

Insegnamento **BIOCHIMICA e CHIMICA (40 ore, 4 CFU)**

Docente: Eleonora Marsich

email: emarsich@units.it

tel: 040 558 8733

Dipartimento Scienze della Vita, via Giorgieri 5, ed.Q, primo piano

Testo consigliato:



CHIMICA e BIOCHIMICA per le lauree triennali dell'area biomedica
M.Samaja- R.Paroni



Principi di chimica generale e organica
E.Santaniello, M.Alberghina, M. Coletta,
F. Malatesta, S.Marini.
Ed. Piccin

Modalità d'esame: Esame scritto della durata di tre ore, con quesiti e esercizi di chimica. Possibilità di implementare il voto dello scritto con un esame orale solo se allo scritto si è ricevuto un voto superiore o uguale a 18/30

C.I. SCIENZE BIOMEDICHE DI BASE

	TAF*	CFU	ORE	PERIODO	PROFESSORS
BIOLOGIA APPLICATA AGLI STUDI BIOMEDICI (025ME-3)	Base	2	20	Primo semestre	Collavin Licio
CHIMICA E BIOCHIMICA (025ME-2)	Base	4	40	Primo semestre	Marsich Eleonora
GENETICA MEDICA (025ME-1)	Base	2	20	Primo semestre	Giroto Giorgia

* TAF = Tipo di attività formativa

LA CHIMICA

- Studia la struttura, le proprietà e le trasformazioni di tutta la materia che ci circonda e di cui siamo fatti.



Proprietà chimiche: comportamento nei confronti di altre sostanze con cui può interagire, reagire chimicamente per produrre cambiamenti nella natura e composizione della materia

Proprietà fisiche: comportamento della materia a seguito di sollecitazione fisiche, con cambiamento dell'energia del sistema ma NON nella natura e composizione della materia

MATERIA

Sostanze pure

Porzioni omogenee di materia con composizione fissa e costante

Elementi

Atomi dello stesso tipo, non possono essere scomposti in sostanze più semplici

Composti

Due o più elementi in rapporto fisso e costante, possono essere scomposti negli elementi che li formano

Miscela

Porzioni di materia formate da due o più specie chimiche in rapporti variabili

Omogenee o soluzioni

Proprietà identiche in ogni punto (solide, liquide o gassose)

Dimensione delle particelle della fase dispersa $< 1\text{nm}$

Eterogenee

Proprietà non identiche in ogni punto, si possono identificare due o più fasi diverse

Dispersioni colloidali

Dimensione delle particelle della fase dispersa > 1 e $< 1000\text{ nm}$

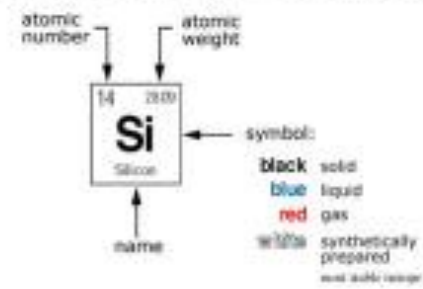
Sospensioni

Dimensione delle particelle della fase dispersa $> 1000\text{ nm}$



Periodic Table of the Elements

1 1.01 H Hydrogen																	2 4.00 He Helium						
3 6.94 Li Lithium	4 9.01 Be Beryllium																	5 10.81 B Boron	6 12.01 C Carbon	7 14.01 N Nitrogen	8 16.00 O Oxygen	9 18.99 F Fluorine	10 20.18 Ne Neon
11 22.99 Na Sodium	12 24.31 Mg Magnesium																	13 26.98 Al Aluminum	14 28.09 Si Silicon	15 30.97 P Phosphorus	16 32.06 S Sulfur	17 35.45 Cl Chlorine	18 39.95 Ar Argon
19 39.10 K Potassium	20 40.08 Ca Calcium	21 44.96 Sc Scandium	22 47.88 Ti Titanium	23 50.94 V Vanadium	24 51.99 Cr Chromium	25 54.94 Mn Manganese	26 55.85 Fe Iron	27 58.93 Co Cobalt	28 58.93 Ni Nickel	29 63.55 Cu Copper	30 65.38 Zn Zinc	31 69.72 Ga Gallium	32 72.64 Ge Germanium	33 74.92 As Arsenic	34 78.96 Se Selenium	35 79.90 Br Bromine	36 83.80 Kr Krypton						
37 85.47 Rb Rubidium	38 87.62 Sr Strontium	39 88.91 Y Yttrium	40 91.22 Zr Zirconium	41 92.91 Nb Niobium	42 95.94 Mo Molybdenum	43 98.91 Tc Technetium	44 101.07 Ru Ruthenium	45 101.07 Rh Rhodium	46 106.42 Pd Palladium	47 107.87 Ag Silver	48 112.41 Cd Cadmium	49 114.82 In Indium	50 118.71 Sn Tin	51 121.76 Sb Antimony	52 127.40 Te Tellurium	53 126.91 I Iodine	54 131.30 Xe Xenon						
55 132.91 Cs Cesium	56 137.33 Ba Barium	57 138.91 La Lanthanum	72 178.49 Hf Hafnium	73 180.95 Ta Tantalum	74 183.85 W Tungsten	75 186.21 Re Rhenium	76 186.21 Os Osmium	77 193.22 Ir Iridium	78 195.08 Pt Platinum	79 196.97 Au Gold	80 200.59 Hg Mercury	81 204.39 Tl Thallium	82 207.2 Pb Lead	83 208.98 Bi Bismuth	84 208.98 Po Polonium	85 209 At Astatine	86 222 Rn Radon						
87 223 Fr Francium	88 226 Ra Radium	89 227 Ac Actinium	104 261 Rf Rutherfordium	105 262 Ha Hassium	106 263 Sg Seaborgium	107 263 Bh Bohrium	108 265 Hs Hassium	109 265 Mt Meitnerium	110 270 Ds Darmstadtium	111 270 Rg Roentgenium	112 270 Cn Copernicium	(113)	(114)	(115)	(116)	(117)	(118)						



- alkali metals
 - alkaline earth metals
 - transitional metals
 - other metals
 - nonmetals
 - noble gases
- black solid
 blue liquid
 red gas
 white synthetically prepared
 most stable isotope

58 140.12 Ce Cerium	59 140.91 Pr Praseodymium	60 140.91 Nd Neodymium	61 144.24 Pm Promethium	62 150.36 Sm Samarium	63 151.96 Eu Europium	64 157.25 Gd Gadolinium	65 158.93 Tb Terbium	66 162.50 Dy Dysprosium	67 164.93 Ho Holmium	68 167.26 Er Erbium	69 168.93 Tm Thulium	70 173.05 Yb Ytterbium	71 174.97 Lu Lutetium
90 232.04 Th Thorium	91 231.04 Pa Protactinium	92 238.03 U Uranium	93 237.05 Np Neptunium	94 244 Pu Plutonium	95 244 Am Americium	96 247 Cm Curium	97 247 Bk Berkelium	98 251 Cf Californium	99 251 Es Einsteinium	100 257 Fm Fermium	101 262 Md Mendelevium	102 262 No Nobelium	103 262 Lr Lawrencium

Elementi

- Ogni elemento ha un nome e un simbolo (una o due lettere, la prima maiuscola).



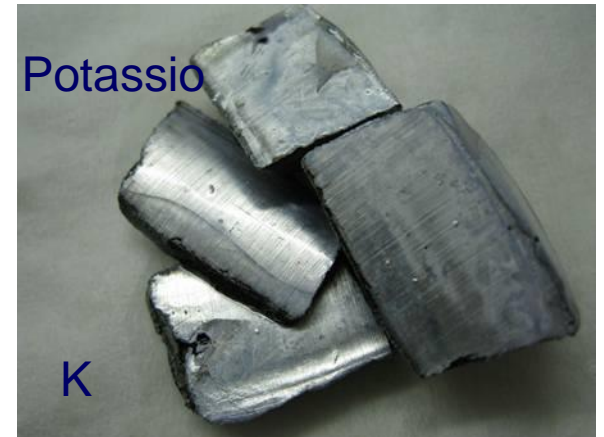
Oro

Au



Carbonio

C



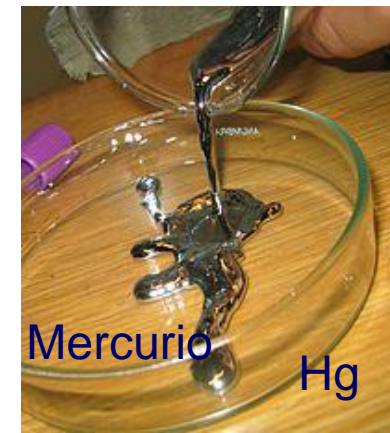
Potassio

K



Alluminio

Al

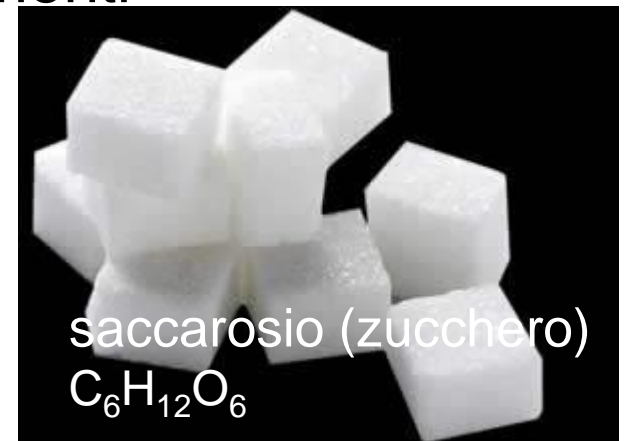
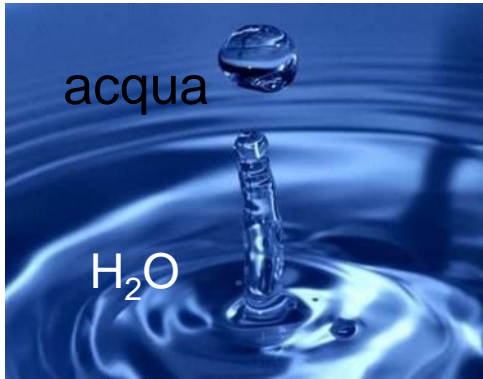


Mercurio

Hg

Composti

- I composti derivano dalla combinazione chimica di due o più elementi.
 - Un composto si forma mediante una reazione chimica.
 - Hanno una composizione fissa (stessa percentuale in massa degli elementi)



Le proprietà dei composto sono molto diverse da quelle degli elementi

Sodio



Na

Cloro



Cl

Cloruro di sodio



NaCl

Miscele eterogenee

insieme di due o più composti mescolati tra loro, ma tali da conservare ciascuno le proprie caratteristiche, identità chimica e per questo e distinguibili

- Miscuglio solido: più sostanze solide, esempio la sabbia.
- Sospensione: solidi in liquidi o gas, esempio terra in acqua.
- Emulsione: due o più liquidi non miscibili, esempio acqua e olio.



Alcune sostanze formano miscele omogenee: le soluzioni

- Cosa accade se mescoliamo acqua e zucchero?

L'acqua e lo zucchero formano una soluzione omogenea, cioè le particelle delle due sostanze, pur conservando le loro caratteristiche chimiche, formano una miscela in cui non sono più distinguibili l'una dall'altra e non si separano facilmente.



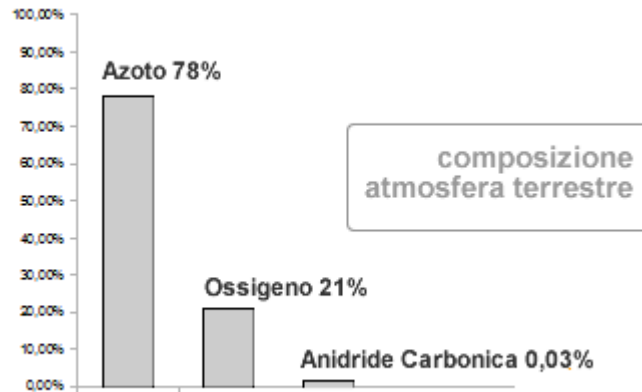
Il solvente e il soluto

- In una soluzione (o miscela omogenea) la sostanza che è presente in maggiore quantità si chiama solvente, mentre quella che si disperde nel solvente, si chiama soluto. Lo stato di aggregazione della soluzione è quella del soluto
- L'acqua è il solvente più diffuso in natura ed è indispensabile per il funzionamento di tutti gli organismi viventi.



Altri tipi di soluzioni

- Soluzioni gassose: esempio l'aria.



Soluzioni solide: esempio le leghe metalliche.

