli con desinenza -olo aggiunta al nome dell'idrocarburo d'origine

R-OH dove R è la parte idrocarburica chiamata radicale

Gli eteri **R-O-R** possono essere solo accettori di ponti H, quindi sono solventi organici, quasi immiscibili con l'acqua al contrario degli alcoli.

Soluzioni di un solido in un liquido

La solubilità dipende dai legami che si possono formare tra soluto e solvente.

Così ioni e molecole polari si sciolgono bene in acqua.

Per molti solidi la solubilità aumenta con l'aumentare della temperatura. Talvolta però la dissoluzione di alcune sostanze può portare a forte riscaldamento

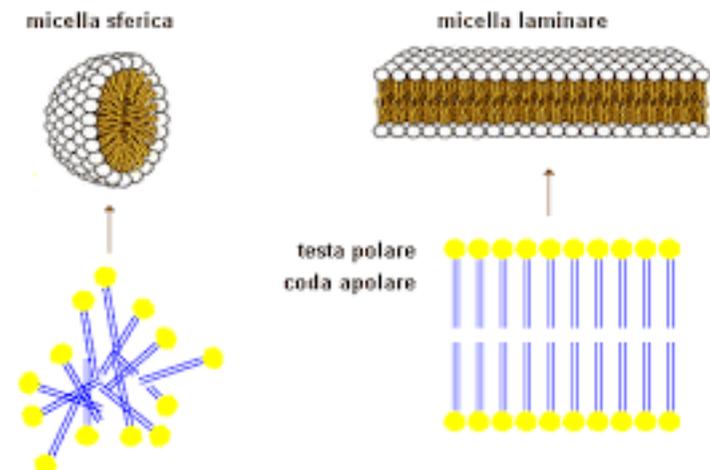
(es. NaOH)

Inoltre aumenta se è finemente suddiviso (aumenta la superficie di contatto soluto-solvente) e col mescolamento.

SOLUZIONE SATURA è quella che contiene la max quantità possibile di soluto.

Il composto insolubile eventualmente presente si chiama corpo di fondo.

Le sostanze anfipatiche in soluzioni acquose a una loro specifica concentrazione (concentraz. micellare critica) si aggregano con la parte idrofila verso l'acqua formando **micelle**



Nei composti le proporzioni tra i componenti sono fisse. Nelle miscele le proporzioni possono variare. Così nelle soluzioni la quantità di soluto può essere più o meno grande e si esprime in termini di

Tabella 4. *Metodi per esprimere la concentrazione di una soluzione.*

Metodo	Simbolo	Soluto	Soluzione
Percentuale peso/peso	% p/p	n. grammi	100 grammi
Percentuale peso/volume	% p/v	n. grammi	100 ml = dl
Percentuale volume/volume	% v/v	n. ml	100 ml
Parti per milione	ppm	n. mg	1 litro
<u>Molarità</u>	M	n. moli	1 litro
Normalità	N	n. grammi equivalenti	1 litro

Il N° di equivalenti di uno ione si ottiene moltiplicando il N° delle moli di ione presenti per il valore del N° di cariche che lo ione possiede. Così 1 mole di ioni Na⁺ contiene un equivalente di ioni Na⁺ mentre 1 mole di ioni Ca²⁺ o di ioni CO₃²⁻ contiene ciascuna 2 equivalenti dei rispettivi ioni.

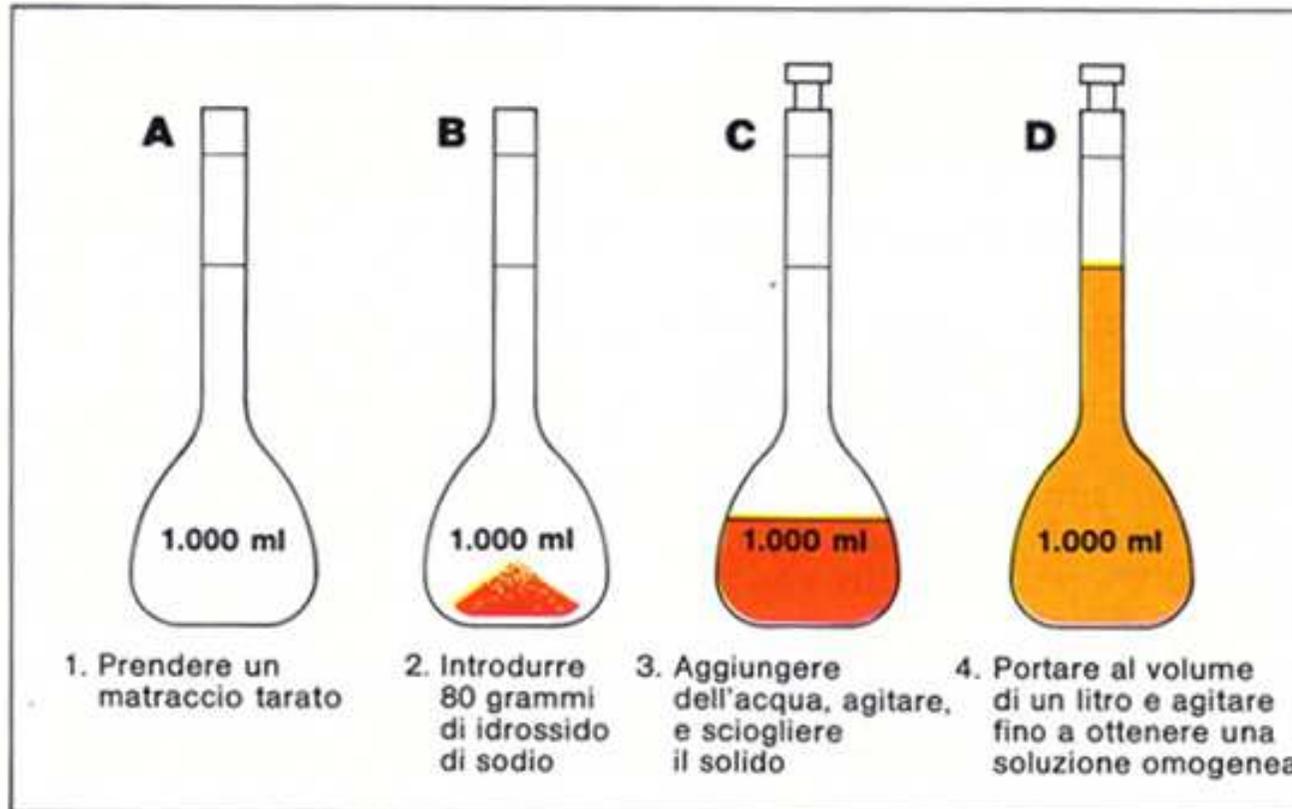
Viene anche usata la MOLALITA' perché è indipendente dalla temperatura, infatti =

n. moli soluto / Kg solvente (il Kg è meglio del L a denominatore in quanto il volume di una soluzione cambia con la temperatura (dilatazione termica))

La % p/v = % p/p moltiplicata per la densità

Quando la formula di un composto chimico viene indicata tra parentesi quadre [], si intende la concentrazione molare di quel composto.

Come si prepara una soluzione a concentrazione nota:



Si porta a volume finale solo quando si è sciolto tutto il soluto, perché il volume della soluzione potrebbe essere diverso da quello del solo solvente (a causa delle interazioni tra i reagenti).

Un esempio di concentrazione di una soluzione è la GLICEMIA (concentraz. ematica del glucosio) che a digiuno è 3,3-5 mM, sotto i 2,8 mM (50 mg/dl) c'è sofferenza

Un altro modo per esprimere la concentrazione di una soluzione è la

$OSMOLARITA' = MOLARITA' \times \underline{N^\circ \text{ di particelle originate dalla molecola di soluto}}$

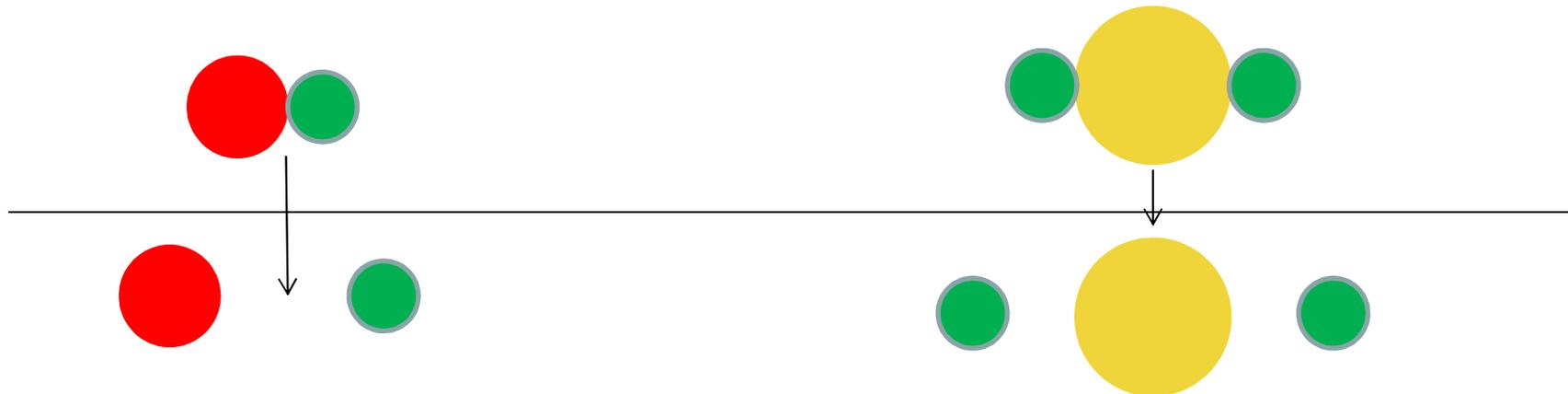
Se il soluto in soluzione non si dissocia in più particelle o non aggrega

$OSMOLARITA' = MOLARITA'$, ma se è invece un sale che si dissocia in ioni, bisogna

tenere conto del grado di dissociazione mediante quindi un fattore correttivo i , il

coefficiente di Van't Hoff → Per l' $NaCl$ è 2, per il $CaCl_2$ è 3, quindi in questi casi

l'osmolarità è il doppio e il triplo della molarità, rispettivamente.



OSMOLARITA'

E' IMPORTANTE PERCHE'

Le **soluzioni** hanno delle proprietà che non dipendono dalla natura chimica del soluto ma solo dalla sua concentrazione, indipendentemente dalla loro dimensione o carica, si chiamano **proprietà correlate o colligative**:

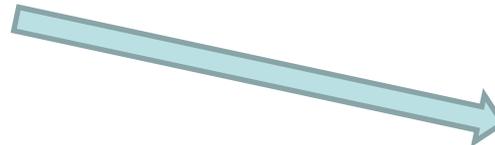
- **ABBASSAMENTO DEL PUNTO DI GELO** della soluzione con un soluto non volatile (rispetto al punto di gelo del solvente)

- **INNALZAMENTO DELLA TEMPERATURA DI EBOLLIZIONE** della soluzione con un soluto non volatile (rispetto al punto di ebollizione del solvente), infatti

- **si abbassa la PRESSIONE DI VAPORE** nella soluzione (rispetto a quella del solvente puro)

(es. fisiologico della sudorazione)

inoltre



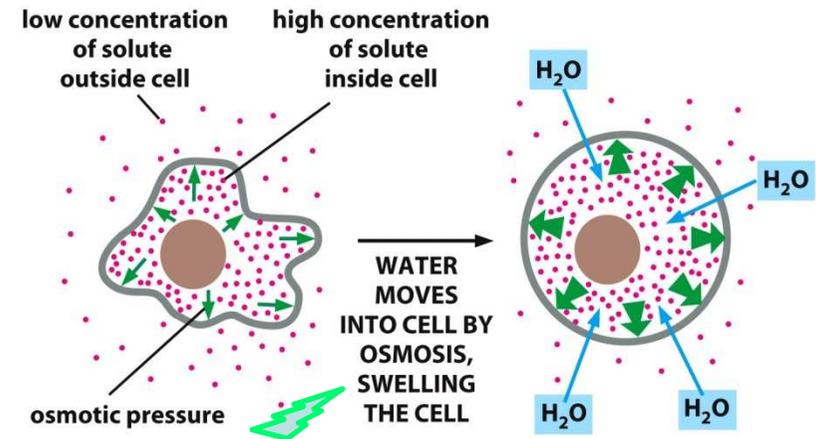
considerato il fenomeno dell' **OSMOSI**= migrazione spontanea delle molecole del solvente da una soluzione più diluita a una più concentrata attraverso una membrana semipermeabile, e considerato che la **membrana** delle cellule è **semipermeabile (cioè lascia passare solo l'H₂O)** un'altra proprietà colligativa *molto importante*

per gli organismi è la - **PRESSIONE OSMOTICA** (π)

= pressione che bisogna applicare a una soluzione a contatto col solvente puro tramite una membrana semipermeabile, perché non venga diluita dal solvente (è una misura della tendenza delle molecole d'acqua a migrare da una soluzione

+ diluita a una + concentrata ed è una proprietà dovuta alla concentrazione dei soluti)

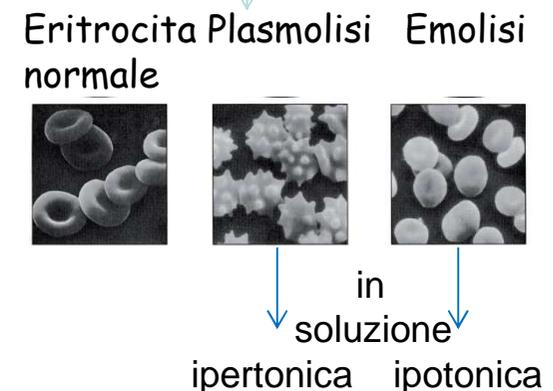
$$\pi = i M R T \quad \text{dove } i M = \text{osmolarità e } i \text{ è il coeff. Van't Hoff}$$



Se l'esterno della cellula non ha la stessa π dell'interno la cellula si deforma.

- Il sangue, l'interno delle cellule e una soluzione 0,9% p/v NaCl (=150mM NaCl, detta **SOLUZIONE FISIOLÓGICA**) hanno la stessa osmolarità cioè concentrazione di soluto, sono **ISOTONICHE**
Anche una soluzione di glucosio al 5,5% è isotonica al sangue.