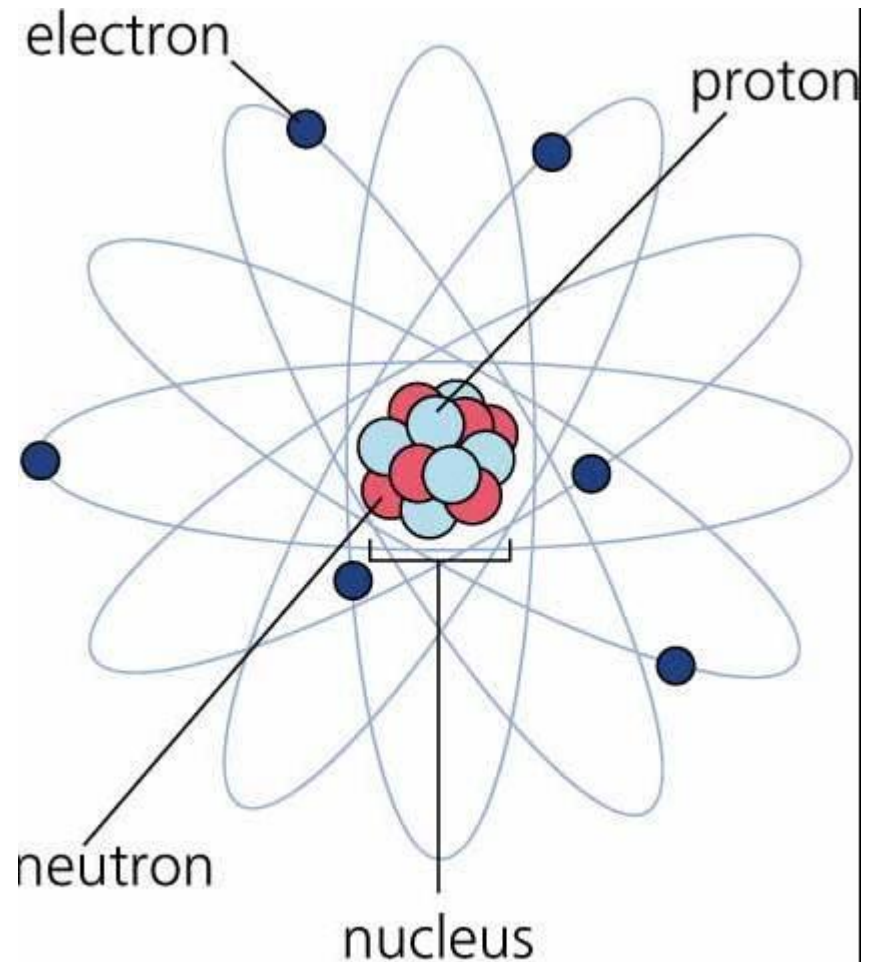
L'acciaio è una lega di ferro e carbonio.

Il bronzo è una lega di rame e stagno.

Una lega è una soluzione di due o più metalli mescolati quando si trovano allo stato fuso e lasciati poi solidificare.

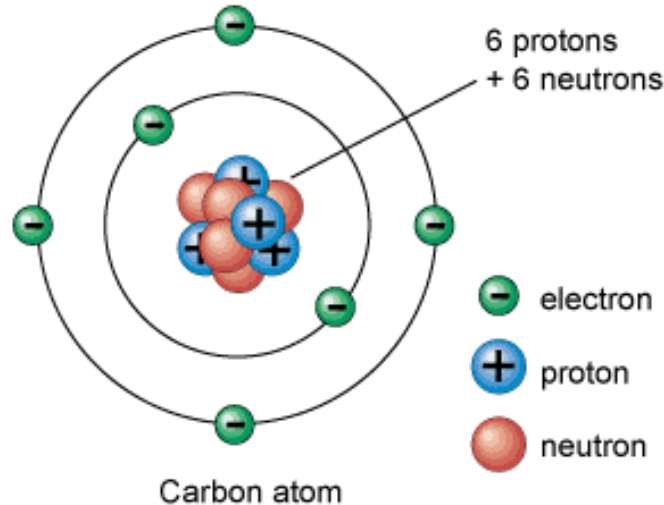
La struttura dell'atomo (modello atomico della materia: particella elementare, la più piccola parte con cui un elemento si combina per formare i composti)

- Atomo...dal greco *atomos* che significa indivisibile...in realtà...
- È composto da tre particelle:
 - elettroni;
 - protoni;
 - neutroni.
- Neutroni e protoni formano il nucleo.



La carica elettrica della materia

- Il neutrone è neutro.
- Il protone è carico positivamente.
- L'elettrone è carico negativamente.

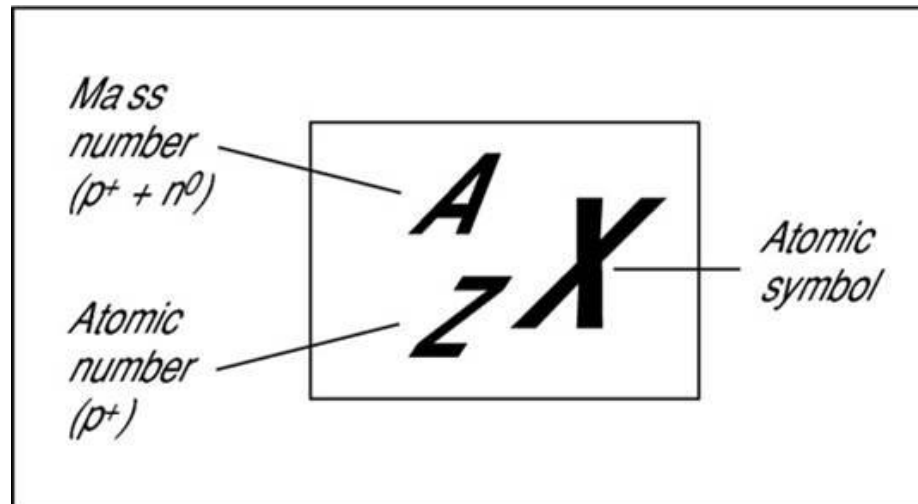


Massa concentrata nel nucleo (protoni e neutroni: $1,6 \times 10^{-27}$ Kg)

Gli elettroni occupano la maggior parte del volume, il volume dell'atomo è 2000 volte di quello del nucleo

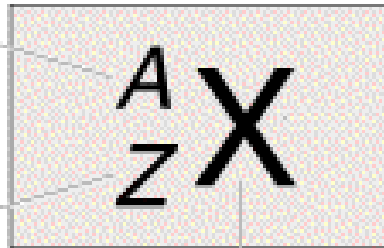
Il numero atomico e di massa

- Il numero atomico di un atomo è il numero dei protoni contenuti nel suo nucleo e si indica con la lettera Z.
- Il numero di massa di un atomo è il numero di protoni e neutroni contenuti nel suo nucleo e si indica con la lettera A.

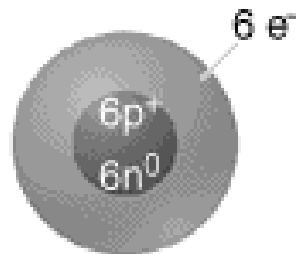


numero di massa
($p^+ + n^0$)

numero atomico
(p^+)



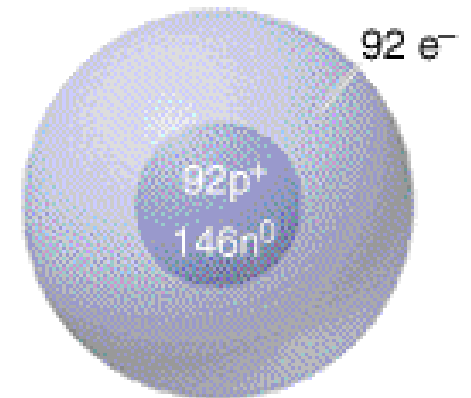
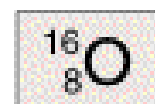
simbolo
chimico



Carbonio-12



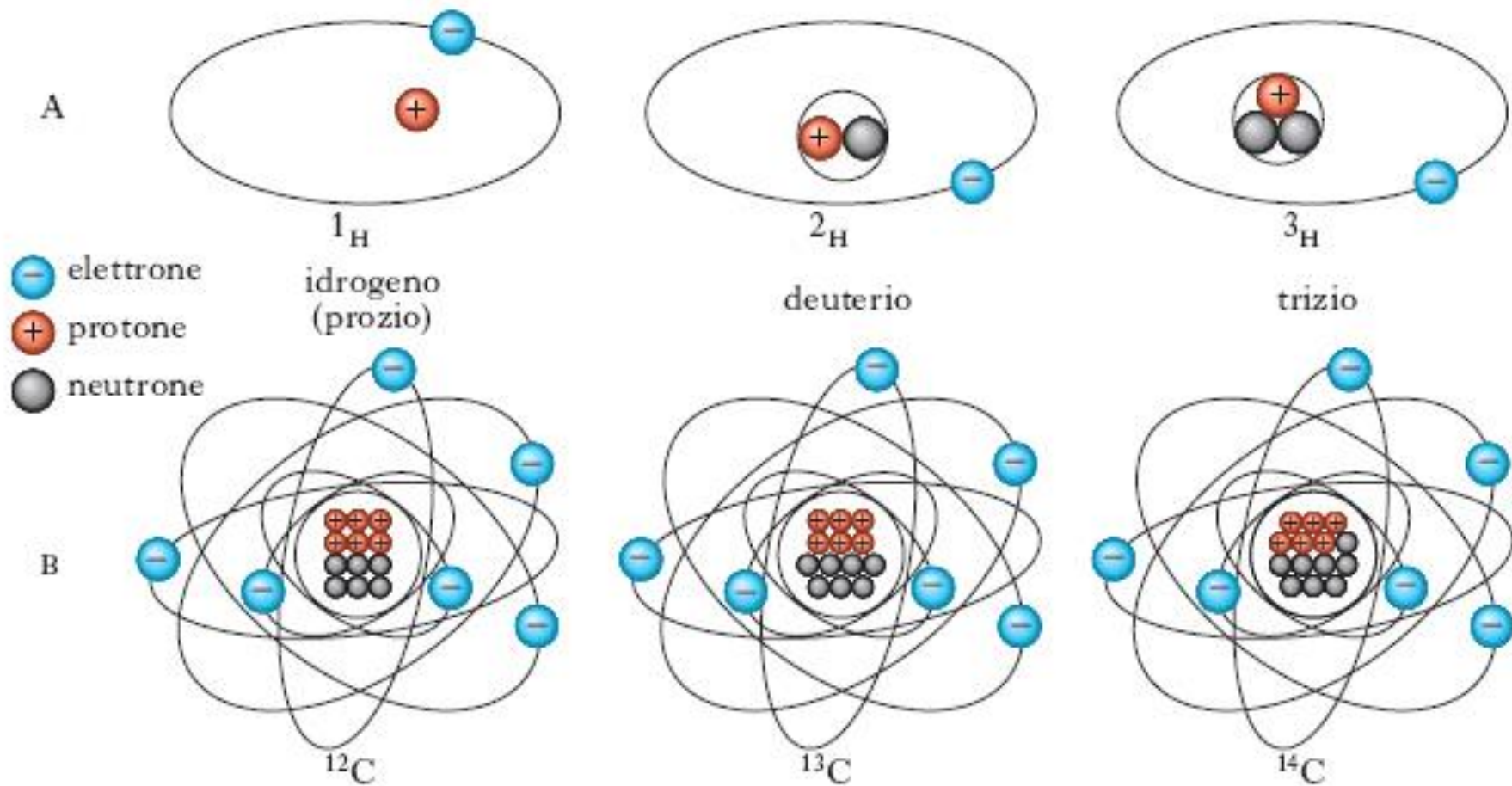
Ossigeno-16



Uranio-238



**ISOTOPI-ugual numero atomico Z
ma diverso numero
di massa (A - perché diverso numero di neutroni)**



Abbondanza isotopica (%)