In realtà osmolarità normale = 275-295 mOsm/L



Nei **reni** avviene la filtrazione del sangue
le membrane semipermeabili dei glomeruli renali
effettuano l'ULTRAFILTRAZIONE per cui **le
proteine vengono trattenute mentre acqua e
piccoli soluti vengono eliminati nelle urine**

La **differenza di osmolarità tra le varie zone
interstiziali intorno ai tubuli renali e l'interno del
tubulo** gioca un ruolo **fondamentale insieme al
funzionamento di pompe e trasportatori** nelle
membrane, nel RIASSORBIMENTO DI MOLTI
ELETTROLITI, GLUCOSIO, AMINOACIDI
DALL'URINA CHE SI VA FORMANDO.



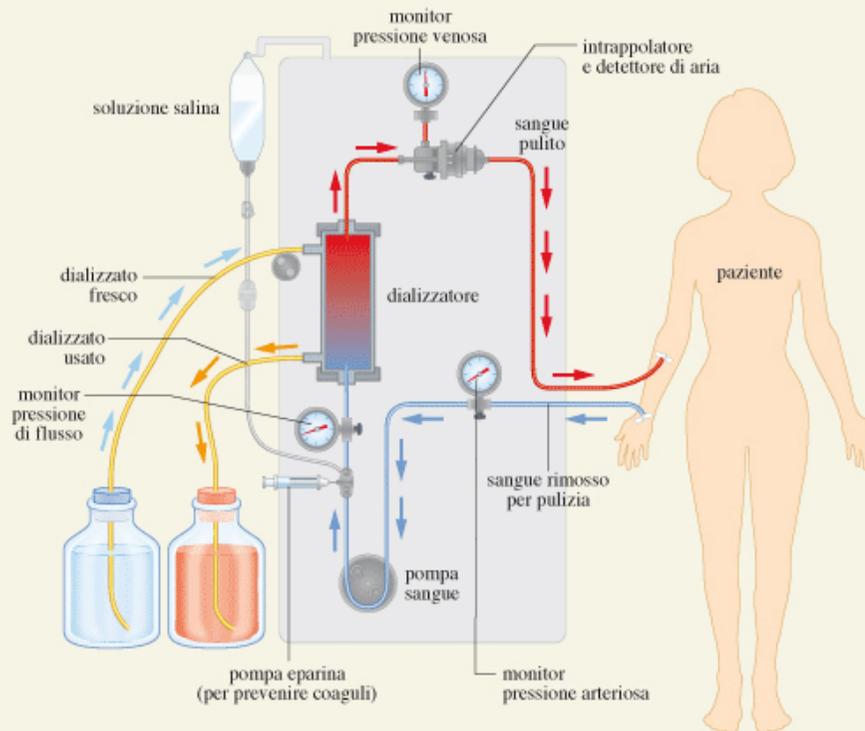
*DIALISI è l'utilizzo di una
membrana semipermeabile per
separare colloidi da piccoli ioni e
molecole*

*(La si utilizza per depurare il
sangue quando i reni non
funzionano → EMODIALISI).*

Come già detto, l'organismo umano sfrutta il fenomeno della dialisi a livello renale per rimuovere dal sangue i prodotti di scarto del metabolismo o le sostanze tossiche. Purtroppo, quando i reni non funzionano adeguatamente, questi prodotti si accumulano nell'organismo, danneggiandolo.

Attualmente è utilizzato un processo, l'emodialisi, che svolge artificialmente la medesima funzione di filtrazione dei reni, ossia rimuove dal sangue il materiale di rifiuto solubile per mezzo di una membrana.

Nelle apparecchiature per emodialisi il sangue del paziente passa attraverso dei tubi costituiti da materiale poroso immersi in apposite soluzioni isotoniche per poi tornare alle vene del paziente (si veda la figura). Questi tubi porosi impediscono alle particelle grandi (es. proteine) di fuoriuscire, mentre permettono il passaggio dall'interno verso l'esterno di particelle di minori dimensioni. In questo modo le piccole molecole tossiche vengono rimosse dal sangue circolante. Le soluzioni isotoniche utilizzate in emodialisi contengono sali (es. NaCl , KCl , NaHCO_3) e glucosio, così da impedire la rimozione di questi dal sangue. Rimuovendo periodicamente, a brevi intervalli di tempo, la soluzione esterna, si mantiene attivo il ciclo di purificazione. In questo modo, in circa 4 ore il sangue del paziente viene "purificato".



Apparecchiatura per emodialisi.

La frazione di pressione osmotica dovuta ai colloidali come le proteine nei vasi sanguigni è chiamata **PRESSIONE ONCOTICA** (o colloidale-osmotica)

La volemia è invece la quantità di fluido circolante nei vasi

Intervallo normale di osmolarità = 275-295 mOsm/L

CASI DI ALTERAZIONE

- Quando vi sia **disidratazione o scompensi renali od ormonali (es. diabete)** vi può essere variazione dell'osmolarità e della pressione osmotica e della volemia. Già a 295 si ha **SENSAZIONE DI SETE**, soglia spesso alterata nell'anziano.

Sia nel diabete mellito che nel diabete insipido non curati si ha esagerata eliminazione di urina

- Ma anche nella **malnutrizione proteica**, dove fluido passa dai capillari sanguigni allo spazio interstiziale
- **Gonfiori locali** si hanno **nell'infiammazione per aumento della permeabilità della membrana**.
- **Negli scompensi cardiaci aumenta la pressione nei capillari** e questo anche può determinare passaggio di liquido nello spazio interstiziale.



- Poichè **il volume di acqua nel corpo è il 60% del peso corporeo**
- Essendo 280 mOsm/L un valore medio normale di osmolarità
- Una persona di 70 kg avrà in totale $0,6 \times 70 = 42$ L di acqua totale e quindi
 $42 \times 280 = 11.760$ mOsm

Per calcolare l'osmolarità nella pratica clinica vengono sommate le concentrazioni dei principali soluti = $2 [Na^+] + [urea] + [glucosio]$

In ospedale vi sono apparecchi che misurano l'osmolarità, che automaticamente comparano col valore normale e possono calcolare

- il volume di acqua da somministrare nel caso si sia in condizioni di iperosmolarità
- o di fluido reintegratore elettrolitico in condizione di ipoosmolarità,

VARI TIPI DI SOLUZIONI USATE E QUANDO SI UTILIZZANO

Una soluzione salina andrà solamente nel volume extracellulare di acqua, quindi aumenta la volemia, *poiché possiamo dire che le membrane cellulari sono impermeabili al sodio in quanto vi sono pompe che espellono il Na^+ come la pompa sodio-potassio* mentre una soluzione isotonica di glucosio entra anche nelle cellule e aumenta di poco la volemia. Altre soluzioni isotoniche sono quelle contenenti colloidi, come albumina o colloidi artificiali (polisaccaridi artificiali) chiamati «*plasma-expanders*» perché aumentano rapidamente la volemia.

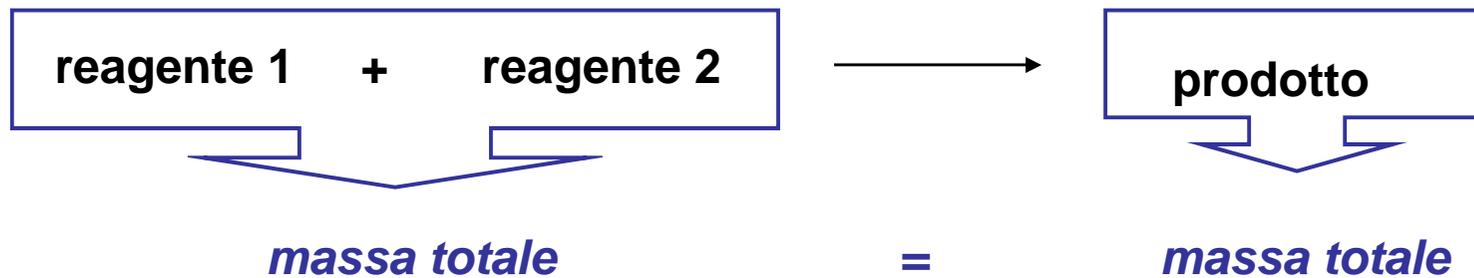
In caso di EDEMA CEREBRALE si somministrano SOLUZIONI IPERTONICHE che quindi richiamano acqua dalle cellule che verrà poi smaltita con la diuresi (*urinare*)

In caso di nutrizione parenterale (x via endovenosa) soluzioni ipertoniche di glucosio vengono infuse lentamente in vasi centrali, in modo da diluirsi immediatamente, troppo concentrate sarebbero dannose, soprattutto per le cellule delle pareti dei vasi.

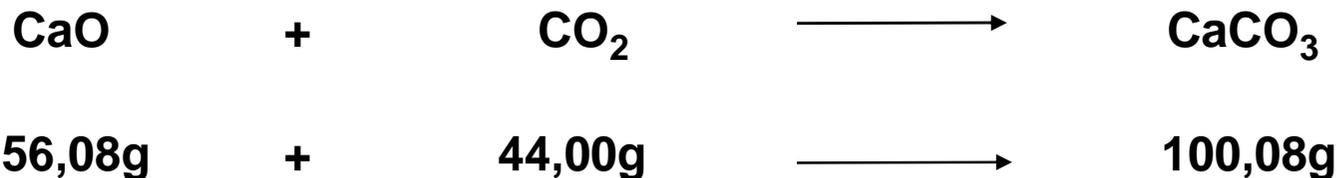
Reazione ed equilibrio chimico, stechiometria della reazione e legge di conservazione della materia, velocità di reazione, reazioni esoergoniche ed endoergoniche, energia di attivazione, catalizzatori, costante d'equilibrio e legge dell'azione delle masse.

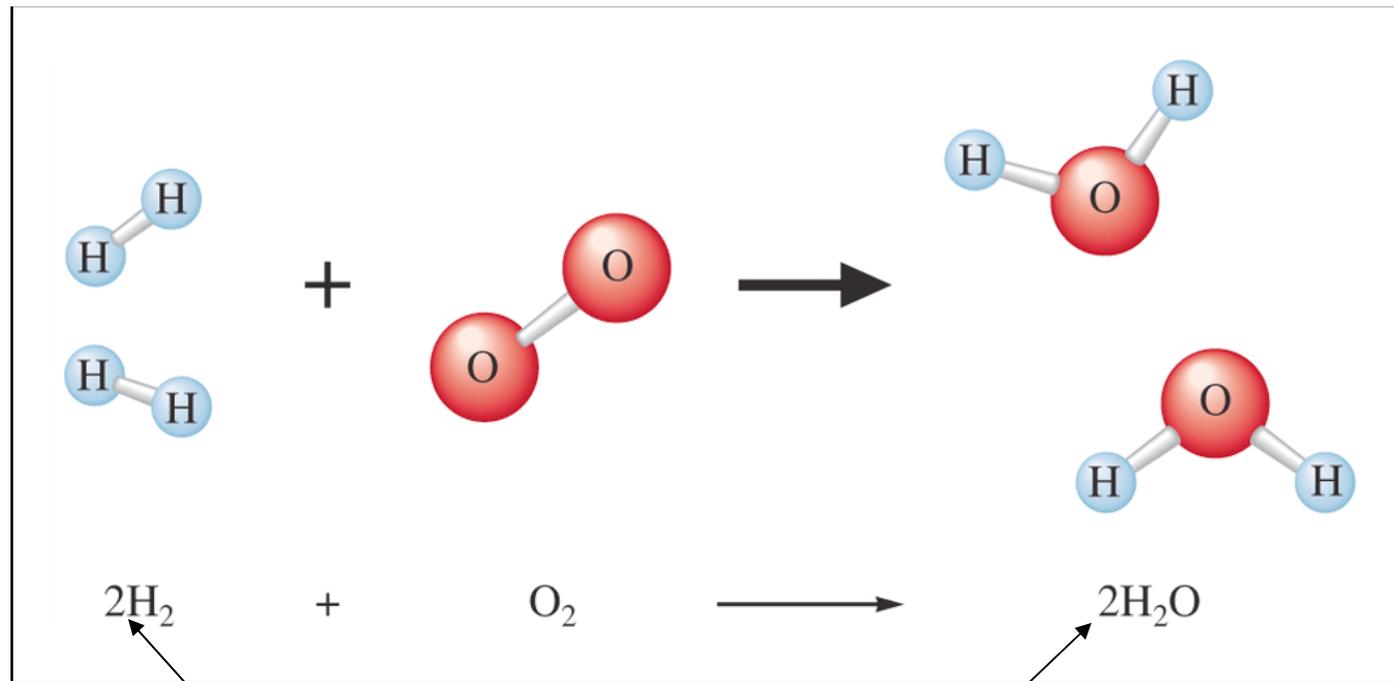
Legge della conservazione della massa:

La massa totale delle sostanze rimane invariata durante una trasformazione chimica.



ossido di calcio + diossido di carbonio → carbonato di calcio





Coefficienti stechiometrici

EQUAZIONE BILANCIATA

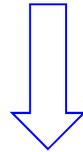
La gran parte delle reazioni sono reversibili $A \rightleftharpoons B$

*ma uno dei due sensi è generalmente
termodinamicamente favorito*

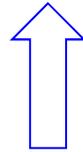
L'energia si può presentare in diverse forme , le principali sono:

meccanica, elettromagnetica, termica, chimica, nucleare.

Una forma di energia può essere trasformata in un'altra ma l'energia non può essere né creata né distrutta



1° PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA



(scienza che studia il comportamento dell'energia dei sistemi)

l'energia dell'universo è k.

Sistema: *porzione dell'universo presa in considerazione*

Es.: un gas in un recipiente chiuso, una reazione chimica

La parte dell'universo restante è

Ambiente

Tutte le reazioni chimiche si accompagnano a liberazione o consumo di **energia** (reaz. esoergoniche o endoergoniche).