^1H 99.985

^2H 0.015

^3H tracce

^{12}C 98,89

^{13}C 1.11

^{14}C tracce

^{14}N 99.63

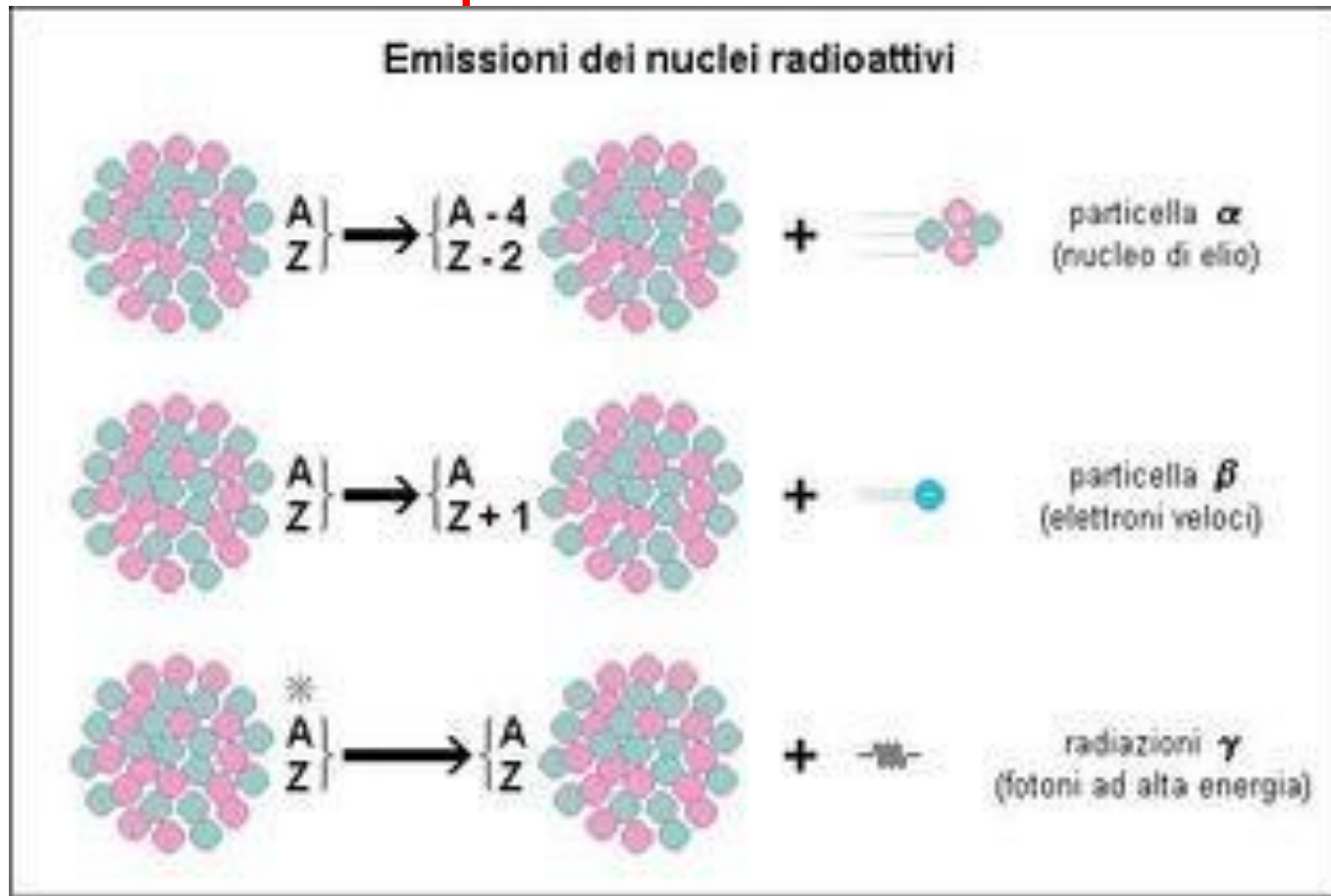
^{15}N 0.36

^{16}O 99.76

^{17}O 0.03

^{18}O 0.20

Isotopi stabili ed instabili

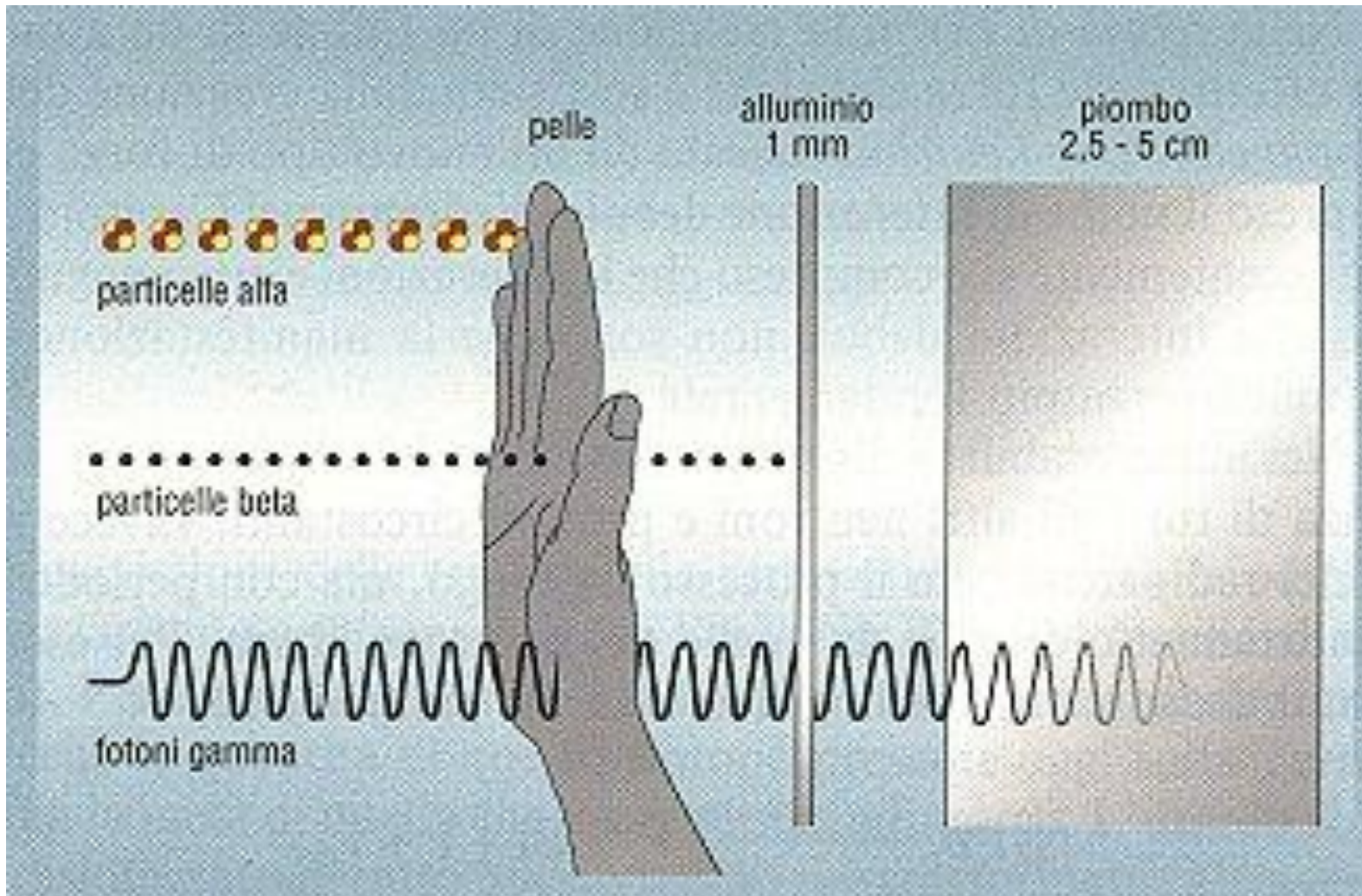


α (2 protoni+2 neutroni)

β (particelle massa simile elettroni, neg. e pos.
neutrone in protone)

γ (radiazioni elettromagnetiche)

Potere penetrante delle particelle radioattive



Emivita (o tempo di dimezzamento) di un isotopo radioattivo è definita come il tempo occorrente perché la metà degli atomi di un campione puro dell'isotopo decadano in un altro elemento.

L'emivita è una misura della stabilità di un isotopo: più breve è l'emivita, meno stabile è l'atomo

L'emivita dei materiali radioattivi varia da frazioni di secondo per i più instabili, fino a miliardi di anni per quelli che sono solo leggermente instabili

Serie	Isotopo di partenza	Emivita (in anni)	Isotopo stabile finale
radio	uranio-238	$4,47 \times 10^9$	piombo-206
attinio	uranio-235	$7,04 \times 10^8$	piombo-207
torio	torio-232	$1,41 \times 10^{10}$	piombo-208

Massa atomica relativa ed assoluta

- **Massa atomica assoluta** (o peso atomico assoluto) tra 10^{-22} e 10^{-23} gr

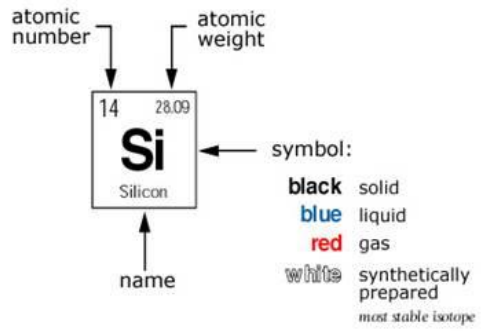
Difetto di massa (differenza tra la somma delle masse dei protoni e neutroni e la massa effettiva del nucleo)

- **Unità di misura di massa atomica** (u.m.a).-
1 uma è la massa equivalente alla dodicesima parte della massa del nucleo del $^{12}\text{C} = 1,660538 \cdot 10^{-24}$
- **Massa atomica relativa** = *massa atomica assoluta* (g) / $1,660538 \cdot 10^{-24}$ (g) (peso atomico relativo o peso atomico)



Periodic Table of the Elements

1 1.01 H Hydrogen																	2 4.003 He Helium	
3 6.94 Li Lithium	4 9.01 Be Beryllium																	10 20.18 Ne Neon
11 22.99 Na Sodium	12 24.31 Mg Magnesium																	18 39.95 Ar Argon
19 39.10 K Potassium	20 40.08 Ca Calcium	21 44.96 Sc Scandium	22 47.90 Ti Titanium	23 50.94 V Vanadium	24 51.996 Cr Chromium	25 54.94 Mn Manganese	26 55.85 Fe Iron	27 58.93 Co Cobalt	28 58.70 Ni Nickel	29 63.55 Cu Copper	30 65.37 Zn Zinc	31 69.72 Ga Gallium	32 72.59 Ge Germanium	33 74.92 As Arsenic	34 78.96 Se Selenium	35 79.90 Br Bromine	36 83.80 Kr Krypton	
37 85.47 Rb Rubidium	38 87.62 Sr Strontium	39 88.91 Y Yttrium	40 91.22 Zr Zirconium	41 92.91 Nb Niobium	42 95.94 Mo Molybdenum	43 (98) Tc Technetium	44 101.07 Ru Ruthenium	45 102.91 Rh Rhodium	46 106.40 Pd Palladium	47 107.87 Ag Silver	48 112.41 Cd Cadmium	49 114.82 In Indium	50 118.69 Sn Tin	51 121.75 Sb Antimony	52 127.60 Te Tellurium	53 126.90 I Iodine	54 131.30 Xe Xenon	
55 132.91 Cs Cesium	56 137.33 Ba Barium	57 138.91 La Lanthanum	72 178.49 Hf Hafnium	73 180.95 Ta Tantalum	74 183.85 W Tungsten	75 186.21 Re Rhenium	76 190.20 Os Osmium	77 192.22 Ir Iridium	78 195.09 Pt Platinum	79 196.97 Au Gold	80 200.59 Hg Mercury	81 204.37 Tl Thallium	82 207.19 Pb Lead	83 208.98 Bi Bismuth	84 (209) Po Polonium	85 (210) At Astatine	86 (222) Rn Radon	
87 (223) Fr Francium	88 226.03 Ra Radium	89 227.03 Ac Actinium	104 (261) Rf Rutherfordium	105 (262) Ha Hahnium	106 (266) Sg Seaborgium	107 (262) Bh Bohrium	108 (265) Hs Hassium	109 (266) Mt Meitnerium	110 (271) Ds Darmstadtium	111 (272) Rg Roentgenium	112 (277) Cn Copernicium	113 Nh Nihonium	114 (285) Fl Flerovium	115 Mc Moscovium	116 (289) Lv Livermorium	117 Ts Tennessine	118 (293) Og Oganesson	

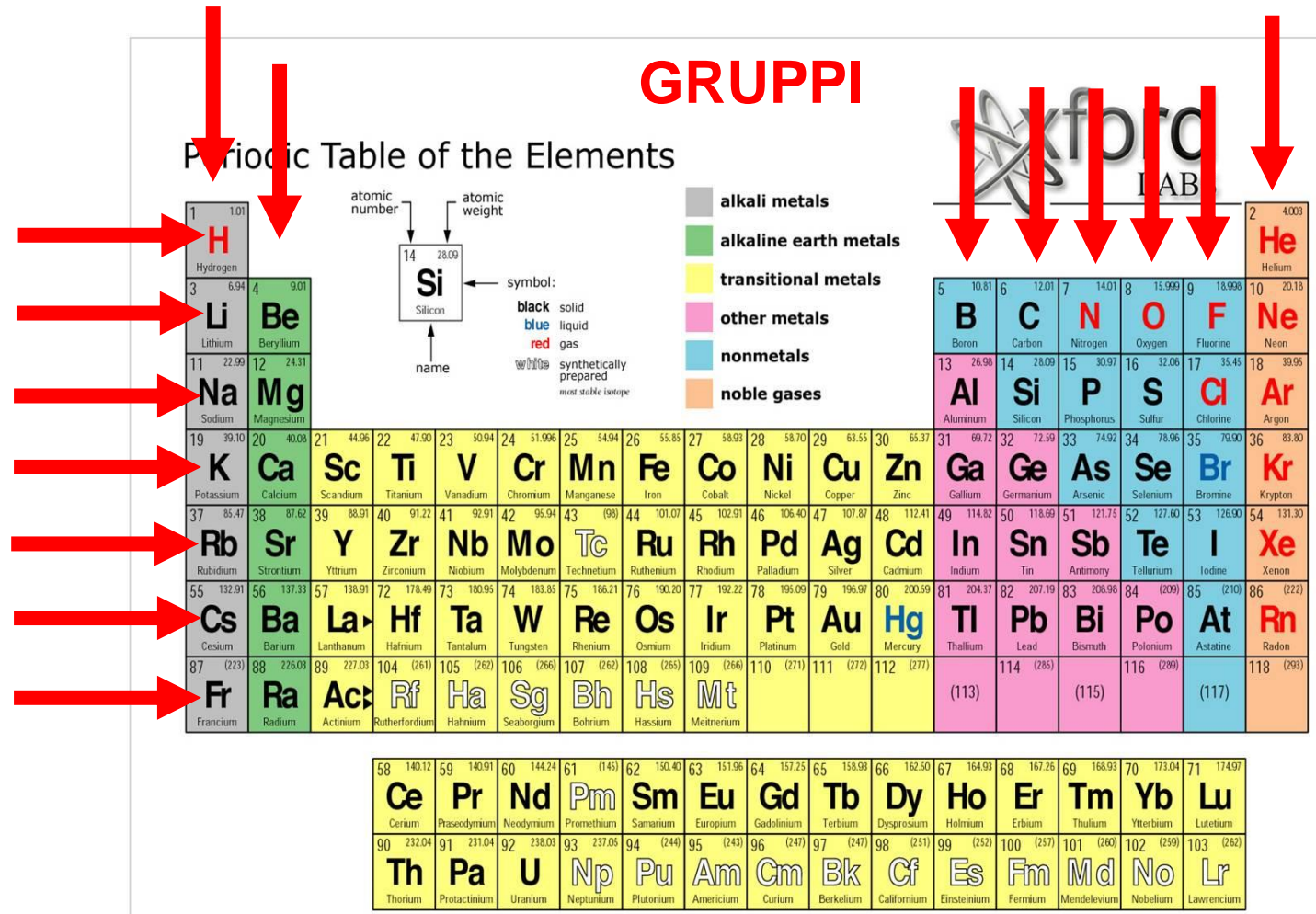


- alkali metals**
- alkaline earth metals**
- transitional metals**
- other metals**
- nonmetals**
- noble gases**