Questa energia è chiamata **ENERGIA LIBERA DI GIBBS = G = energia utilizzabile per compiere un lavoro**, conosciuta anche come **POTENZIALE CHIMICO**

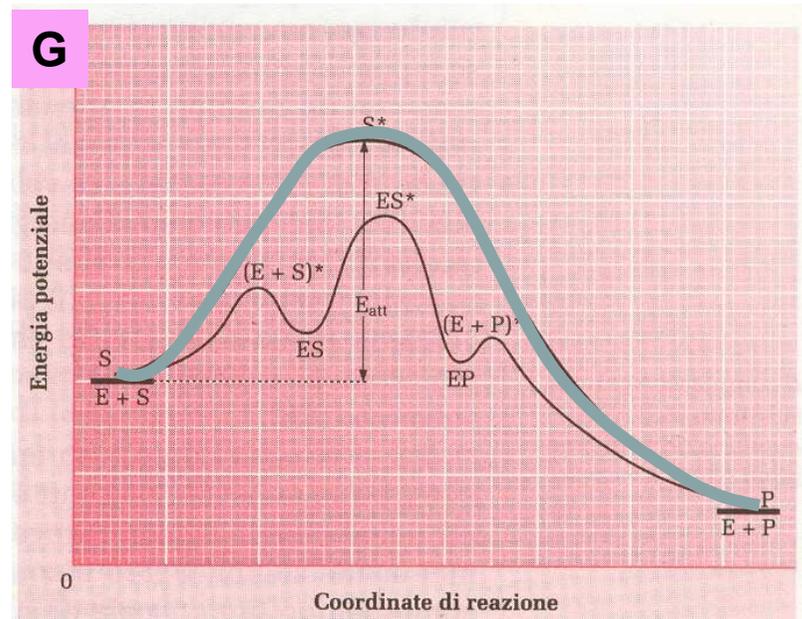
Il ΔG di una **reazione** ci dice se essa è **spontanea** ($\Delta G < 0$, **REAZIONI ESOERGONICHE**) o no ($\Delta G > 0$, **REAZIONI ENDOERGONICHE**).

Evoluzione del 2° PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA

Esempio di reazione spontanea
(in azzurro)



Come le altre grandezze termodinamiche G è una funzione di stato : grandezza che dipende solo dagli stati iniziale e finale



altre **GRANDEZZE TERMODINAMICHE**

ENTALPIA (H) = calore di reazione, a pressione k

Reazioni esotermiche	:	$\Delta H < 0$
R. atermiche	:	$\Delta H = 0$
R. endotermiche	:	$\Delta H > 0$

L'entalpia è una funzione di stato termodinamica che però non ci dice niente della spontaneità di una reazione, molte reazioni spontanee sono esotermiche ma alcune sono endotermiche, cioè alcune esotermiche non sono spontanee.

Nelle reazioni chimiche ΔH è utilizzabile per produrre lavoro, ma non completamente.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

dove **S** è l'**ENTROPIA** = grado di disordine di un sistema

(**2° PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA** Spontaneamente l'entropia dell'universo aumenta sempre)

3° PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA

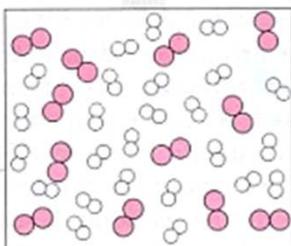
A 0 K l'energia cinetica delle particelle = 0 e l'**ENTROPIA** = 0

ΔH : differenza di entalpia, trasformazione di calore

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$$

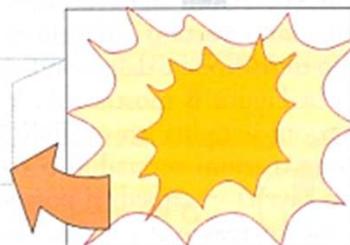
ΔS : differenza di entropia, cioè del grado di ordine

1 mol H_2
1/2 mol O_2

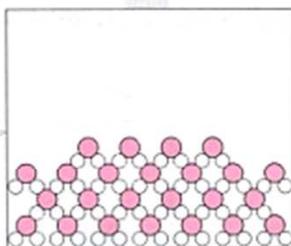


basso grado di ordine

il sistema cede calore, $\Delta H < 0$ (esotermico)



1 mol H_2O (liquido)



grado di ordine elevato, $\Delta S < 0$

$\Delta H = -287 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

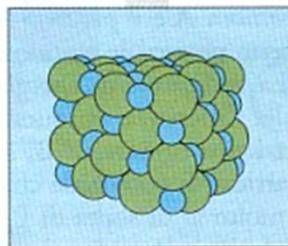
$-T \cdot \Delta S = +49 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$\Delta G = -238 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

-200 -100 0 +100 +200
energia

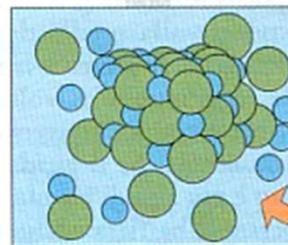
1. reazione "Knallgas"
B. Entalpia ed entropia

1 mol NaCl (cristallino)

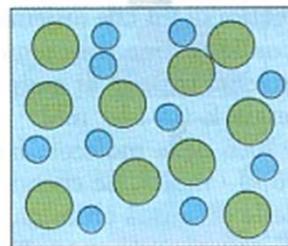


alto grado di ordine

il sistema assume calore, $\Delta H > 0$ (endotermico)



1 mol Na^+
1 mol Cl^-



grado di ordine ridotto, $\Delta S > 0$

$\Delta H = +3,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$-T \cdot \Delta S = -12,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$\Delta G = -9,0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

-12 -8 -4 0 +4 +8 +12
energia

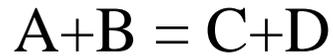
2. soluzione di NaCl in acqua

PROCESSO

favorito dall'entalpia

favorito dall'entropia

PERCHE' una reazione chimica avviene?



Affinchè questa reazione avvenga bisogna che vengano soddisfatte le seguenti condizioni:

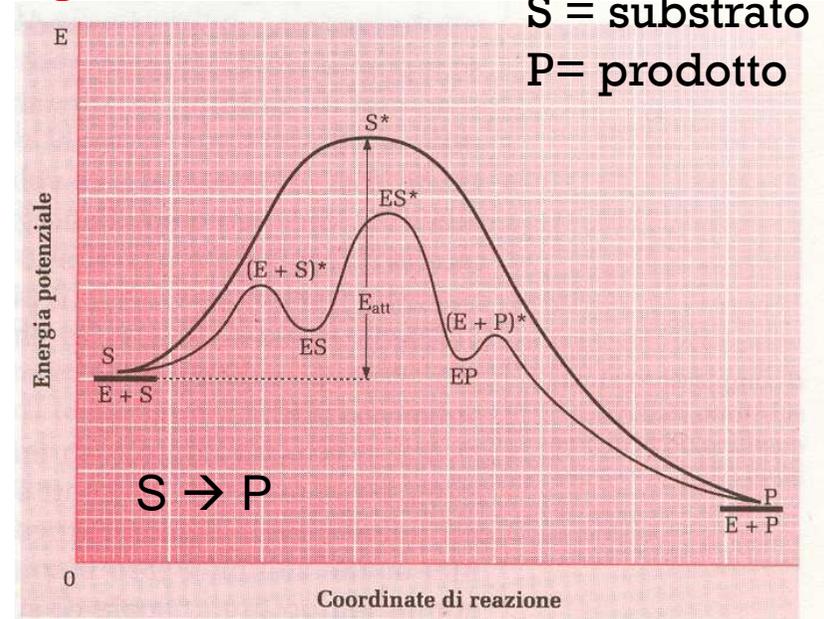
1. Le molecole A e B si urtino
2. Si urtino nel punto giusto
3. L'urto deve essere efficace, cioè A e B devono superare l'energia di attivazione (l'energia che serve perché avvenga la reazione)
4. *Che i prodotti abbiano una energia minore dei reagenti*

CATALIZZATORI (come gli enzimi)

aumentano la vel. di reazione xchè

abbassano la E di attivazione

E = enzima
S = substrato
P = prodotto



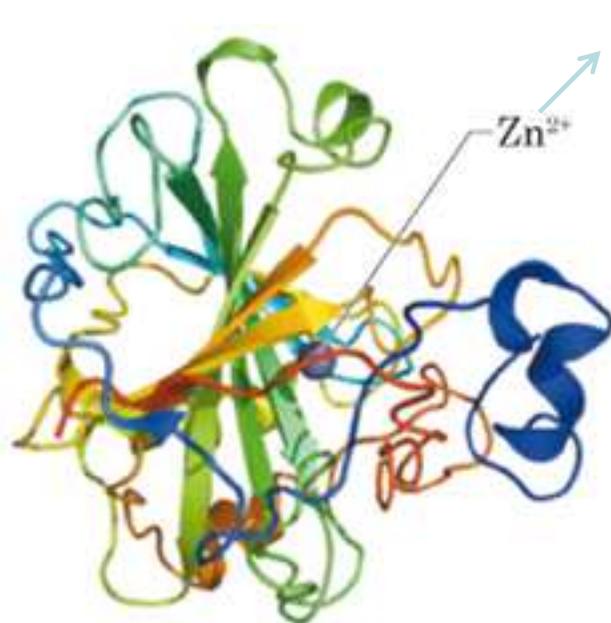
Un catalizzatore può essere una base, un acido, un metallo, nelle cellule sono per eccellenza gli ENZIMI, che sono macromolecole, proteine.

I catalizzatori non compaiono nella reazione né tra i reagenti né tra i prodotti.

Nell'organismo gli enzimi sono indispensabili alla vita:

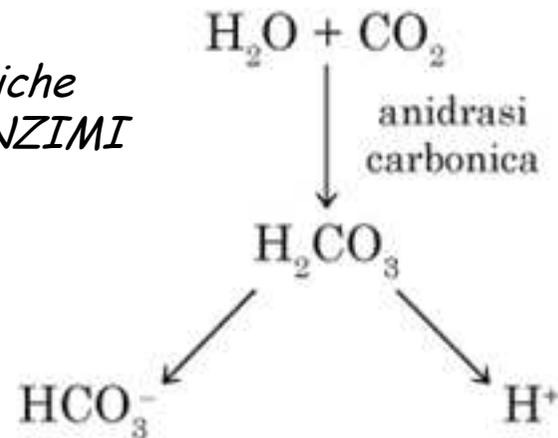
per esempio le reazioni chimiche connesse con un singolo respiro, in assenza di enzimi, durerebbero ore. **AUMENTANO la VELOCITA' DI REAZIONE da 1 MILIONE A 1 MILIARDO di VOLTE**

L'enzima anidrasi carbonica accelera la reazione di quasi 10^7 volte



anidrasi carbonica di tipo II

cofattore, alcuni enzimi necessitano di ioni oppure di molecole organiche chiamate COENZIMI



La **V di una reazione generica** è la **quantità di sostanza che reagisce nell'unità di tempo x unità di volume** ovvero la variazione della concentrazione dei reagenti o dei prodotti nell'unità di tempo

La velocità di reazione **DIPENDE DALLA CONCENTRAZIONE DEI REAGENTI**, **xchè tanto + sono le molecole tanto > è la probabilità di collisione e quindi di reazione** ciò è espresso dall'equazione di velocità:



$$v = k [A]$$

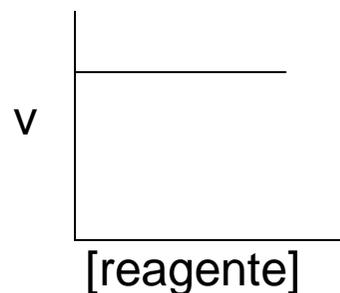
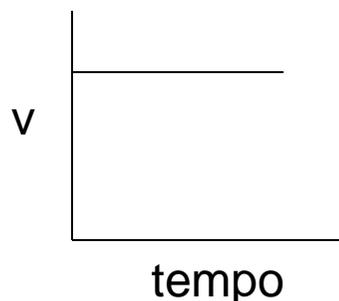
reazione di 1°ordine



2° ordine

k è la costante di velocità

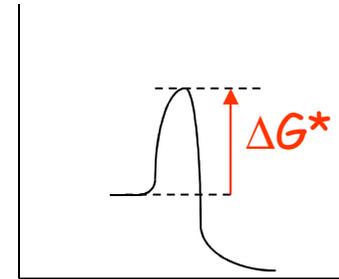
reazioni di ordine 0, quando la v è indipendente dalla concentr. dei reagenti ed è k .



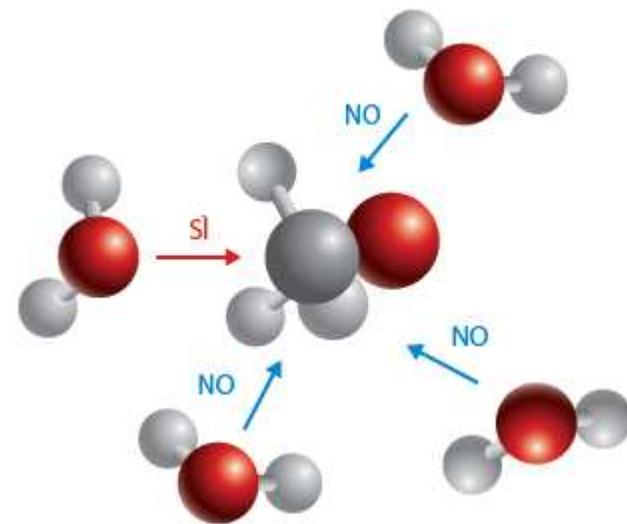
$$v = k$$

La k di v aumenta con il
crescere della T e cala con il crescere della ΔG^*

ΔG^* è l'energia di attivazione



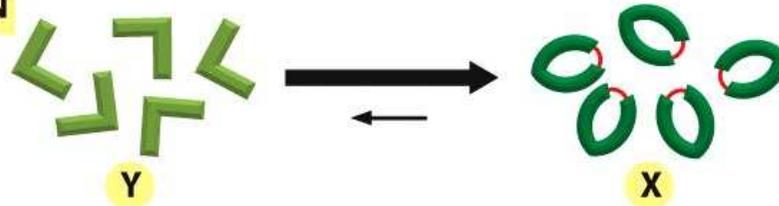
È anche tanto maggiore quanto maggiore è il fattore di frequenza che tiene conto della **frequenza con cui le molecole di reagente si urtano nella disposizione geometrica giusta x far avvenire la reazione**, cioè tiene conto del **fattore sterico A** , che assume tanta + importanza quanto + sono **grandi le molecole** (+ sono grandi + A è piccolo xchè **diminuisce la frequenza delle collisioni nel punto giusto**).