58 140.12 Ce Cerium	59 140.91 Pr Praseodymium	60 144.24 Nd Neodymium	61 (145) Pm Promethium	62 150.40 Sm Samarium	63 151.96 Eu Europium	64 157.25 Gd Gadolinium	65 158.93 Tb Terbium	66 162.50 Dy Dysprosium	67 164.93 Ho Holmium	68 167.26 Er Erbium	69 168.93 Tm Thulium	70 173.04 Yb Ytterbium	71 174.97 Lu Lutetium
90 232.04 Th Thorium	91 231.04 Pa Protactinium	92 238.03 U Uranium	93 237.05 Np Neptunium	94 (244) Pu Plutonium	95 (243) Am Americium	96 (247) Cm Curium	97 (247) Bk Berkelium	98 (251) Cf Californium	99 (252) Es Einsteinium	100 (257) Fm Fermium	101 (260) Md Mendelevium	102 (259) No Nobelium	103 (262) Lr Lawrencium

GRUPPI

Periodic Table of the Elements



PERIODI

18 colonne : Gruppi- atomi di uguale comportamento chimico
 7 righe : Periodi –lungo un periodo graduale periodico
 cambiamento di proprietà fisiche e chimiche.

Copyright © 2009 Oxford Labs

MODELLO ATOMICO e STRUTTURA ELETTRONICA

Oggi atomo descritto dalla **meccanica ondulatoria o quantomeccanica**

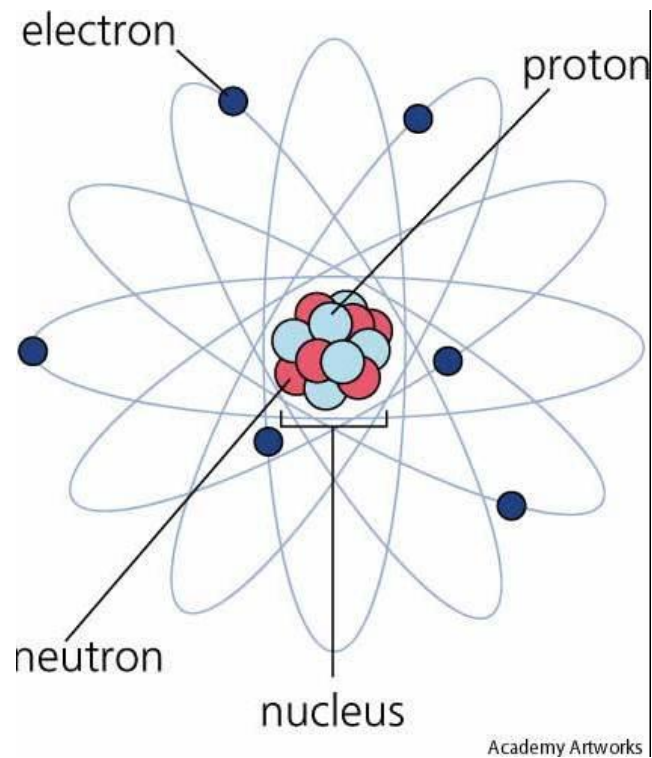
Natura dualistica dell'energia radiante: a seconda delle circostanze sperimentali l'energia radiante può esibire carattere ondulatorio (onda elettromagnetica) o corpuscolare (fasci di fotoni).

Se energia si può comportare come una particella allora anche una particella può avere proprietà ondulatorie.

AD OGNI ELETTRONE IN MOTO SI PUO' ASSOCIARE UNA LUNGHEZZA D'ONDA (onde di materia)

$$\lambda = h/mv$$

mv momento o quantità di moto



Il principio di indeterminazione (Heisengerg)

Non è intrinsecamente possibile conoscere con il medesimo grado di precisione la quantità di moto della particella e la sua posizione nello spazio.

Non è realistico immaginare gli elettroni ruotanti attorno al nucleo in traiettorie circolari.

Gli elettroni possono esistere solo in certi stati energetici, e possono passare da uno stato energetico all'altro solo assorbendo od emettendo ben definiti «pacchetti» di energia (**QUANTI di energia**)

$$\Delta E = h\nu; 2 h\nu; 3 h\nu \dots n h\nu$$

$$h \text{ costante di Planck} \quad 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$$

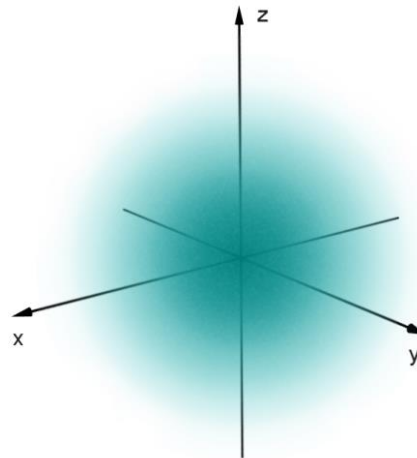
Teoria quanto meccanica atomo

In meccanica quantistica l'**equazione di Schrödinger** è un'equazione differenziale con infinite soluzioni. Le soluzioni sono dette **funzioni d'onda** ψ . La funzione d'onda informa circa la posizione dell'elettrone nello spazio quando esso si trova in un determinato stato di energia.

Il quadrato di ψ esprime la probabilità che l'elettrone si trovi in una determinata regione dello spazio perinucleare.

Un **orbitale atomico** corrisponde a una zona dello spazio contrassegnata da un valore di energia definita attorno al nucleo dove l'elettrone può trovarsi con elevata probabilità.

Visivamente, tale orbitale può essere meglio rappresentato mediante una nuvola la cui intensità è proporzionale alla *densità di probabilità* di trovare l'elettrone in quel punto e con forme tali da comprendere il 95% della probabilità elettronica



Orbital s ($\ell = 0, m_\ell = 0$)

Ogni orbitale possiede un certo contenuto di energia e una forma e una orientazione caratteristica

La dimensione, l'orientamento e la forma dell'orbitale sono descritti dai **numeri quantici**.

I numeri quantici sono tre:

- **numero quantico principale;**
- **numero quantico secondario;**
- **numero quantico magnetico.**

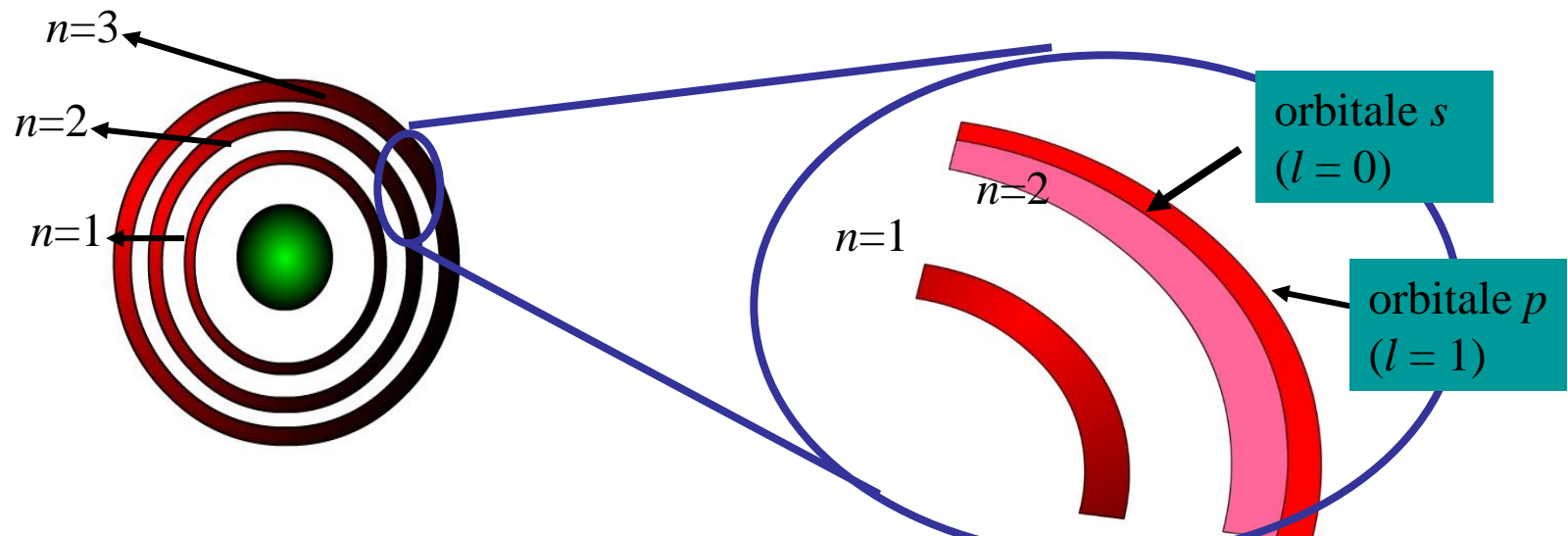
Un quarto numero quantico

- **numero quantico di spin**

descrive invece una proprietà dell'elettrone.

Numeri Quantici

- **Numero Quantico Principale n (orbitali con stesso n sono un livello elettronico)**
- **Rappresenta i livelli energetici principali**
- **$n = 1, \dots, 7$**
- **Descrive la distanza dal nucleo**
- **Maggiore è n , maggiore è l'energia**
- **Numero Quantico Angolare l**
- **Rappresenta i livelli sub-energetici**
- **$l = 0, \dots, n-1$**
- **Descrive la geometria orbitale**
- **Rappresentato dalle lettere s, p, d e f .**



Se $n = 1$

$l = 0 \rightarrow$ orbitale di tipo s

Ciò significa che nel primo livello di energia vi è un solo orbitale che è di tipo sferico, indicata con $l = 0$, o anche con la lettera "s".

Se $n = 3$

$l = 0 \rightarrow$ orbitale di tipo s

$l = 1 \rightarrow$ orbitale di tipo p

$l = 2 \rightarrow$ orbitale di tipo d

Se $n = 4$

$l = 0 \rightarrow$ orbitale di tipo s

$l = 1 \rightarrow$ orbitale di tipo p

$l = 2 \rightarrow$ orbitale di tipo d

$l = 3 \rightarrow$ orbitale di tipo f

A seconda del valore assunto dal numero quantico secondario l , l'orbitale assume una determinata forma.

Per $l = 0$ l'orbitale è sferico (orbitale s). Al centro della sfera c'è il nucleo.

Per $l = 1$ l'orbitale è a due lobi (orbitale p). Il nucleo dell'atomo sta al centro dei due lobi.