Riflessi a livello biologico della dipendenza della velocità delle reazioni dalla temperatura

- FEBBRE
- PATOLOGIE COME L'IPERTERMIA MALIGNA
- EFFETTO ANALGESICO DEL GHIACCIO
- IPOTERMIA TERAPEUTICA per es, nei pazienti con arresto cardiocircolatorio

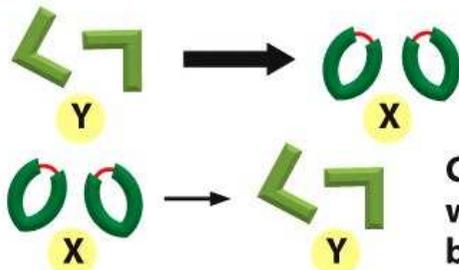
THE REACTION



The formation of X is energetically favored in this example. In other words, the ΔG of $Y \rightarrow X$ is negative and the ΔG of $X \rightarrow Y$ is positive. But because of thermal bombardments, there will always be some X converting to Y and vice versa.

SUPPOSE WE START WITH AN EQUAL NUMBER OF Y AND X MOLECULES

For each individual molecule

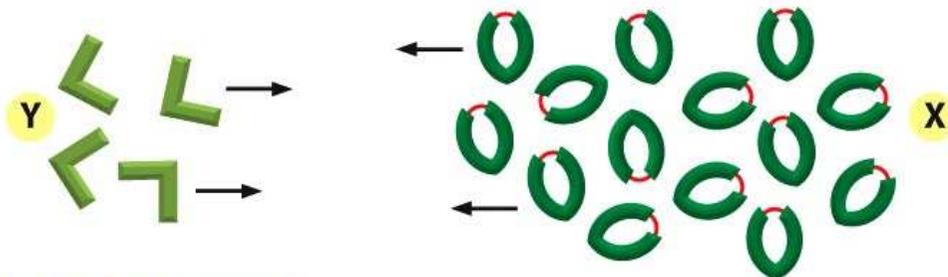


conversion of Y to X will occur often.

Conversion of X to Y will occur less often, because it requires a more energetic collision than the transition $Y \rightarrow X$.

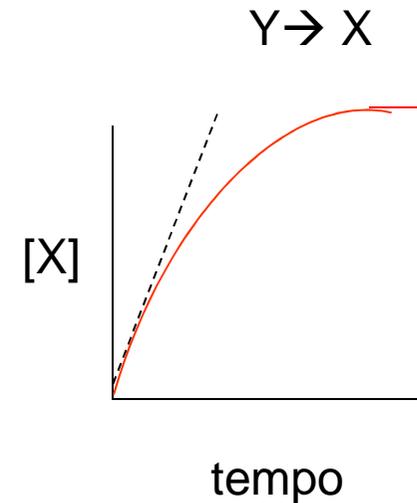
therefore the ratio of X to Y molecules will increase

EVENTUALLY there will be a large enough excess of X over Y to just compensate for the slow rate of $X \rightarrow Y$. Equilibrium will then have been attained.



AT EQUILIBRIUM the number of Y molecules being converted to X molecules each second is exactly equal to the number of X molecules being converted to Y molecules each second, so that there is no net change in the ratio of X to Y.

At equilibrium the ΔG is zero.

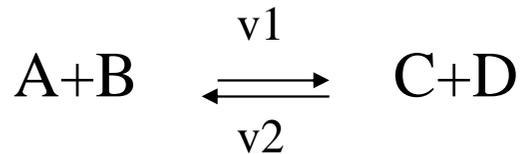


[X] rimane costante, $ord=0$ e $V_{netta}=0$

EQUILIBRIO

(quando la VELOCITA' con cui si formano i prodotti diventa uguale alla velocità con cui si formano i reagenti)

E' UN EQUILIBRIO DINAMICO



LEGGE DI AZIONE DELLE MASSE

Questa reazione all'equilibrio avrà una $v1 = v2$

E quindi con passaggi matematici si arriva all'enunciato finale della legge per cui

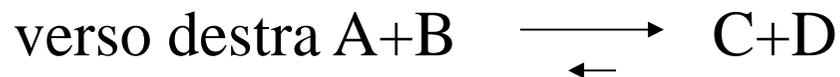
la costante di equilibrio di una reazione è data dal rapporto tra il prodotto delle concentrazioni dei prodotti e il prodotto della concentrazione dei reagenti in condizioni di equilibrio, elevato ciascuno al suo coeff. stechiometrico

$$K_{eq} = \frac{[C][D]}{[A][B]}$$

La K_{eq} dipende solo dalla temperatura

La K_{eq} si scrive anche K_c

• Un alto valore di K_{eq} indica che l'equilibrio della reazione è spostato



• Un basso valore della costante di equilibrio significa che l'equilibrio



Quindi non solo il ΔG (variazione di energia libera) ci dice se la reazione è spontanea ma anche la K_{eq}

Se $\Delta G < 0$ la $K_{eq} > 1$

Se $\Delta G > 0$ la $K_{eq} < 1$

Se $\Delta G = 0$ non vi è differenza di energia tra reagenti e prodotti
La reazione può avvenire in entrambi i sensi alla stessa velocità,
allora sembra ferma oppure è ferma, **per es. quando $K_{eq} = 1$
che è una condizione di equilibrio bilanciato**

Tutte le reazioni tendono all'equilibrio ma solo alcune sono
all'equilibrio o vicino all'equilibrio

Per fortuna! → alla morte c'è l'equilibrio in tutte le reazioni

Per una reazione NON all'equilibrio si ha che il prodotto delle concentraz. dei prodotti elevata ciascuna al suo coeff. stechiometrico diviso il prodotto delle concentraz. dei reagenti anche elevata ciascuna al suo coeff. stech. = Q = **Quoziente di reazione o rapporto di azione di massa all'inizio della reazione**

per es per la reaz. $A+2B = C+D$ $Q = \frac{[C][D]}{[A][B]^2}$ è diverso dalla K_{eq}

Tutte le reazioni però tendono a raggiungere l'equilibrio.

I catalizzatori non modificano l'equilibrio della reazione, ma solo la velocità con la quale l'equilibrio viene raggiunto.

Nella cellula vi sono catene di reazioni, le vie metaboliche: i prodotti di una singola reazione sono rimossi dalla reazione successiva ma i reagenti anche continuamente formati dalla reazione precedente. Alcune di queste reazioni sono vicine all'equilibrio e altre no, queste sono in genere le tappe regolative delle vie metaboliche.



C'è un equilibrio cellulare, diverso da quello chimico che è detto STATO STAZIONARIO DINAMICO, in cui le concentrazioni delle diverse sostanze sono mantenute costanti. L'omeostasi è il mantenimento di queste concentrazioni.

Principio di Le Chatelier o dell'equilibrio mobile

Un sistema all'equilibrio, soggetto ad una perturbazione, risponde in modo da minimizzare l'effetto della perturbazione

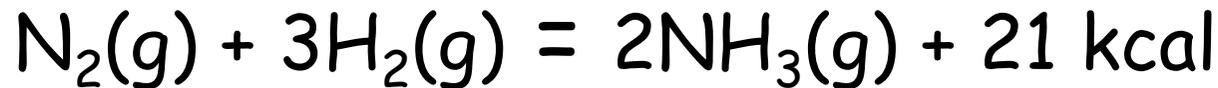
E' un principio chimico ma si può benissimo estendere alla cellula e al lavoro che fa per mantenere costanti le condizioni (omeostasi).

Vediamo come funziona a livello di una singola reazione

Principio di Le Chatelier

Un sistema all'equilibrio, soggetto ad una perturbazione, risponde in modo da minimizzare l'effetto della perturbazione

g sta per stato gassoso



- Supponiamo di avere un sistema all'equilibrio
- Disturbiamo ora l'equilibrio
 - Aggiungendo o sottraendo reagenti e/o prodotti
 - Variando la pressione
 - Variando la Temperatura
- Come reagisce il sistema?
 - x es. se aggiungiamo reagenti la reazione si sposta a dx, anche se rimuoviamo prodotto
 - Aumentare la pressione è come aggiungere reagente (la pressione è minore nei prodotti, ci sono meno molecole di gas)
 - Se aumentiamo la temperatura, la reazione si sposta a sx, perché il calore è un prodotto (reaz. esotermica)

DIGRESSIONE

MATEMATICA

(2 slides)

ESPONENZIALI E LOGARITMI

Data una **espressione** del tipo $a^b = c$, che chiameremo **notazione esponenziale** (e dove $a > 0$), stabiliamo di scriverla anche in un modo diverso: $\log_a c = b$ che chiameremo **logaritmica** (e si legge “il **logaritmo in base a** di c è uguale a b ”). **Le basi più usate per i logaritmi sono il numero 10** (ed in questo caso si hanno i logaritmi decimali), **ed il numero irrazionale e** ($e = 2,71\dots$ numero di Eulero. In questo caso i logaritmi si chiamano naturali).

Per evitare di scrivere la base talvolta si usa scrivere semplicemente **log** per i logaritmi decimali e **ln** per i logaritmi naturali.

Quindi il **logaritmo di un numero è l'esponente che bisogna dare alla base per ottenere quel numero**

Per numeri grandi, l'esponente o potenza è sempre positivo, es. $10^4 = 10.000$

Per numeri piccoli (minori di 1) si usano esponenti negativi, es. $10^{-4} = 0,0001$

•IL LOG DI UN PRODOTTO

si ottiene sommando i log dei singoli fattori

es. $10^7 \times 10^7 = 10^{14}$

- $10^0 = 1$ cioè **IL LOG DI 1 è 0**

•IL LOG DI UN QUOZIENTE

si ottiene sottraendo i log dei singoli fattori

es. $10^{14} / 10^7 = 10^{14} \times 10^{-7} = 10^7$

Non solo il ΔG (variazione di energia libera) ci dice se la reazione è spontanea ma anche la K_{eq}

perché c'è una relazione che li collega $\rightarrow \Delta G^\circ = -RT \ln K_{eq}$

A un ΔG° negativo (= reaz. spontanea) corrisponde una K_{eq} maggiore di 1.

A $K=1$ $\Delta G^\circ=0$ (qui si è proprio in una condizione di equilibrio bilanciato) mentre K è minore di 1 quando ΔG° è positivo.

La relazione è esponenziale x cui a variaz. relativ. piccole di ΔG° corrispondono grandi variaz. di K'_{eq} :

X es. a un $\Delta G^\circ = -4,1$ kcal/mole corrisponde una $K'_{eq}=10^3$.

G° = energia libera standard

cioè in condizioni standard termodinamiche \rightarrow concentrazione 1M e a 25 °C e pressione di 1 atm

G° è invece a pH 7 infatti conc 1M di H^+ =pH 0

Accoppiando alcune reazioni possiamo calcolare il ΔG° dell'intero processo facendo la **somma algebrica dei ΔG** , invece la K' eq del processo è data dal **prodotto delle singole K' eq**.

Nelle cellule **le biosintesi e molti altri processi sono endoergonici**, **l'energia x questo è fornita da altre reazioni esoergoniche, che possono essere accoppiate alle reaz. endoergoniche tramite un intermedio comune**.

Per esempio la fosforilazione del glucosio produce G6P : essa è una reazione molto importante per le cellule (è la prima reazione della glicolisi)

Glucosio + Pi \rightleftharpoons glucosio-6-fosfato + H₂O $\Delta G^\circ = + 14$ kJ/mol, reazione sfavorita

ATP + H₂O \rightleftharpoons ADP + Pi $\Delta G^\circ = - 31$ kJ/mol, reazione favorita

Accoppiando le due reazioni e sommando i ΔG°

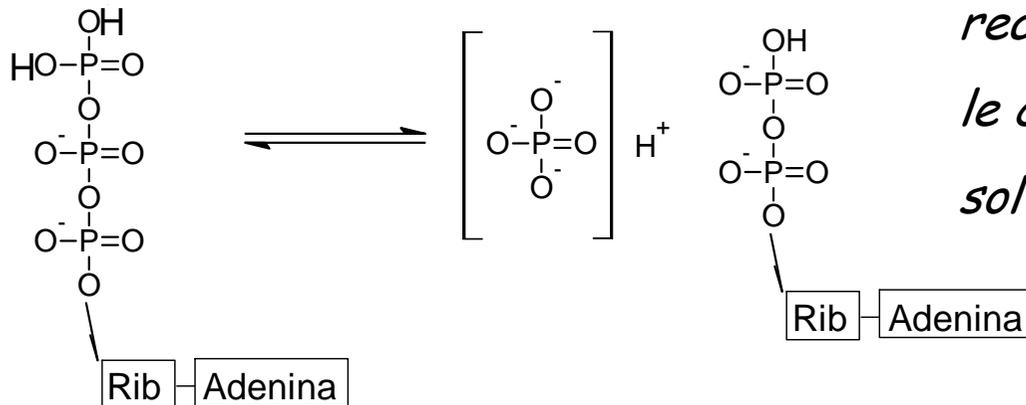
Glucosio + ATP \rightleftharpoons G6P + ADP $\Delta G^\circ = - 17$ kJ/mol

Adesso abbiamo una reazione esoergonica che è guidata da un enzima, **esochinasi**: questa strategia è tipica dei processi metabolici.

ATP è sia substrato che coenzima.

L'ATP e gli altri nucleotidi trifosfato sono molto concentrati nella cellula, in quanto vengono prodotti dal **catabolismo**, cioè **l'insieme delle reazioni di degradazione dei combustibili organici**. Essi sono quindi la moneta energetica che consente che avvengano le reazioni anaboliche.

Le reazioni di idrolisi dei **legami anidridici dell'ATP** sono tra le + esoergoniche



(infatti i prodotti sono + stabili dei reagenti, risonanza del P_i , repulsione tra le cariche - nell'ATP, maggior solvatazione dei prodotti, ionizzazione dell'ADP con liberazione di un protone in un mezzo a pH7, quindi con pochi protoni)

pH

L' H₂O anche pura conduce la corrente elettrica perché anche se pochissimo si dissocia in ioni H⁺ (che subito diventano H₃O⁺) e ioni OH⁻



Solo 2 su 1 miliardo di molecole d' H₂O si dissociano per cui si può considerare la concentrazione dell' H₂O indissociata costante e inglobare con la

$$K \text{ d'equilibrio della reazione di dissociazione} = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]}$$

nell'unica **K_w** chiamata

$$\text{prodotto ionico dell' H}_2\text{O} = 10^{-14} = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$$

all'equilibrio e a 25°C

pH = - log [H⁺] → un log negativo vuol dire che più è alta la [H⁺] più è basso il pH

Il pK_w è 14 = -(-14) ed è la somma di pH e pOH

L' H₂O ha pH = 7 cioè neutro,

aggiungendo [H⁺] (con gli acidi) il pH è minore di 7

diminuendo gli [H⁺] (con le basi) il pH è maggiore di 7

Per i concetti di acido e base vedi ultima figura del primo file

Scala dei pH

Tabella 1. Valori del pH e delle concentrazioni idrogenioniche e ossidrilioniche.

molarità

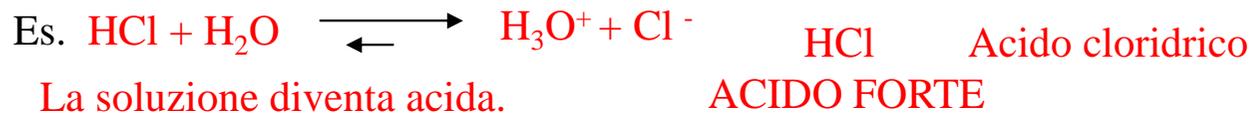
pH	[H ⁺]	[OH ⁻]	Soluzione
0	10 ⁰ =1	10 ⁻¹⁴	M acida
1	10 ⁻¹	10 ⁻¹³	acida
2	10 ⁻²	10 ⁻¹²	acida
3	10 ⁻³	10 ⁻¹¹	acida
4	10 ⁻⁴	10 ⁻¹⁰	acida
5	10 ⁻⁵	10 ⁻⁹	acida
6	10 ⁻⁶	10 ⁻⁸	acida
7	10 ⁻⁷	10 ⁻⁷	neutra
8	10 ⁻⁸	10 ⁻⁶	basica
9	10 ⁻⁹	10 ⁻⁵	basica
10	10 ⁻¹⁰	10 ⁻⁴	basica
11	10 ⁻¹¹	10 ⁻³	basica
12	10 ⁻¹²	10 ⁻²	basica
13	10 ⁻¹³	10 ⁻¹	basica
14	10 ⁻¹⁴	10 ⁰	basica

Una soluzione è acida quando [H⁺] > [OH⁻]
 Una soluzione è basica quando [OH⁻] > [H⁺]

un acido può essere tale solo in presenza di una base

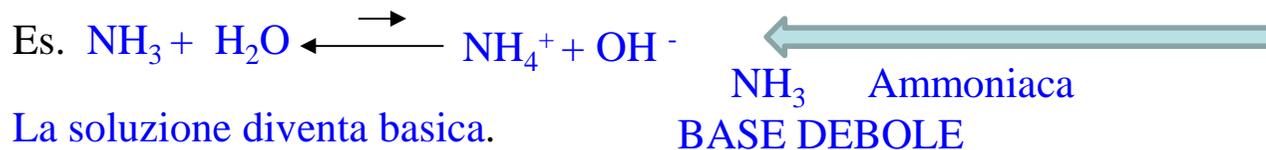
L'H₂O pura è neutra ed è un elettrolita ANFOTERO (=si può comportare sia da acido che da base) :

In presenza di un acido l' H₂O si comporta da base

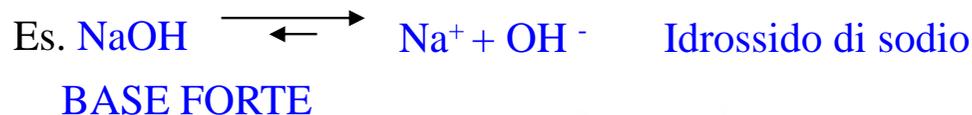


Gli acidi e le basi forti (come HCl e NaOH) fino alla [1M] messi in acqua si dissociano completamente

In presenza di una base l' H₂O si comporta da acido



In questo caso la base non si dissocia ma aumenta la dissociazione dell'acqua
OH⁻ è una vera base, è la base coniugata dell'acqua



Tabella

13.5

VALORI DI pH DI ALCUNI LIQUIDI CORPOREI E DI ALCUNI LIQUIDI DI USO CASALINGO

Liquido	Intervallo di pH	Sostanza	Intervallo di pH
Sangue	7,35 - 7,45	Caffè	4,8 - 5,2
Succo gastrico	1,6 - 1,8	Uova	7,6 - 8
Bile	7,8 - 8,6	Succo di limone	2,8 - 3,4
Urina	5,5 - 7,5	Latte	6,3 - 6,6
Saliva	6,2 - 7,4	Acqua potabile	6,5 - 8,0

Bisogna tenere conto che

un acido forte si dissocia molto solo se è messo in acqua e la soluzione è diluita.

In una soluzione di HCl 10 M, l'acido si dissocia, ma poi essendoci molti idrogenioni la reazione torna anche indietro, quindi se ne dissocia al massimo il 10%, quindi la concentrazione degli idrogenioni è 1M e il pH è 0. **Infatti il pH va da 0 a 14, non va sotto lo 0.**

Essendo poi molti gli idrogenioni provenienti dall'acido non si tiene conto di quelli dell'acqua che sono pochi. Ma se sono pochi quelli provenienti dall'acido, come per es. in una soluzione di HCl 10^{-10} M, in cui gli idrogenioni sono 1000 volte meno che nell'acqua, dove sono già 10^{-7} M, il pH=7.

*Quindi solo per $[H_3O^+]$ tra 1 e 10^{-6} M e quindi tra il pH 0 e 6, si può risalire dal pH alla concentrazione dell'acido forte di cui è fatta la soluzione o viceversa. Stesso discorso per le basi forti: tra il pH 8 e pH 14 cioè per $[OH^-]$ tra 1 e 10^{-6} M. **Infatti sotto l'1M sia gli acidi che le basi forti si dissociano tutti.***

Cioè una soluzione 0,01 M = 10^{-2} di HCl ha un pH=2. Una soluzione di NaOH 10^{-2} M ha un pOH=2 e il pH =14-2 =12

Da cosa dipende il carattere acido o basico di un composto?

Soprattutto dall'elettronegatività dell'atomo che lega l'idrogeno e degli atomi ad esso legati: l'O ha una EN= 3,5, la più alta dopo quella del F. L'H ha EN=2,1 ; i metalli alcalini hanno EN minore di 1; i metalli alcalino-terrosi minore di 1,5 **Quindi i composti X-O-H dove X è un metallo dei primi 2 gruppi liberano ioni OH⁻** Se invece X ha una EN maggiore di quella dell'H, non si stacca X ma H, per es. Cl, Br e il composto si comporta da acido e poiché c'è l'O si chiama OSSIACIDO.

NELLE FORMULE GLI ELEMENTI VANNO MESSI IN ORDINE CRESCENTE DI ELETTRONEGATIVITA' : HX idracido
XH idruro

Un acido quando si dissocia forma la sua base coniugata e viceversa una base quando si protona forma il suo acido coniugato

TABELLA 12.2

Molecole e ioni comuni elencati in base alla loro tendenza ad acquisire o cedere uno ione idrogeno

Molecola o ione				Molecola o ione		
	Base più forte	←→				
	Ione Idrossido	OH ⁻	+ H+	H ₂ O	Acqua	
	Ione Carbonato	CO ₃ ²⁻	+ H+	HCO ₃ ⁻	Ione Bicarbonato	
	Ammoniaca	NH ₃	+ H+	NH ₄ ⁺	Ione Ammonio	
	Ione Bicarbonato	HCO ₃ ⁻	+ H+	H ₂ CO ₃	Acido Carbonico	Tendenza crescente a cedere ioni idrogeno
Tendenza crescente ad acquisire ioni idrogeno	Ione Acetato	C ₂ H ₃ O ₂ ⁻	+ H+	HC ₂ H ₃ O ₂	Acido Acetico	
	Ione Idrogenofosfato	H ₂ PO ₄ ⁻	+ H+	H ₃ PO ₄	Acido Fosforico	Tendenza crescente a cedere ioni idrogeno
	Ione Solfato	SO ₄ ²⁻	+ H+	HSO ₄ ⁻	Ione Idrogenosolfato	
	Acqua	H ₂ O	+ H+	H ₃ O ⁺	Ione Idronio	
	Ione Nitrato	NO ₃ ⁻	+ H+	HNO ₃	Acido Nitrico	
	Ione Cloruro	Cl ⁻	+ H+	HCl	Acido Cloridrico	
	Ione Idrogenosolfato	HSO ₄ ⁻	+ H+	H ₂ SO ₄	Acido Solforico	
	Ione Perclorato	ClO ₄ ⁻	+ H+	HClO ₄	Acido Perclorico	
		←→				Acido più forte

COPPIE CONIUGATE ACIDO-BASE

Vi sono acidi monoprotici e a. poliprotici

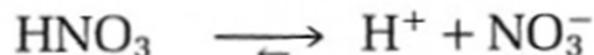
Alcuni ossiacidi possono contenere un numero diverso di atomi di O:

HNO ₂	acido nitroso	H ₂ SO ₃	acido solforoso	H ₃ PO ₃	acido fosforoso	HClO	acido ipocloroso
HNO ₃	acido nitrico	H ₂ SO ₄	acido solforico	H ₃ PO ₄	acido fosforico	HClO ₂	acido cloroso
						HClO ₃	acido clorico
						HClO ₄	acido perclorico

In questi acidi gli H sono sempre legati agli O

acido *monoprotico*:

acido nitrico,



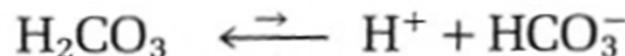
Costante di dissociazione



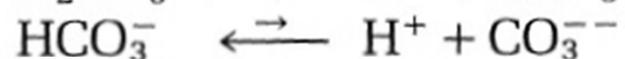
$K = 24$ Acido molto forte

acido *diprotico*:

acido carbonico,



$K = 10^{-7}$ Acido debole



$K = 10^{-11}$

acido *triprotico*:

acido fosforico,



$K = 10^{-2}$ Acido abbastanza forte



$K = 10^{-7}$

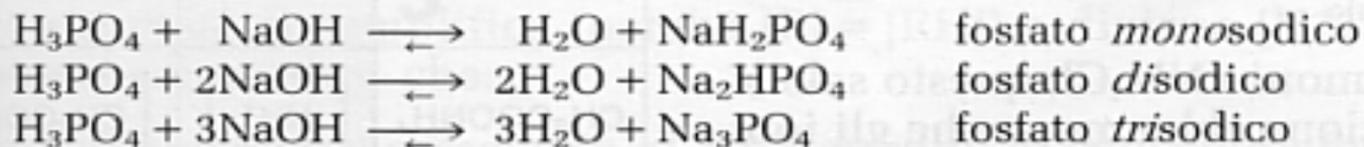


$K = 10^{-13}$

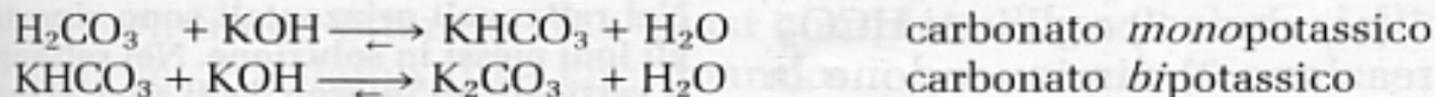
Negli acidi poliprotici la costante di prima ionizzazione è più alta delle successive, perché successivamente è molto più difficile strappare un protone a uno ione negativo

La reazione degli acidi con alcuni idrossidi è detta reazione di neutralizzazione, cioè l'acido neutralizza la base per formare acqua e un sale: $\text{HCl} + \text{NaOH} \rightleftharpoons \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$

Reazione spostata a destra perché l'equilibrio di dissociazione dell'acqua è spostato verso l'acqua indissociata. Se invece non ci fossero acido e base, il sale sarebbe completamente dissociato nei suoi ioni perché i sali solubili in acqua sono elettroliti forti.



Come si vede, una molecola di acido triprotico dà tre tipi di sali, a seconda se reagisce con una, due o tre molecole di una base. Alla stessa maniera, una molecola di acido diprotico, per esempio l'acido carbonico, reagendo con l'idrossido di potassio, KOH, darà due sali:



Ricapitolando possiamo dire che:

Un acido monoprotico dà una sola serie di sali, un acido diprotico ne dà due e uno triprotico tre.