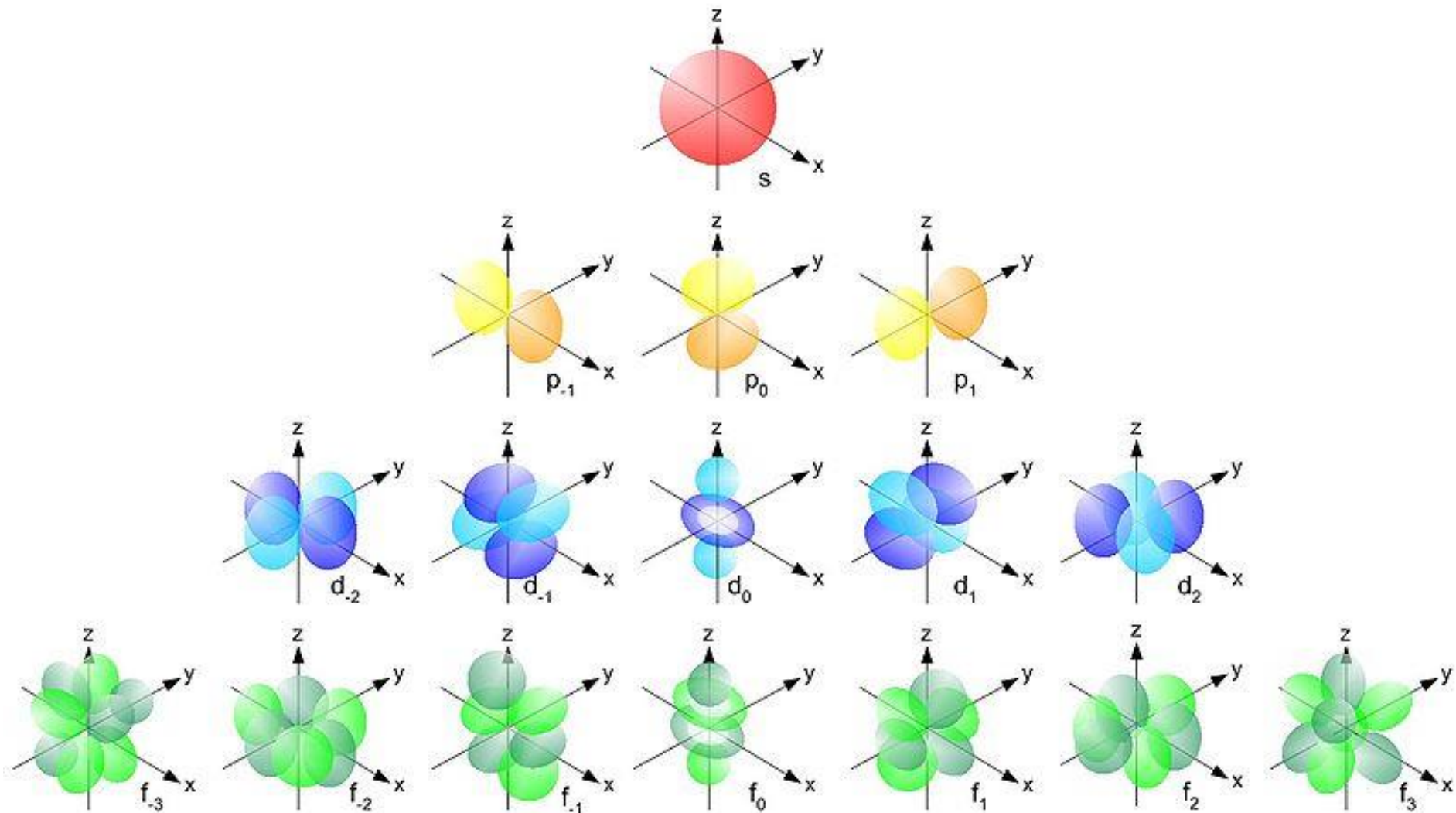
Per $l = 2$ l'orbitale è a quattro lobi (orbitale d). Il nucleo dell'atomo sta al centro dei quattro lobi.

Per $l = 3$ l'orbitale è a otto lobi (orbitale f).

Numero quantico magnetico m_l

$(-l \dots 0 \dots l)$

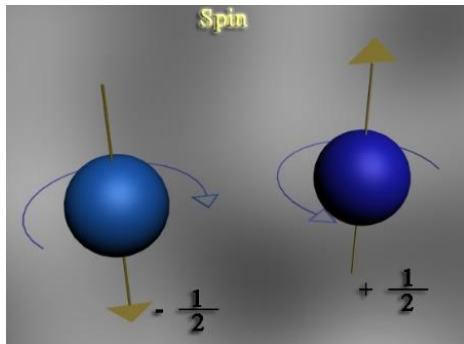
Numero di orientazioni di un orbitale nello spazio-ORBITALI DEGENERI



Numeri quantici e orbitali

	$s (l=0)$	$p (l=1)$			$d (l=2)$					$f (l=3)$						
	$m=0$	$m=0$	$m=\pm 1$		$m=0$	$m=\pm 1$		$m=\pm 2$		$m=0$	$m=\pm 1$		$m=\pm 2$		$m=\pm 3$	
	s	p_z	p_x	p_y	d_{z^2}	d_{xz}	d_{yz}	d_{xy}	$d_{x^2-y^2}$	f_{z^3}	f_{xz^2}	f_{yz^2}	f_{xyz}	$f_{z(x^2-y^2)}$	$f_{x(x^2-3y^2)}$	$f_{y(3x^2-y^2)}$
$n=1$																
$n=2$																
$n=3$																
$n=4$																
$n=5$									
$n=6$				
$n=7$	

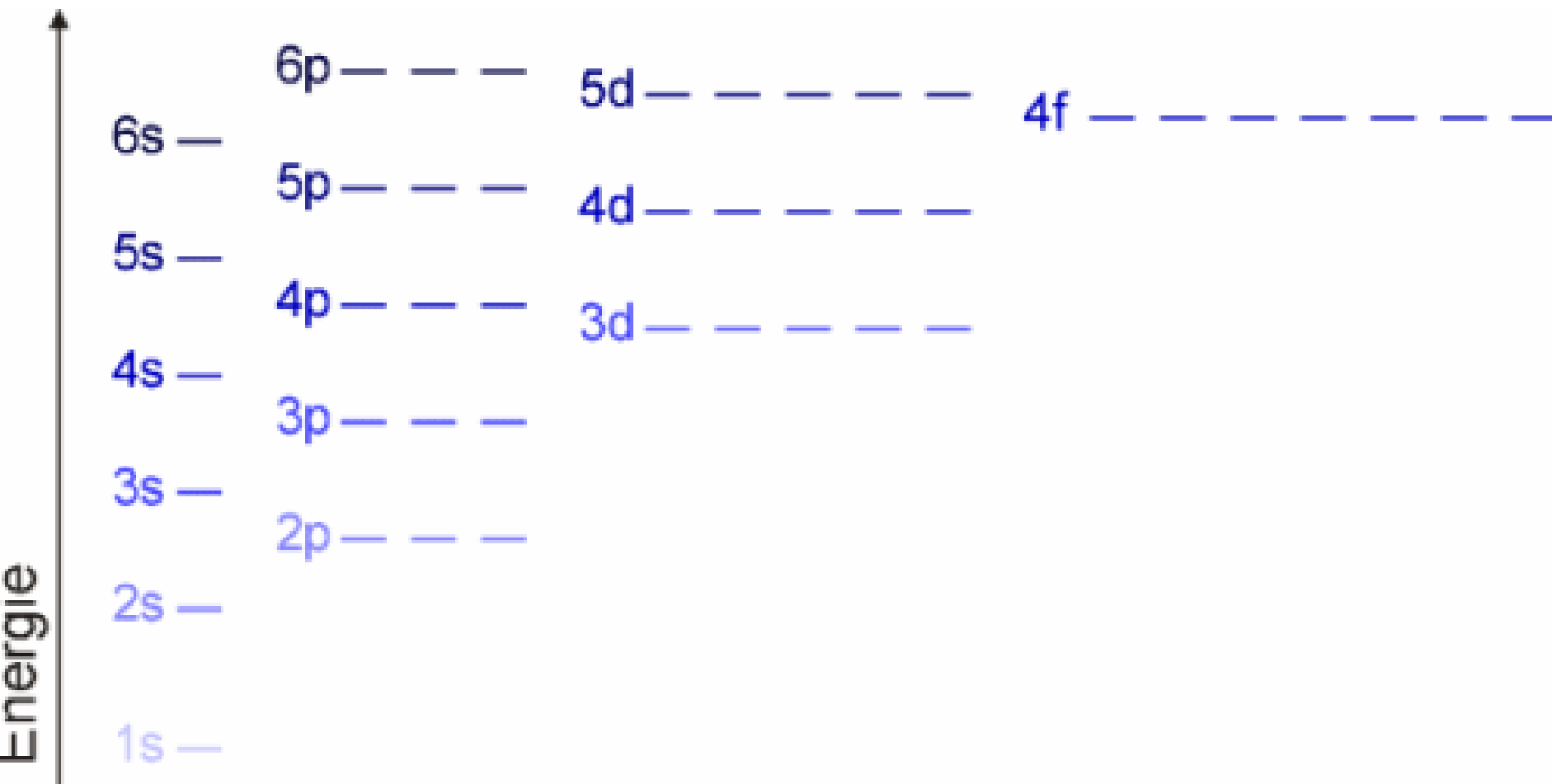
Numero quantico di spin (m_s)



Il numero quantico di spin è il quarto numero quantico. Esso riguarda l'elettrone, viene indicato con la lettera m_s e può assumere soltanto due valori: $m_s = +\frac{1}{2}$ e $m_s = -\frac{1}{2}$.

Nel novembre del 1925 due fisici olandesi, G.E. Uhlenbeck e S.A.

Goudsmit, formularono l'ipotesi che l'elettrone avesse la possibilità di ruotare attorno al proprio asse proprio come fa la Terra.



Come si distribuiscono gli elettroni negli orbitali

Principio di esclusione di Pauli: in un atomo di un elemento, due elettroni non possono avere la stessa serie di quattro numeri quantici. **Ciascun orbitale può ospitare al massimo due elettroni con spin opposti**

Principio di Hund: orbitali degeneri occupati da un solo elettrone finché tutti non contengano almeno un elettrone; in questo caso hanno tutti spin paralleli

CONFIGURAZIONE ELETTRONICA: come sono distribuiti gli elettroni nei vari livelli, sottolivelli degli orbitali

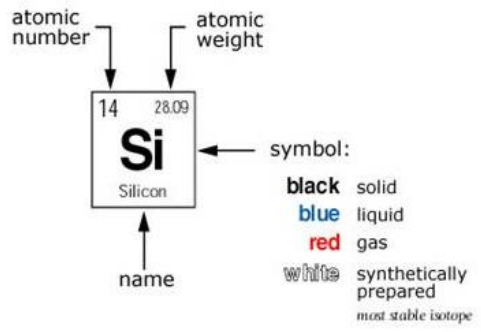
9 elettroni (Fluoro-F) $1s^2 2s^2 2p^5$ 10 elettroni (Neon-Ne) $1s^2 2s^2 2p^6$

11 elettroni (Sodio-Na) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$

Periodic Table of the Elements



1 1.01 H Hydrogen																	2 4.003 He Helium	
3 6.94 Li Lithium	4 9.01 Be Beryllium																	10 20.18 Ne Neon
11 22.99 Na Sodium	12 24.31 Mg Magnesium																	18 39.95 Ar Argon
19 39.10 K Potassium	20 40.08 Ca Calcium	21 44.96 Sc Scandium	22 47.90 Ti Titanium	23 50.94 V Vanadium	24 51.996 Cr Chromium	25 54.94 Mn Manganese	26 55.85 Fe Iron	27 58.93 Co Cobalt	28 58.70 Ni Nickel	29 63.55 Cu Copper	30 65.37 Zn Zinc	31 69.72 Ga Gallium	32 72.59 Ge Germanium	33 74.92 As Arsenic	34 78.96 Se Selenium	35 79.90 Br Bromine	36 83.80 Kr Krypton	
37 85.47 Rb Rubidium	38 87.62 Sr Strontium	39 88.91 Y Yttrium	40 91.22 Zr Zirconium	41 92.91 Nb Niobium	42 95.94 Mo Molybdenum	43 (98) Tc Technetium	44 101.07 Ru Ruthenium	45 102.91 Rh Rhodium	46 106.40 Pd Palladium	47 107.87 Ag Silver	48 112.41 Cd Cadmium	49 114.82 In Indium	50 118.69 Sn Tin	51 121.75 Sb Antimony	52 127.60 Te Tellurium	53 126.90 I Iodine	54 131.30 Xe Xenon	
55 132.91 Cs Cesium	56 137.33 Ba Barium	57 138.91 La ▶ Lanthanum	72 178.49 Hf Hafnium	73 180.95 Ta Tantalum	74 183.85 W Tungsten	75 186.21 Re Rhenium	76 190.20 Os Osmium	77 192.22 Ir Iridium	78 195.09 Pt Platinum	79 196.97 Au Gold	80 200.59 Hg Mercury	81 204.37 Tl Thallium	82 207.19 Pb Lead	83 208.98 Bi Bismuth	84 (209) Po Polonium	85 (210) At Astatine	86 (222) Rn Radon	
87 (223) Fr Francium	88 226.03 Ra Radium	89 227.03 Ac ▶ Actinium	104 (261) Rf Rutherfordium	105 (262) Ha Hahnium	106 (266) Sg Seaborgium	107 (262) Bh Bohrium	108 (265) Hs Hassium	109 (266) Mt Meitnerium	110 (271) 	111 (272) 	112 (277) 	(113) 	114 (285) 	(115) 	116 (289) 	(117) 	118 (293) 	



- alkali metals
 - alkaline earth metals
 - transitional metals
 - other metals
 - nonmetals
 - noble gases
- black solid
blue liquid
red gas
white synthetically prepared
most stable isotope

58 140.12 Ce Cerium	59 140.91 Pr Praseodymium	60 144.24 Nd Neodymium	61 (145) Pm Promethium	62 150.40 Sm Samarium	63 151.96 Eu Europium	64 157.25 Gd Gadolinium	65 158.93 Tb Terbium	66 162.50 Dy Dysprosium	67 164.93 Ho Holmium	68 167.26 Er Erbium	69 168.93 Tm Thulium	70 173.04 Yb Ytterbium	71 174.97 Lu Lutetium
90 232.04 Th Thorium	91 231.04 Pa Protactinium	92 238.03 U Uranium	93 237.05 Np Neptunium	94 (244) Pu Plutonium	95 (243) Am Americium	96 (247) Cm Curium	97 (247) Bk Berkelium	98 (251) Cf Californium	99 (252) Es Einsteinium	100 (257) Fm Fermium	101 (260) Md Mendelevium	102 (259) No Nobelium	103 (262) Lr Lawrencium

Group number

	1																		18
	1A	2																	8A
1	1 H $1s^1$	2 He $1s^2$																	
2	3 Li $2s^1$	4 Be $2s^2$											5 B $2s^2 2p^1$	6 C $2s^2 2p^2$	7 N $2s^2 2p^3$	8 O $2s^2 2p^4$	9 F $2s^2 2p^5$	10 Ne $2s^2 2p^6$	
3	11 Na $3s^1$	12 Mg $3s^2$	3 3B	4 4B	5 5B	6 6B	7 7B	8 8B			11 1B	12 2B	13 Al $3s^2 3p^1$	14 Si $3s^2 3p^2$	15 P $3s^2 3p^3$	16 S $3s^2 3p^4$	17 Cl $3s^2 3p^5$	18 Ar $3s^2 3p^6$	
4	19 K $4s^1$	20 Ca $4s^2$	21 Sc $3d^1 4s^2$	22 Ti $3d^2 4s^2$	23 V $3d^3 4s^2$	24 Cr $3d^5 4s^1$	25 Mn $3d^5 4s^2$	26 Fe $3d^6 4s^2$	27 Co $3d^7 4s^2$	28 Ni $3d^8 4s^2$	29 Cu $3d^{10} 4s^1$	30 Zn $3d^{10} 4s^2$	31 Ga $4s^2 4p^1$	32 Ge $4s^2 4p^2$	33 As $4s^2 4p^3$	34 Se $4s^2 4p^4$	35 Br $4s^2 4p^5$	36 Kr $4s^2 4p^6$	
5	37 Rb $5s^1$	38 Sr $5s^2$	39 Y $4d^1 5s^2$	40 Zr $4d^2 5s^2$	41 Nb $4d^4 5s^1$	42 Mo $4d^5 5s^1$	43 Tc $4d^5 5s^2$	44 Ru $4d^7 5s^1$	45 Rh $4d^8 5s^1$	46 Pd $4d^{10}$	47 Ag $4d^{10} 5s^1$	48 Cd $4d^{10} 5s^2$	49 In $5s^2 5p^1$	50 Sn $5s^2 5p^2$	51 Sb $5s^2 5p^3$	52 Te $5s^2 5p^4$	53 I $5s^2 5p^5$	54 Xe $5s^2 5p^6$	
6	55 Cs $6s^1$	56 Ba $6s^2$	57 *La $5d^1 6s^2$	72 Hf $5d^2 6s^2$	73 Ta $5d^3 6s^2$	74 W $5d^4 6s^2$	75 Re $5d^5 6s^2$	76 Os $5d^6 6s^2$	77 Ir $5d^7 6s^2$	78 Pt $5d^9 6s^1$	79 Au $5d^{10} 6s^1$	80 Hg $5d^{10} 6s^2$	81 Tl $6s^2 6p^1$	82 Pb $6s^2 6p^2$	83 Bi $6s^2 6p^3$	84 Po $6s^2 6p^4$	85 At $6s^2 6p^5$	86 Rn $6s^2 6p^6$	
7	87 Fr $7s^1$	88 Ra $7s^2$	89 †Ac $6d^1 7s^2$	104 Rf $6d^2 7s^2$	105 Db $6d^3 7s^2$	106 Sg $6d^4 7s^2$	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 (271.15)	111 (272.15)	112 (277)		114 (285)		116 (289)			

s-block elements
 p-block elements
 d-block elements
 f-block elements

Lanthanides

58 Ce $4f^2 6s^2$	59 Pr $4f^3 6s^2$	60 Nd $4f^4 6s^2$	61 Pm $4f^5 6s^2$	62 Sm $4f^6 6s^2$	63 Eu $4f^7 6s^2$	64 Gd $4f^7 5d^1 6s^2$	65 Tb $4f^9 6s^2$	66 Dy $4f^{10} 6s^2$	67 Ho $4f^{11} 6s^2$	68 Er $4f^{12} 6s^2$	69 Tm $4f^{13} 6s^2$	70 Yb $4f^{14} 6s^2$	71 Lu $4f^{14} 5d^1 6s^2$
90 Th $6d^2 7s^2$	91 Pa $5f^2 6d^1 7s^2$	92 U $5f^3 6d^1 7s^2$	93 Np $5f^4 6d^1 7s^2$	94 Pu $5f^6 7s^2$	95 Am $5f^7 7s^2$	96 Cm $5f^7 6d^1 7s^2$	97 Bk $5f^9 7s^2$	98 Cf $5f^{10} 7s^2$	99 Es $5f^{11} 7s^2$	100 Fm $5f^{12} 7s^2$	101 Md $5f^{13} 7s^2$	102 No $5f^{14} 7s^2$	103 Lr $5f^{14} 6d^1 7s^2$

Actinides

Le proprietà chimiche degli elementi dipendono dal numero di elettroni nel guscio esterno.

Sono questi elettroni ad essere coinvolti nelle reazioni chimiche.

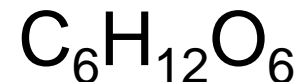
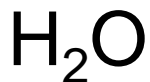
Tutti gli elementi di uno stesso gruppo hanno le stesse proprietà chimiche perché hanno lo stesso numero di elettroni nel guscio più esterno.

MOLECOLE

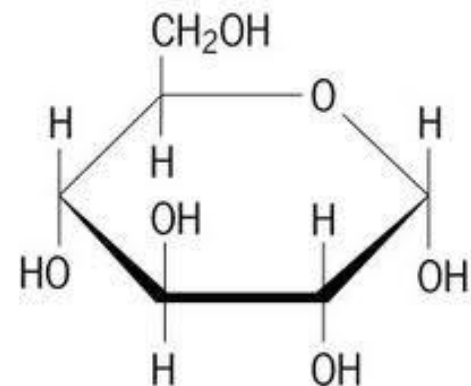
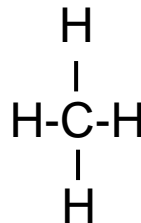
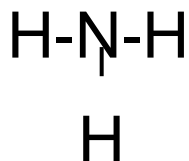
Formate dall'associazione di due o più atomi, tenuti insieme da legami covalenti, che consistono nella condivisione di elettroni. Le molecole di una sostanza sono tutte uguali fra loro.

Formule molecolari (brute)

- Una formula chimica indica quali e quanti atomi sono presenti in una molecola.
- I simboli degli elementi si scrivono uno di seguito all'altro; accanto ai simboli, al pedice, si scrive il numero di atomi di ogni tipo; 1 è sottinteso.



Formule strutturali



Il legame covalente e la regola dell'ottetto (di Lewis)

I gas nobili hanno massima stabilità e sono caratterizzati dal possedere 8 elettroni

Nello strato più esterno cioè configurazione s^2p^6

Lewis Periodic Table Showing Outer Shell (Valence) Electrons

	1	2	3	4	5	6	7	8
H•								•He•
Li•	•Be•	•B•	•C•	•N•	•O•	•F•	•Ne•	•Ne•
Na•	•Mg•	•Al•	•Si•	•P•	•S•	•Cl•	•Ar•	•Ar•
K•	•Ca•	•Ga•	•Ge•	•As•	•Se•	•Br•	•Kr•	•Kr•
Rb•	•Sr•	•In•	•Sn•	•Sb•	•Te•	•I•	•Xe•	•Xe•
Cs•	•Ba•							

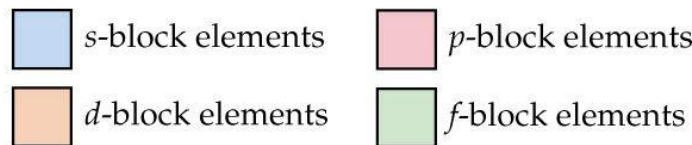
Struttura
di Lewis
(elettroni
di
valenza)

Regola dell'otteto: ogni atomo tende ad acquistare, perdere o mettere in compartecipazione elettroni fino a raggiungere una condizione di stabilità corrispondente ad una configurazione elettronica esterna costituita da otto elettroni, uguale a quella del gas nobile più vicino nella tavola periodica

La regola dell'otteto permette di prevedere la reattività chimica di un elemento sulla base della sua posizione nella tavola periodica.

Group number

	1												13	14	15	16	17	18
	1A	2											3A	4A	5A	6A	7A	8A
1	1 H 1s ¹	2 He 1s ²																
2	3 Li 2s ¹	4 Be 2s ²											5 B 2s ² 2p ¹	6 C 2s ² 2p ²	7 N 2s ² 2p ³	8 O 2s ² 2p ⁴	9 F 2s ² 2p ⁵	10 Ne 2s ² 2p ⁶
3	11 Na 3s ¹	12 Mg 3s ²	3 3B	4 4B	5 5B	6 6B	7 7B	8 8B			11 1B	12 2B	13 Al 3s ² 3p ¹	14 Si 3s ² 3p ²	15 P 3s ² 3p ³	16 S 3s ² 3p ⁴	17 Cl 3s ² 3p ⁵	18 Ar 3s ² 3p ⁶
4	19 K 4s ¹	20 Ca 4s ²	21 Sc 3d ¹ 4s ²	22 Ti 3d ² 4s ²	23 V 3d ³ 4s ²	24 Cr 3d ⁵ 4s ¹	25 Mn 3d ⁵ 4s ²	26 Fe 3d ⁶ 4s ²	27 Co 3d ⁷ 4s ²	28 Ni 3d ⁸ 4s ²	29 Cu 3d ¹⁰ 4s ¹	30 Zn 3d ¹⁰ 4s ²	31 Ga 4s ² 4p ¹	32 Ge 4s ² 4p ²	33 As 4s ² 4p ³	34 Se 4s ² 4p ⁴	35 Br 4s ² 4p ⁵	36 Kr 4s ² 4p ⁶
5	37 Rb 5s ¹	38 Sr 5s ²	39 Y 4d ¹ 5s ²	40 Zr 4d ² 5s ²	41 Nb 4d ⁴ 5s ¹	42 Mo 4d ⁵ 5s ¹	43 Tc 4d ⁵ 5s ²	44 Ru 4d ⁷ 5s ¹	45 Rh 4d ⁸ 5s ¹	46 Pd 4d ¹⁰	47 Ag 4d ¹⁰ 5s ¹	48 Cd 4d ¹⁰ 5s ²	49 In 5s ² 5p ¹	50 Sn 5s ² 5p ²	51 Sb 5s ² 5p ³	52 Te 5s ² 5p ⁴	53 I 5s ² 5p ⁵	54 Xe 5s ² 5p ⁶
6	55 Cs 6s ¹	56 Ba 6s ²	57 *La 5d ¹ 6s ²	72 Hf 5d ² 6s ²	73 Ta 5d ³ 6s ²	74 W 5d ⁴ 6s ²	75 Re 5d ⁵ 6s ²	76 Os 5d ⁶ 6s ²	77 Ir 5d ⁷ 6s ²	78 Pt 5d ⁹ 6s ¹	79 Au 5d ¹⁰ 6s ¹	80 Hg 5d ¹⁰ 6s ²	81 Tl 6s ² 6p ¹	82 Pb 6s ² 6p ²	83 Bi 6s ² 6p ³	84 Po 6s ² 6p ⁴	85 At 6s ² 6p ⁵	86 Rn 6s ² 6p ⁶
7	87 Fr 7s ¹	88 Ra 7s ²	89 †Ac 6d ¹ 7s ²	104 Rf 6d ² 7s ²	105 Db 6d ³ 7s ²	106 Sg 6d ⁴ 7s ²	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 (271.15)	111 (272.15)	112 (277)		114 (285)		116 (289)		



Lanthanides

58 Ce 4f ² 6s ²	59 Pr 4f ³ 6s ²	60 Nd 4f ⁴ 6s ²	61 Pm 4f ⁵ 6s ²	62 Sm 4f ⁶ 6s ²	63 Eu 4f ⁷ 6s ²	64 Gd 4f ⁷ 5d ¹ 6s ²	65 Tb 4f ⁹ 6s ²	66 Dy 4f ¹⁰ 6s ²	67 Ho 4f ¹¹ 6s ²	68 Er 4f ¹² 6s ²	69 Tm 4f ¹³ 6s ²	70 Yb 4f ¹⁴ 6s ²	71 Lu 4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ²
--	--	--	--	--	--	--	--	---	---	---	---	---	---

Actinides

90 Th 6d ² 7s ²	91 Pa 5f ² 6d ¹ 7s ²	92 U 5f ³ 6d ¹ 7s ²	93 Np 5f ⁴ 6d ¹ 7s ²	94 Pu 5f ⁶ 7s ²	95 Am 5f ⁷ 7s ²	96 Cm 5f ⁷ 6d ¹ 7s ²	97 Bk 5f ⁹ 7s ²	98 Cf 5f ¹⁰ 7s ²	99 Es 5f ¹¹ 7s ²	100 Fm 5f ¹² 7s ²	101 Md 5f ¹³ 7s ²	102 No 5f ¹⁴ 7s ²	103 Lr 5f ¹⁴ 6d ¹ 7s ²
--	--	---	--	--	--	--	--	---	---	--	--	--	--