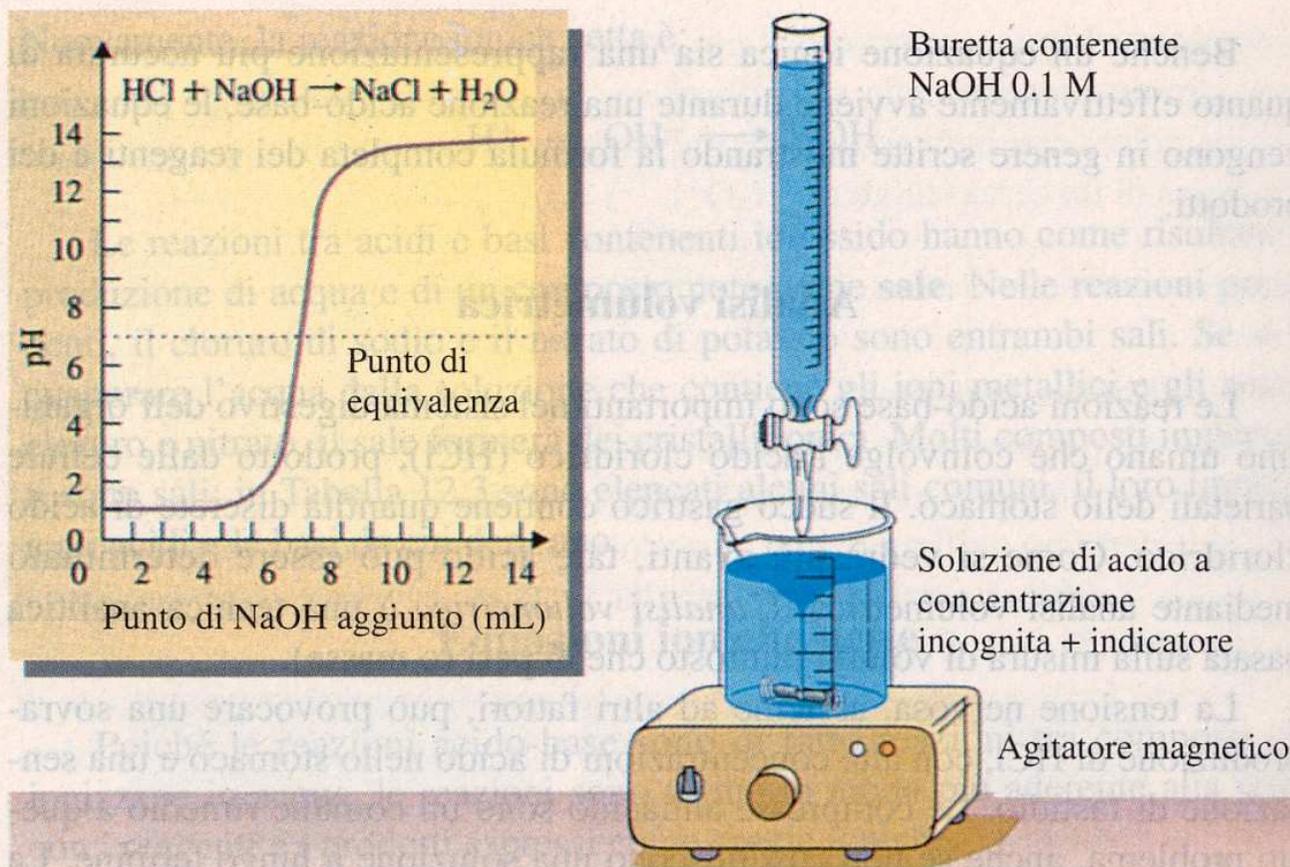
La nomenclatura dei sali, come si vede dagli esempi riportati, deriva da quella degli acidi da cui derivano, cambiando il suffisso:

il suffisso	<i>-idrico</i>	dell'acido	diviene	<i>-uro</i>	nei sali
il suffisso	<i>-oso</i>	dell'acido	diviene	<i>-ito</i>	nei sali
il suffisso	<i>-ico</i>	dell'acido	diviene	<i>-ato</i>	nei sali

Titolo di una soluzione è la sua concentrazione. Titolazione acido-base è la determinazione della concentrazione di un acido con l'uso di una base o viceversa.

FIGURA 12.12

La concentrazione di una soluzione incognita di acido può venire determinata facendo reagire un volume noto di soluzione con una quantità nota di base. Questo processo, detto **titolazione**, può essere seguito sia con un pH-metro che per mezzo di un indicatore chimico. In figura viene mostrato un grafico ottenuto collegando un registratore a un pH-metro. Al punto in cui il numero di moli di NaOH aggiunte eguaglia il numero di moli di HCl presenti nel campione, la soluzione deve essere costituita da NaCl e H₂O e il pH deve essere circa 7.



Per alcuni sali, purtroppo, vi è più di un nome; per esempio:

Na_2HPO_4
 fosfato disodico
 o fosfato monoacido di sodio

NaHSO_4
 solfato monosodico
 o solfato acido di sodio

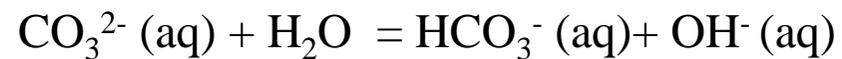
NaHCO_3
 carbonato monosodico
 o carbonato acido di sodio
 o bicarbonato di sodio
 o idrogenocarbonato di sodio

La soluzione di un sale può essere acida, basica o neutra

NH_4Cl	NH_4^+	Cl^-
pH < 7	A	OH^-
NaHCO_3	Na^+	HCO_3^-
pH > 7	B	H^+
NaCl	Na^+	Cl^-
pH = 7	C	H^+
$\text{CH}_3\text{COONH}_4$	NH_4^+	CH_3COO^-
pH = 7	D	H^+

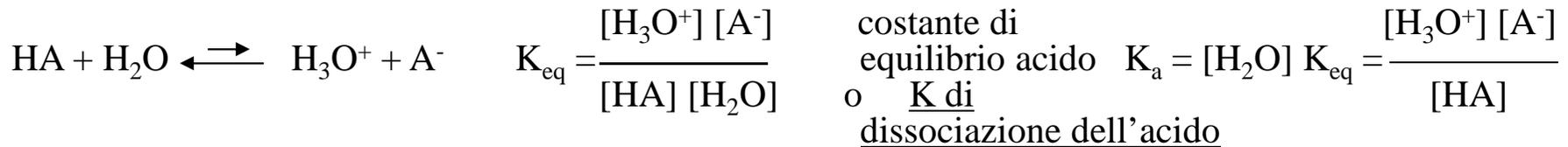
Figura 9. Fenomeni di idrolisi salina. Nei rettangoli evidenziati...

Gli **antiacidi** usati contro l'acidità di stomaco (dovuta all'acido cloridrico che è secreto per la digestione) sono basi o sali formati da basi e acidi deboli come l'acido carbonico, anche alcuni anioni possono essere basici



METODI PER MISURARE IL pH

- Gli **indicatori di pH** sono acidi deboli che cambiano di colore cambiando il pH, la loro forma indissociata ha un colore diverso da quella dissociata

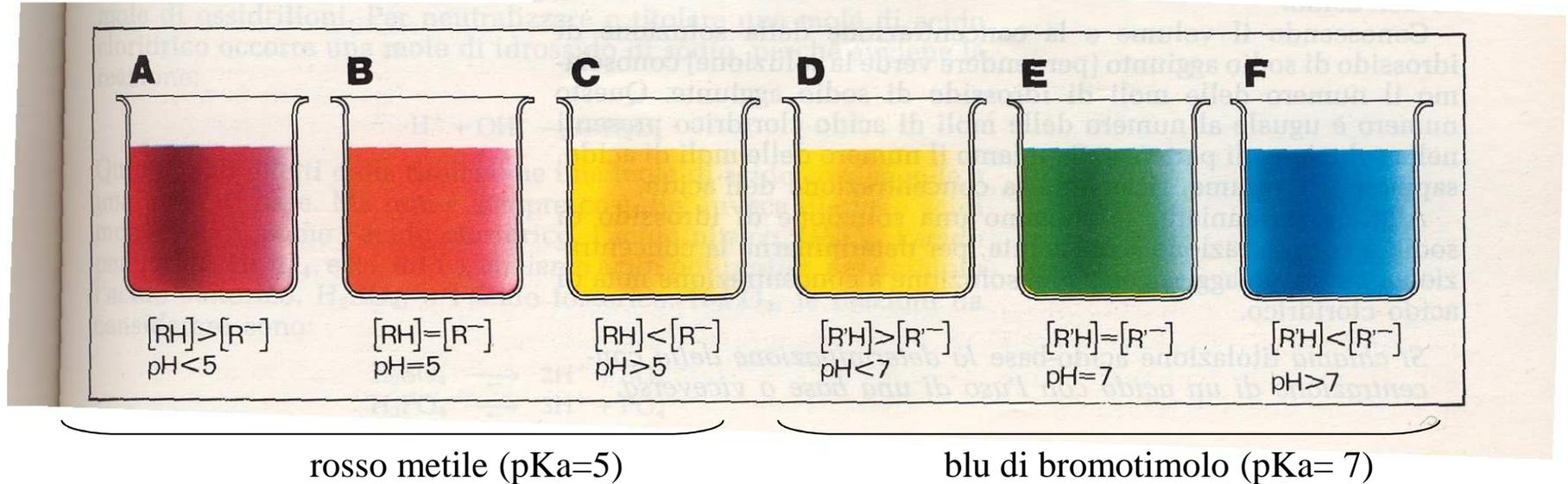


$$\text{pK}_a = \text{pH} - \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

→

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

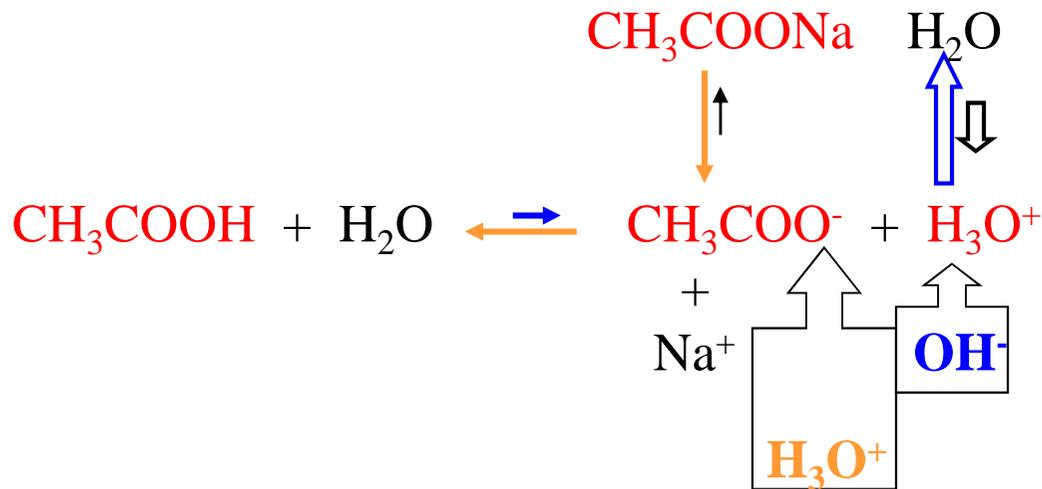
equazione di Handerson-Hasselbalch



- Lo strumento che misura il pH è il **pHmetro**

SISTEMA TAMPONE : sistema capace di evitare la modifica del pH di una soluzione dovuta all'aggiunta di piccole quantità di acido o di base (fino a circa il 5% della sua concentrazione)

È costituito da un acido debole e da un suo sale solubile, (che fornisce la sua base coniugata)
o da una base debole e un suo sale solubile (che fornisce il suo acido coniugato)



Si può anche dire che un tampone è costituito da un acido debole e la sua base coniugata

La figura vuole spiegare come funziona un tampone

Per tamponare bene sia le aggiunte di acido che di base i due costituenti del tampone devono avere concentrazioni simili. Dalla formula della K_a di un acido e la derivata equazione di Handerson-Hasselbalch sappiamo che quando le concentrazioni dell'acido e della sua base coniugata sono uguali il $\text{pH} = \text{pK}_a$.

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

Ne deriva che il tampone tampona bene in un certo intervallo di pH comprendenti pH un po' sotto e un po' sopra il pK_a dell'acido debole.

Il metabolismo produce continuamente ioni H^+ , ma il pH è costante grazie a sistemi tampone

pH sangue arterioso **7,43** e pH sangue venoso **7,37**

↑ se il pH aumenta si ha **alcalosi** (si parla anche di **alcalemia**), dall'alcalosi si può passare alla **tetania**

Esempi: alcalosi respiratoria provocata da problemi polmonari oppure iperventilazione conseguente a ipossia o anemia

Anche alcalosi metabolica da *eccessiva ingestione di antiacido (di alcali)* oppure da vomito o drenaggio gastrico o terapia diuretica con *perdita x es. di ioni H^+*

↓ se il pH cala si ha **acidosi** (si parla anche di **acidemia**), dall'acidosi si può passare al **coma** (es. **coma diabetico o alcolico**, in questo caso sono acidosi metaboliche) come anche acidosi metabolica si può avere in caso di digiuno o acidosi lattica conseguente a intossicazioni o disturbi complessi oppure diarrea prolungata o disfunzioni renali (perdita di basi).

Per insufficiente espirazione (ipoventilazione) si ha acidosi respiratoria (es. polmoniti, bronchiti croniche, enfisema, ma soprattutto depressione dei centri respiratori per malattie cerebrali o farmaci, disturbi neuromuscolari, arresto cardio-polmonare)

Costanti di equilibrio acido di alcuni comuni acidi deboli

Composto	Presente in	Reazione di ionizzazione	K_a	pK_a
Acido acetico	Aceto	$HC_2H_3O_2 + H_2O \rightarrow H_3O^+ + C_2H_3O_2^-$	$1,7 \times 10^{-5}$	4,76
Acido ascorbico	Vitamina C	$HC_6H_7O_6 + H_2O \rightarrow H_3O^+ + C_6H_7O_6^-$	$7,9 \times 10^{-5}$	4,10
Acido butirrico	Butiro rancido	$HC_4H_7O_2 + H_2O \rightarrow H_3O^+ + C_4H_7O_2^-$	$1,5 \times 10^{-5}$	4,82
<u>Acido carbonico</u>	Bevande gassate	$H_2CO_3 + H_2O \rightarrow H_3O^+ + HCO_3^-$	$7,9 \times 10^{-7}$	<u>6,10</u>
Acido citrico	Agrumi	$HC_6H_7O_7 + H_2O \rightarrow H_3O^+ + C_6H_7O_7^-$	$8,4 \times 10^{-4}$	3,07
Acido formico	Pungiglione di ape	$HCOOH + H_2O \rightarrow H_3O^+ + CHO_2^-$	$1,8 \times 10^{-4}$	3,74
Acido lattico	Latte	$HC_3H_5O_3 + H_2O \rightarrow H_3O^+ + C_3H_5O_3^-$	$1,4 \times 10^{-4}$	3,85
Acido ossalico	Rabarbaro	$H_2C_2O_4 + H_2O \rightarrow H_3O^+ + HC_2O_4^-$	$6,5 \times 10^{-2}$	1,19
Acido tartarico	Vino	$H_2C_4H_4O_6 + H_2O \rightarrow H_3O^+ + HC_4H_4O_6^-$	$1,1 \times 10^{-3}$	2,96

Il metabolismo produce continuamente **anche CO_2**

$CO_2 + H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3 \rightleftharpoons H^+ + HCO_3^-$ Poiché H_2CO_3 è poco concentrato si può scrivere

$CO_2 + H_2O \rightleftharpoons H^+ + HCO_3^-$ I polmoni e i reni possono coadiuvare il sistema perché la CO_2 può essere eliminata più o meno velocemente tramite la respirazione mentre i reni modulano l'eliminazione dello ione bicarbonato → SI ATTUANO MECCANISMI

COMPENSATORI

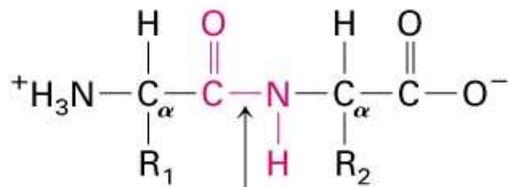
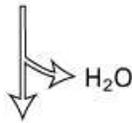
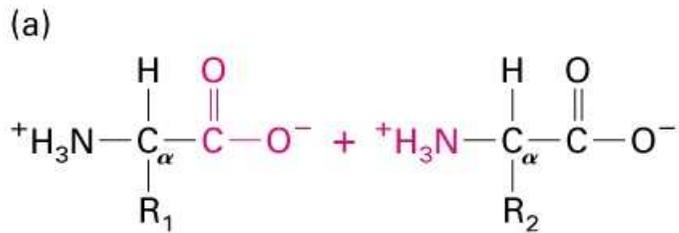
Lo ione HCO_3^- è presente nel sangue in concentrazione circa 20 volte superiore all' H_2CO_3 o meglio alla CO_2 disciolta

$$pH \text{ del sangue} = 6,1 + \log \frac{(0,024 \text{ M})}{(0,0012 \text{ M})} = 6,1 + 1,3 = 7,4$$

L'emoglobina dentro gli eritrociti, si comporta come un acido debole diprotico con 2 pKa uguali

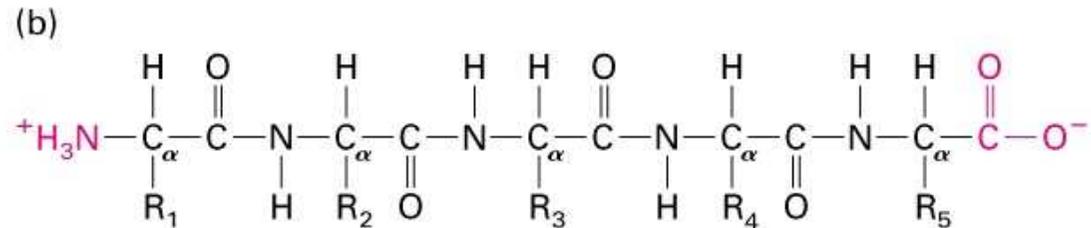
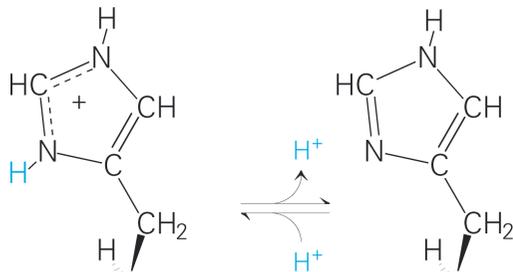
L'albumina nel plasma

I legami peptidici uniscono gli amino acidi in catene lineari → PROTEINE



Peptide bond

anello imidazolico



Amino end (N-terminus)

Carboxyl end (C-terminus)

- α-carbossile
- aspartato
- glutamato
- istidina**
- gruppo α-aminico
- cisteina
- tirosina
- lisina
- arginina

pKa

3

3,9

4,1

6.5

8

8,4

10,1

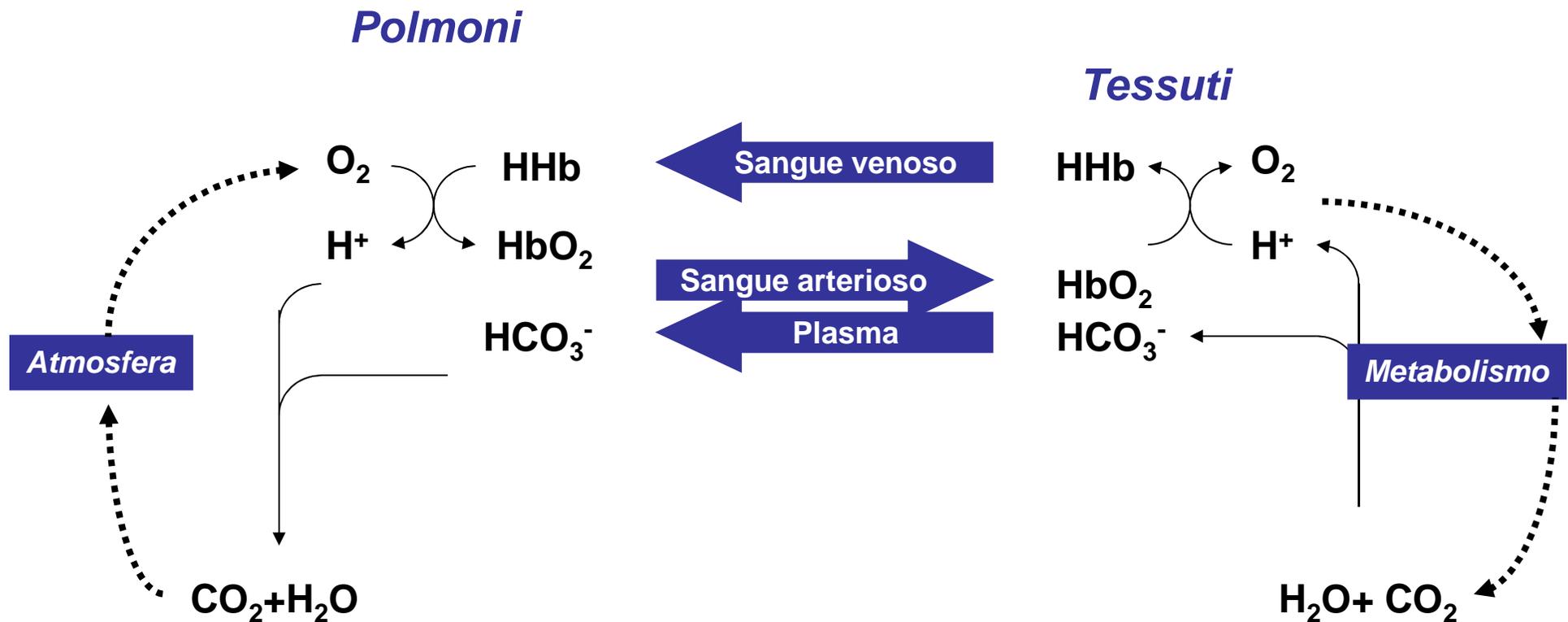
10,8

12,5

Carbossili nelle catene R

Gruppo aminico nella catena R

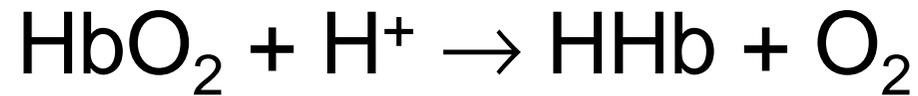
Trasporto isoidrico di CO₂



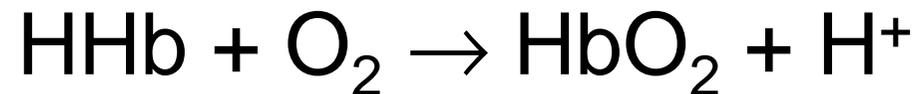
- CO₂ diminuisce l'affinità Hb-O₂
- Tessuti: CO₂ alta, affinità Hb-O₂ bassa → rilascio di O₂
- Polmoni: CO₂ bassa, affinità Hb-O₂ alta → assunzione di O₂

Effetto Bohr

- L'aumento di H^+ favorisce il rilascio di O_2



- $Hb + O_2$ libera H^+



Favorisce il rilascio di O_2 quando si accumula acido lattico (scarsa ossigenazione)

	BE		
	BE < -2	-2 < BE < +2	BE > +2
pCO ₂ > 45	Acidosi mista	Alcalosi respiratoria	Acidosi respiratoria Alcalosi metabolica
35 < pCO ₂ < 45	Acidosi metabolica	Normale	Alcalosi metabolica
pCO ₂ < 35	Acidosi metabolica Alcalosi respiratoria	Alcalosi respiratoria	Alcalosi mista

Acidosi e alcalosi possono essere di origine respiratoria e/o metabolica

CURIOSITA'

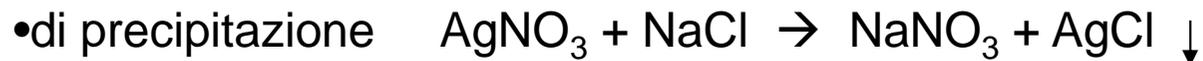
Emogasanalisi: misura il pH, la pCO₂, la pO₂, e altri parametri oltre all'eccesso di basi (BE) = differenza tra la [HCO₃⁻] reale e quella attesa, in base alla pCO₂ misurata, temperatura e capacità tampone del sangue



Sinora si sono viste reazioni di diverso tipo:



Vi sono anche reazioni riscaldamento



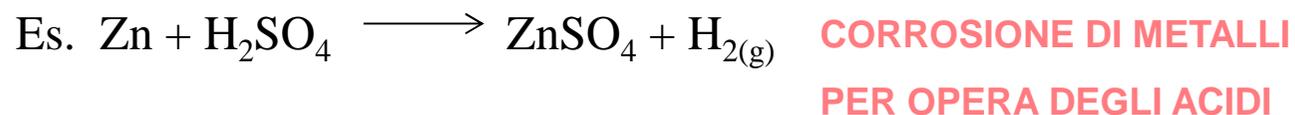
e anche di doppia sostituzione



dove una specie chimica trasferisce e- a un'altra specie chimica

ESEMPI DI REAZIONI REDOX

Sali si possono formare non solo dalla reazione di un acido con una base in soluzione ma anche dalla reazione di alcuni metalli con gli acidi per cui gli acidi devono venir conservati in contenitori non metallici ma di vetro



Sali si possono anche formare dalla reazione di metalli con altri sali



è una reazione di spiazzamento dovuta al fatto che lo Zn ha un potenziale redox (di ossidoriduzione) minore del Cu

Le specie coinvolte nella reazione redox cambiano il loro numero di ossidazione

La tendenza di un reagente a donare o acquistare

Table 9.2 Standard Reduction Potentials

e- può essere quantificata come **potenziale di ossidoriduzione o redox (E^0)**, che è un valore di riferimento al potenziale redox dell'H (=0 a pH 0).
+ il valore è +, > è la tendenza ad acquistare e-.
A pH 7 $E^{0'}$

La posizione relativa dei sistemi redox nella tabella permette di conoscere il senso del flusso di e- da una coppia redox (costituita dalle forme ossidata e ridotta della stessa specie, cosiddetto *semi-elemento di una pila*) a un'altra.

Reduction Half-Reaction	E^0 (V)
$Au^{3+} + 3e^- \longrightarrow Au$	+1.42
$O_2 + 4H_3O^+ + 4e^- \longrightarrow 6H_2O$	+1.229
$Pt^{2+} + 2e^- \longrightarrow Pt$	+1.2
$Hg^{2+} + 2e^- \longrightarrow Hg$	+0.851
$Ag^+ + e^- \longrightarrow Ag$	+0.7996
$Fe^{3+} + e^- \longrightarrow Fe^{2+}$	+0.770
$O_2 + 2H_2O + 4e^- \longrightarrow 4OH^-$	+0.401
$Cu^{2+} + 2e^- \longrightarrow Cu$	+0.3402
$2H^+ + 2e^- \longrightarrow H_2$	0.000
$Pb^{2+} + 2e^- \longrightarrow Pb$	-0.1263
$Sn^{2+} + 2e^- \longrightarrow Sn$	-0.1364
$Ni^{2+} + 2e^- \longrightarrow Ni$	-0.23
$Cd^{2+} + 2e^- \longrightarrow Cd$	-0.4026
$Fe^{2+} + 2e^- \longrightarrow Fe$	-0.409
$Cr^{3+} + 3e^- \longrightarrow Cr$	-0.74
$Zn^{2+} + 2e^- \longrightarrow Zn$	-0.7628
$Al^{3+} + 3e^- \longrightarrow Al$	-1.706
$Mg^{2+} + 2e^- \longrightarrow Mg$	-2.375
$Na^+ + e^- \longrightarrow Na$	-2.709
$Ca^{2+} + 2e^- \longrightarrow Ca$	-2.76
$K^+ + e^- \longrightarrow K$	-2.924
$Li^+ + e^- \longrightarrow Li$	-3.045