Li $1s^2 2s^1$ per raggiungere la configurazione dell'He perde l'elettrone più esterno (in catione)

Be $1s^2 2s^2$ perde 2 elettroni (in catione bivalente)

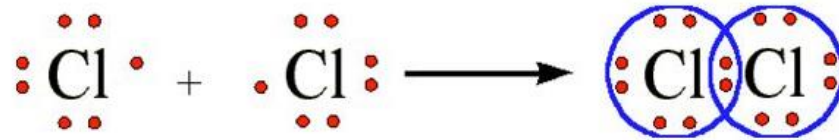
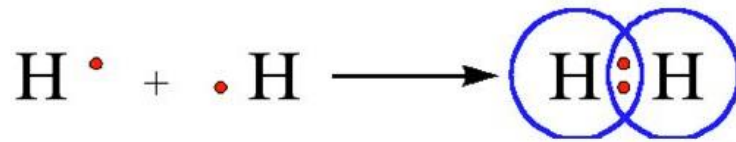
F $1s^2 2s^2 p^5$ ha un solo elettrone in meno rispetto al gas nobile Neon ($1s^2 2s^2 p^6$) tenderà o ad acquistare un elettrone oppure a dividerne il suo con un altro

Na $1s^2 2s^2 p^6 3s^1$ un elettrone in più rispetto gas nobile Neon forte tendenza a perdere due elettroni ; trasformandosi in catione

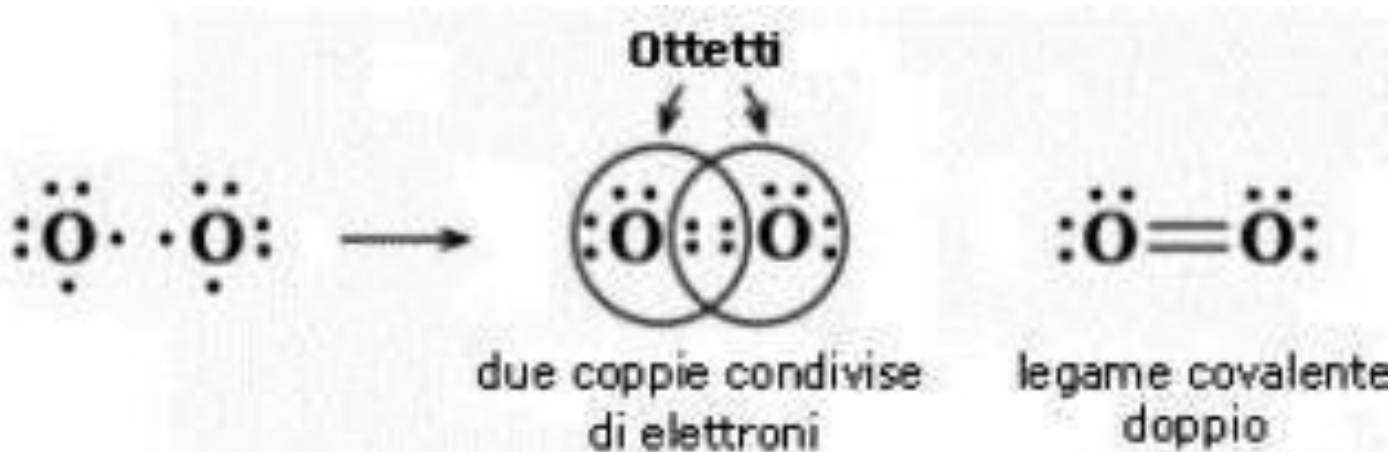
O $1s^2 2s^2 p^4$ ha due elettroni in meno rispetto al gas nobile Neon tenderà o ad acquistare due elettroni oppure a dividerne due.

Cl $1s^2 2s^2 p^6 3s^2 p^5$ ha un solo elettrone in meno rispetto al gas nobile Argon ($1s^2 2s^2 p^6 3s^2 p^6$) tenderà o ad acquistare un elettrone (ione positivo monovalente) oppure a dividerne il suo con un altro

C $1s^2 2s^2 p^2$ gli mancano 4 elettroni per raggiungere la configurazione del gas nobile che lo segue il neon quindi condivisione di quattro elettroni con altri atomi



Covalente puro
(apolare)

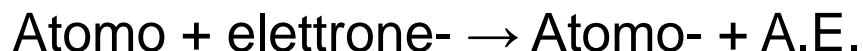


Legame covalente polare: si forma tra atomi diversi con **differente elettronegatività**



indica il potere di attrazione di un atomo nei confronti degli elettroni del legame con un altro atomo (scala di Pauling, definito una scala arbitraria assegnando il valore minimo (0,7) al francio e massimo (4) al fluoro). Dipende **dall'affinità elettronica e dall' **energia di ionizzazione****

L'affinità elettronica viene definita come l'energia, espressa in Kcal/mol (o KJ/mol), liberata da una mole di atomi neutri allo stato gassoso quando si trasforma in una mole di anioni monovalenti.



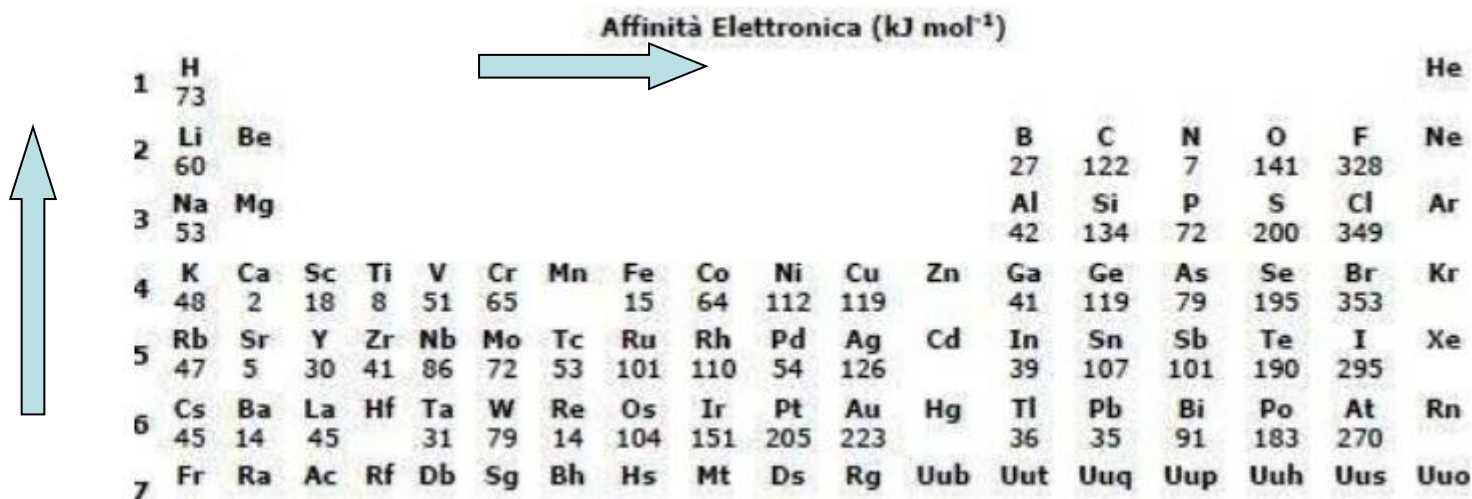
A.E. = affinità elettronica

Andamento dell'affinità elettronica nella tavola periodica

Associabile alle dimensioni dell'atomo: è tanto maggiore quanto più piccolo è il volume atomico. Infatti più piccolo è un atomo, tanto più vicino al nucleo si collocherà l'elettrone acquistato, liberando maggiori quantità di energia.

Pertanto: l'affinità elettronica aumenta dal basso verso l'alto in un gruppo e da sinistra a destra in un periodo.

Affinità Elettronica (kJ mol^{-1})



1	H 73																		He
2	Li 60	Be										B 73	C 122	N 7	O 141	F 328			Ne
3	Na 53	Mg										Al 42	Si 134	P 72	S 200	Cl 349			Ar
4	K 48	Ca 2	Sc 18	Ti 8	V 51	Cr 65	Mn	Fe 15	Co 64	Ni 112	Cu 119	Zn	Ga 41	Ge 119	As 79	Se 195	Br 353		Kr
5	Rb 47	Sr 5	Y 30	Zr 41	Nb 86	Mo 72	Tc 53	Ru 101	Rh 110	Pd 54	Ag 126	Cd	In 39	Sn 107	Sb 101	Te 190	I 295		Xe
6	Cs 45	Ba 14	La 45	Hf 31	Ta 79	W 14	Re 104	Os 151	Ir 205	Pt 223	Au 223	Hg	Tl 36	Pb 35	Bi 91	Po 183	At 270		Rn
7	Fr	Ra	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Uub	Uut	Uuq	Uup	Uuh	Uus		Uuo

Energia di ionizzazione

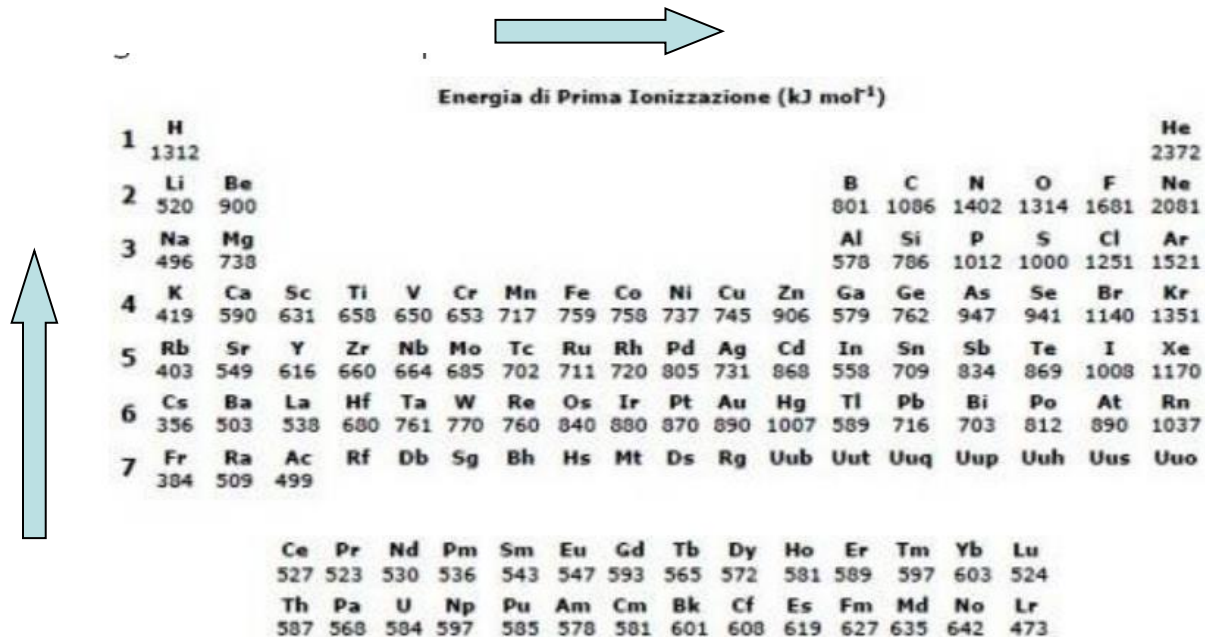
Energia, espressa in Kcal/mol (o KJ/mol), necessaria ad una mole di atomi allo stato gassoso per trasformarla in una mole di cationi monovalenti.

L'atomo che perde l'elettrone, mantiene inalterato il numero di protoni del nucleo e assume una carica positiva. Si forma uno ione positivo, o catione.



Andamento dell'energia di ionizzazione nella tavola periodica

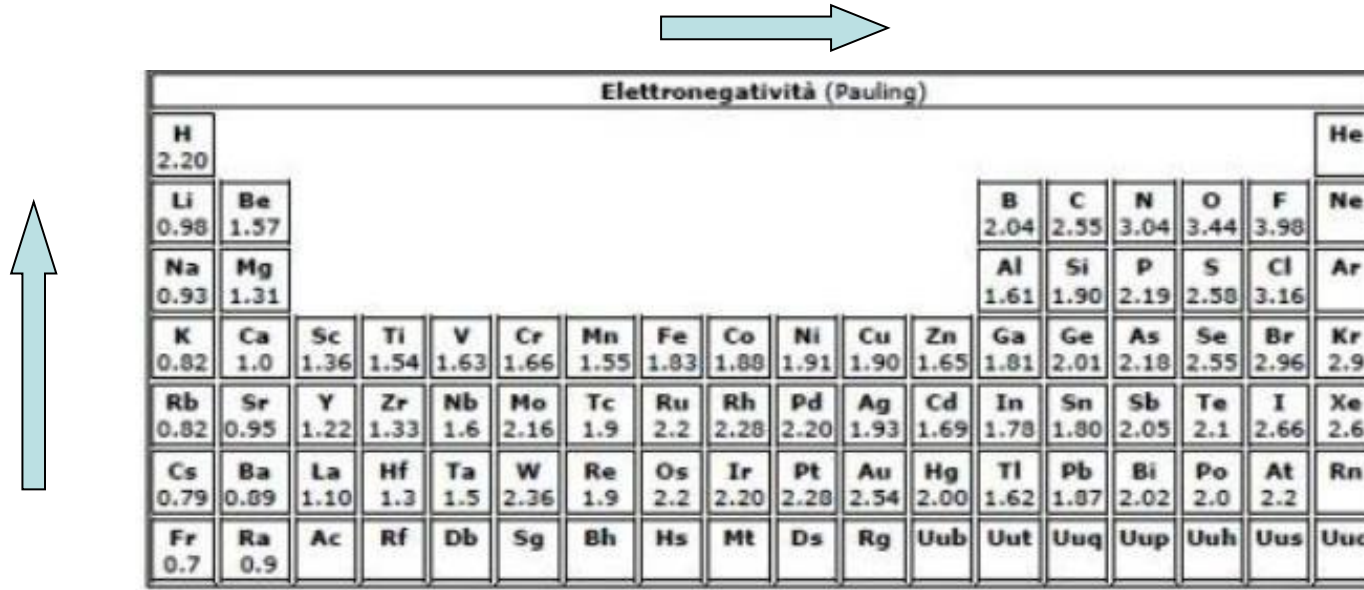
l'energia di ionizzazione aumenta dal basso verso l'alto in un gruppo e da sinistra a destra in un periodo.