Increasing activity

Increasing potential to be reduced

Le specie coinvolte nella reazione redox cambiano il loro numero di ossidazione

Coppie redox fisiologiche

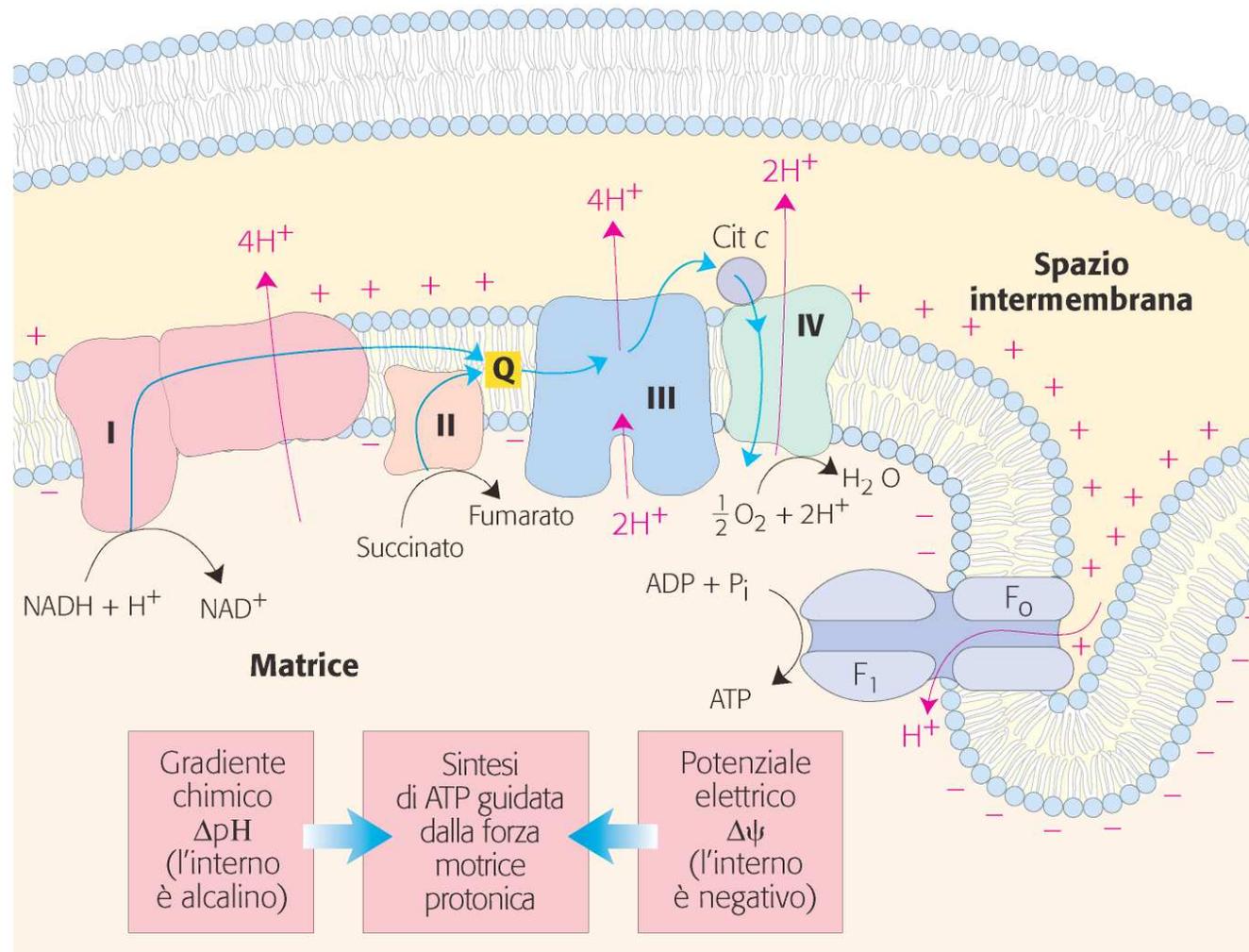
Tabella 13.1 Alcuni potenziali redox di particolare interesse nei sistemi di ossidazione dei mammiferi

Sistemi	E'_0 volt a pH 7
H^+/H_2	-0,42
$NAD^+/NADH$	-0,32
Lipoato; forma ossid./rid.	-0,29
Acetoacetato/3-idrossibutirrato	-0,27
Piruvato/lattato	-0,19
Ossalacetato/malato	-0,17
Fumarato/succinato	+0,03
Citocromo <i>b</i> ; Fe^{3+}/Fe^{2+}	+0,08
Ubichinone; forma ossid./rid.	+0,10
Citocromo c_1 ; Fe^{3+}/Fe^{2+}	+0,22
Citocromo <i>a</i> ; Fe^{3+}/Fe^{2+}	+0,29
Ossigeno/acqua	+0,82

il NAD^+ è uno dei coenzimi trasportatori di elettroni

(nelle reazioni biologiche l'ossidazione spesso è una deidrogenazione, o anche il legame con O)

Catena respiratoria mitocondriale, dove gli elettroni vanno da specie a potenziale redox più basso a quelle con potenziale più alto, contemporaneamente ioni H^+ vengono pompati nello spazio intermembrana, quando secondo gradiente tornano dentro il mitocondrio viene sintetizzato ATP, che è energia per la cellula



Applicazioni pratiche utili delle reazioni redox sono per es. le **PILE** anche chiamate CELLE VOLTAICHE o GALVANICHE e sono uno dei 2 tipi di celle elettrochimiche (= sistemi in cui una reazione redox viene utilizzata per produrre o utilizzare energia elettrica).

LE PILE TRASFORMANO ENERGIA CHIMICA REDOX IN ENERGIA ELETTRICA

le comuni pile stilo non ricaricabili, quelle a secco o quelle alcaline o quelle a bottone e le ricaricabili, come nelle batterie delle macchine o nei computer e le pile a combustibile o celle a combustibile o batterie a flusso, utilizzate inizialmente nei veicoli spaziali, le batterie delle auto elettriche

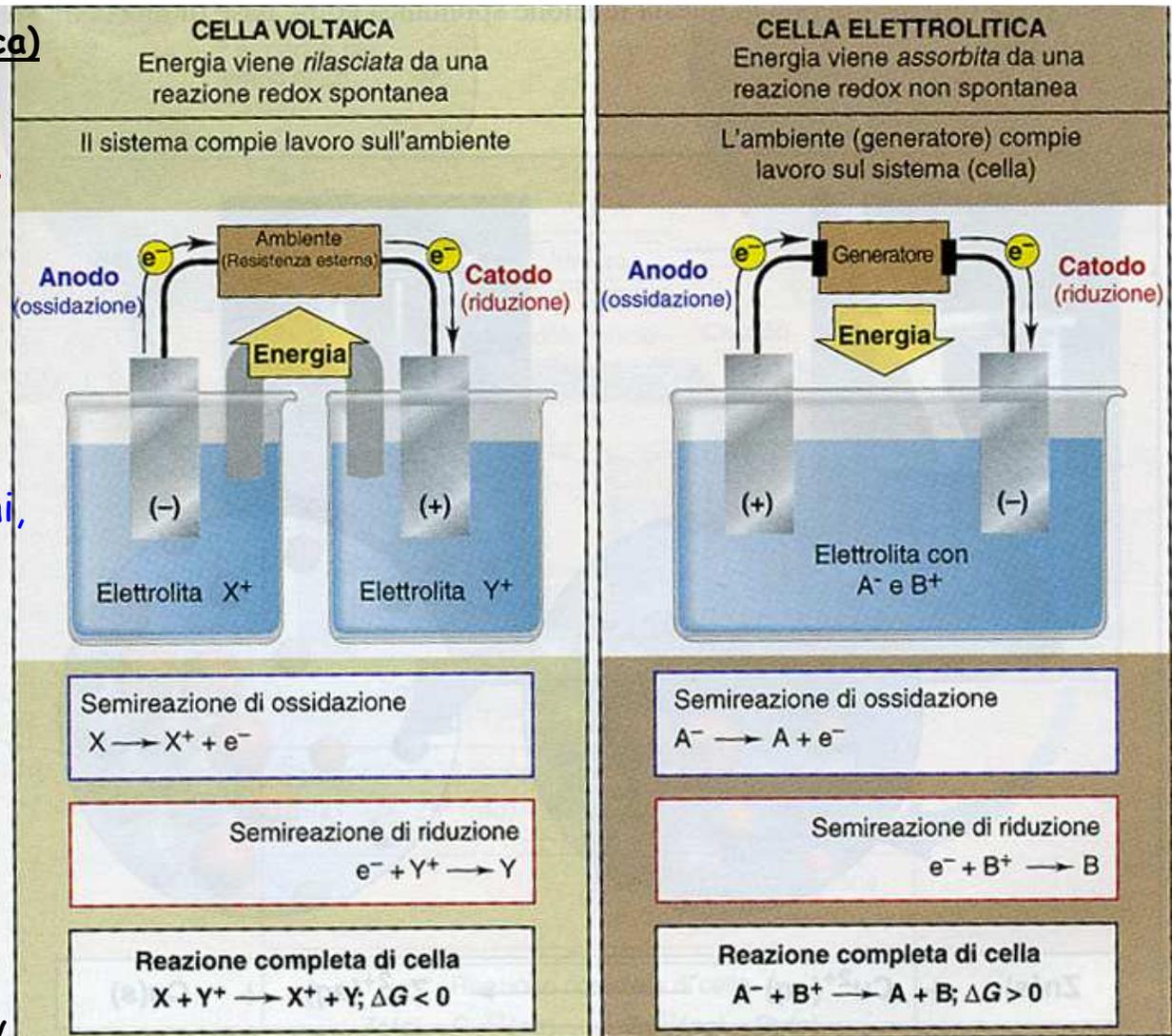
L'elettrolisi è il fenomeno contrario, dove energia elettrica è utilizzata per far avvenire una reazione redox

Come funziona una pila (cella voltaica)

Si fanno avvenire le semireazioni di ossidazione e di riduzione in compartimenti parzialmente separati, che vengono uniti da un conduttore e dall'apparecchio che si vuol far funzionare. Se il circuito viene chiuso, gli elettroni, prima di arrivare alla specie chimica da ridurre, vengono quindi deviati al conduttore, si genera cioè corrente elettrica.

Una delle prime pile è stata la pila Daniell Zn-Cu.

Il voltaggio della pila per es. 1,5V è la sua **forza elettromotrice** = **Differenza di potenziale elettrico (redox) tra i 2 elettrodi (E_{cat}-E_{an})**.



In entrambi i tipi di cella 2 elettrodi (gli oggetti che conducono la corrente tra la cella e l'ambiente) sono immersi in un elettrolita cioè una miscela di ioni. Il catodo è l'elettrodo dove avviene la riduzione, all'anodo avviene invece l'ossidazione.

Però nella pila l'anodo è - e il catodo è +.

Viceversa nella cella elettrolitica l'anodo è + e il catodo è -.

L'ELETTROLISI è sfruttata per produrre alcuni composti
come il Cl_2 o metalli puri o rivestire oggetti di sottili strati metallici

Il potenziale redox dipende anche dalle concentrazioni della specie ossidata e ridotta del semielemento

il potenziale redox reale è infatti

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{forma ossidata}]}{[\text{forma ridotta}]}$$

**Equazione di
NERNST**

Una pila può essere costituita anche da 2 semielementi uguali, se le concentrazioni delle specie chimiche sono diverse, così le cellule si comportano come delle pile con un potenziale di membrana
dato che la composizione in ioni è diversa all'interno ed esterno della cellula

La concentrazione dei solidi è considerata sempre 1 M

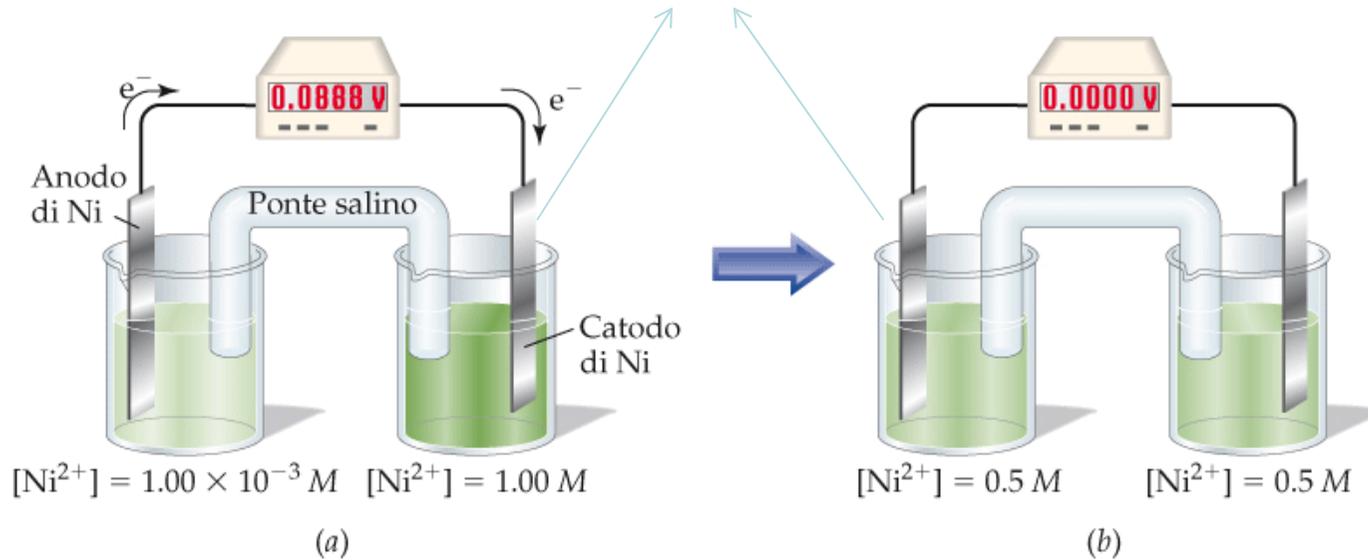


FIGURA 9.12 Pila a concentrazione basata sulla reazione $\text{Ni}^{2+}-\text{Ni}$. In (a) le concentrazioni di $\text{Ni}^{2+}(\text{aq})$ nei due comparti sono diverse e la cella genera una corrente elettrica. La cella lavora finché la concentrazione di $\text{Ni}^{2+}(\text{aq})$ nei due comparti diventa uguale. (b) A questo punto la cella ha raggiunto l'equilibrio ed è scarica.



Bettelheim, Brown, Campbell, Farrell
 Chimica e propedeutica biochimica
 Edises

$$\Delta E = \Delta E^\circ - 0,0592/n \log Q$$

con $n = n^\circ$ di
 elettroni
 trasferiti

$$= 0 - 0,0592/2 \log 10^{-3}\text{M} / 1 \text{ M} = 0,0888 \text{ V}$$

Cellula cardiaca a 37°C $E = 0 - 61,5 \text{ mV} \log \frac{[\text{K}^+]_{\text{ICF}}}{[\text{K}^+]_{\text{ECF}}} = -94 \text{ mV}$
potenziale di membrana

• in questo caso nell'equaz. di Nernst
 n è la carica dello ione +1

135 mM 4 mM

Q = Quoziente di reazione o rapporto di azione di massa all'inizio della reazione cioè
 = prodotto delle concentraz. dei prodotti elevata ciascuna al suo coeff. stechiometrico diviso
il prodotto delle concentraz. dei reagenti anche elevata ciascuna al suo coeff. stech.