Energia di Prima Ionizzazione (kJ mol⁻¹)

1	H 1312																				He 2372
2	Li 520	Be 900										B 801	C 1086	N 1402	O 1314	F 1681	Ne 2081				
3	Na 496	Mg 738										Al 578	Si 786	P 1012	S 1000	Cl 1251	Ar 1521				
4	K 419	Ca 590	Sc 631	Ti 658	V 650	Cr 653	Mn 717	Fe 759	Co 758	Ni 737	Cu 745	Zn 906	Ga 579	Ge 762	As 947	Se 941	Br 1140	Kr 1351			
5	Rb 403	Sr 549	Y 616	Zr 660	Nb 664	Mo 685	Tc 702	Ru 711	Rh 720	Pd 805	Ag 731	Cd 868	In 558	Sn 709	Sb 834	Te 869	I 1008	Xe 1170			
6	Cs 356	Ba 503	La 538	Hf 680	Ta 761	W 770	Re 760	Os 840	Ir 880	Pt 870	Au 890	Hg 1007	Tl 589	Pb 716	Bi 703	Po 812	At 890	Rn 1037			
7	Fr 384	Ra 509	Ac 499	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Uub	Uut	Uuq	Uup	Uuh	Uus	Uuo			
				Ce 527	Pr 523	Nd 530	Pm 536	Sm 543	Eu 547	Gd 593	Tb 565	Dy 572	Ho 581	Er 589	Tm 597	Yb 603	Lu 524				
				Th 587	Pa 568	U 584	Np 597	Pu 585	Am 578	Cm 581	Bk 601	Cf 608	Es 619	Fm 627	Md 635	No 642	Lr 473				

L'elettronegatività **aumenta dal basso verso l'alto** nei gruppi e **da sinistra a destra** in un periodo. Per questo motivo gli elementi più elettronegativi si trovano a destra in alto e quelli meno elettronegativi in basso a sinistra



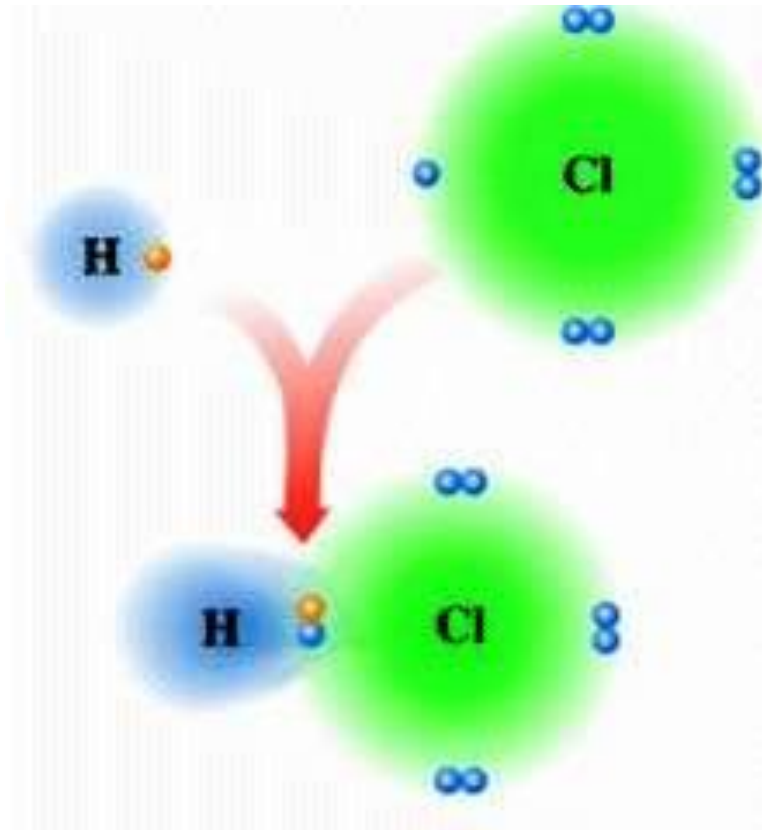
Elettronegatività (Pauling)

H 2.20																	He																												
Li 0.98	Be 1.57											B 2.04	C 2.55	N 3.04	O 3.44	F 3.98	Ne																												
Na 0.93	Mg 1.31											Al 1.61	Si 1.90	P 2.19	S 2.58	Cl 3.16	Ar																												
K 0.82	Ca 1.0	Sc 1.36	Ti 1.54	V 1.63	Cr 1.66	Mn 1.55	Fe 1.83	Co 1.88	Ni 1.91	Cu 1.90	Zn 1.65	Ga 1.81	Ge 2.01	As 2.18	Se 2.55	Br 2.96	Kr 2.9																												
Rb 0.82	Sr 0.95	Y 1.22	Zr 1.33	Nb 1.6	Mo 2.16	Tc 1.9	Ru 2.2	Rh 2.28	Pd 2.20	Ag 1.93	Cd 1.69	In 1.78	Sn 1.80	Sb 2.05	Te 2.1	I 2.66	Xe 2.6																												
Cs 0.79	Ba 0.89	La 1.10	Hf 1.3	Ta 1.5	W 2.36	Re 1.9	Os 2.2	Ir 2.20	Pt 2.28	Au 2.54	Hg 2.00	Tl 1.62	Pb 1.87	Bi 2.02	Po 2.0	At 2.2	Rn																												
Fr 0.7	Ra 0.9	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Uub	Uut	Uuq	Uup	Uuh	Uus	Uuo																												
<table border="1" style="width: 100%; text-align: center;"> <tbody> <tr> <td>Ce 1.12</td> <td>Pr 1.13</td> <td>Nd 1.14</td> <td>Pm 1.14</td> <td>Sm 1.17</td> <td>Eu 1.2</td> <td>Gd 1.29</td> <td>Tb 1.2</td> <td>Dy 1.22</td> <td>Ho 1.23</td> <td>Er 1.24</td> <td>Tm 1.25</td> <td>Yb 1.1</td> <td>Lu 1.27</td> </tr> <tr> <td>Th 1.1</td> <td>Pa 1.5</td> <td>U 1.38</td> <td>Np 1.36</td> <td>Pu 1.28</td> <td>Am 1.3</td> <td>Cm 1.3</td> <td>Bk 1.3</td> <td>Cf 1.3</td> <td>Es 1.3</td> <td>Fm 1.3</td> <td>Md 1.3</td> <td>No 1.3</td> <td>Lr</td> </tr> </tbody> </table>																		Ce 1.12	Pr 1.13	Nd 1.14	Pm 1.14	Sm 1.17	Eu 1.2	Gd 1.29	Tb 1.2	Dy 1.22	Ho 1.23	Er 1.24	Tm 1.25	Yb 1.1	Lu 1.27	Th 1.1	Pa 1.5	U 1.38	Np 1.36	Pu 1.28	Am 1.3	Cm 1.3	Bk 1.3	Cf 1.3	Es 1.3	Fm 1.3	Md 1.3	No 1.3	Lr
Ce 1.12	Pr 1.13	Nd 1.14	Pm 1.14	Sm 1.17	Eu 1.2	Gd 1.29	Tb 1.2	Dy 1.22	Ho 1.23	Er 1.24	Tm 1.25	Yb 1.1	Lu 1.27																																
Th 1.1	Pa 1.5	U 1.38	Np 1.36	Pu 1.28	Am 1.3	Cm 1.3	Bk 1.3	Cf 1.3	Es 1.3	Fm 1.3	Md 1.3	No 1.3	Lr																																

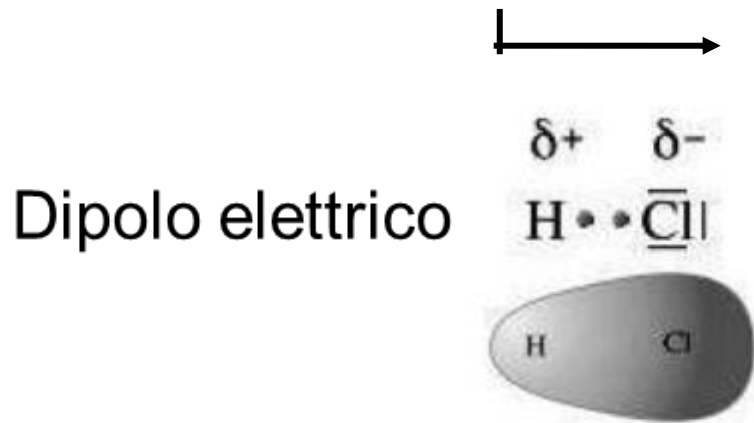
Quanto maggiore è la differenza di elettronegatività fra i due atomi che formano il legame, tanto più elevata è la polarità del legame. Quando la **differenza di elettronegatività fra i due elementi che intendono legarsi è superiore a 1.9**, avviene un trasferimento di elettroni dall'atomo meno elettronegativo all'atomo più elettronegativo. Si realizza in questo caso un legame ionico.

Legame covalente polare

Quando il legame covalente si forma tra atomi che presentano un diverso valore di elettronegatività, la nube elettronica degli elettroni che costituiscono il legame covalente è concentrata sull'atomo più elettronegativo. Si parla in questo caso di **legame covalente polare**.



La coppia di elettroni che costituisce il legame covalente risulta spostata verso l'atomo più elettronegativo (in questo caso il Cl). Quest'ultimo acquista quindi una carica parzialmente negativa (δ^-), mentre l'altro atomo (nel nostro caso H) assume una carica parzialmente positiva (δ^+). Si viene a creare pertanto un dipolo (due poli) ed il legame corrispondente viene chiamato **legame covalente polare**.



Momento di dipolo molecolare

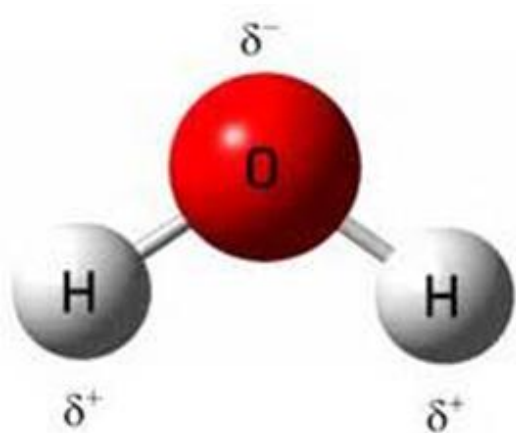
NB: la molecola è complessivamente neutra, ma presenta una separazione di carica internamente

il momento dipolare di un simile dipolo viene definito dal prodotto della carica elettrica δ positiva o negativa per la distanza r dei centri delle due cariche elettriche e cioè:

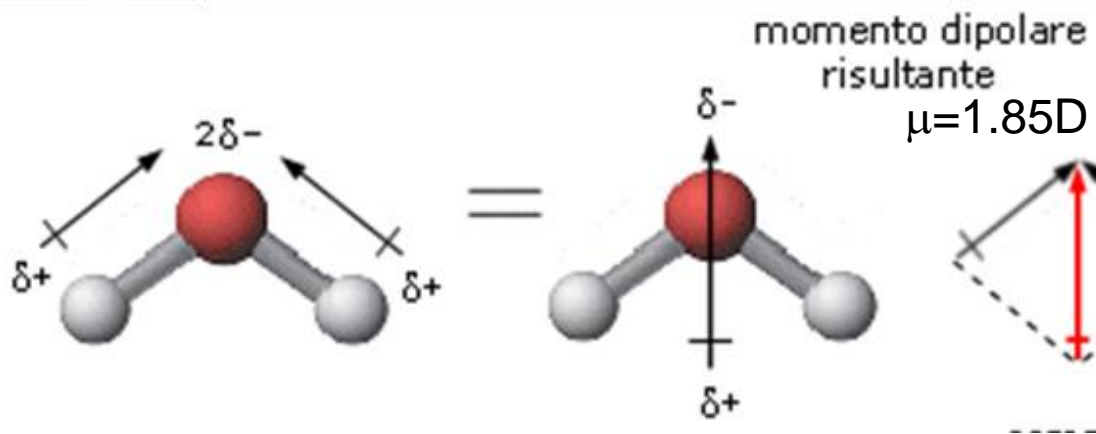
momento dipolare o dipolo elettrico = $\mu = \delta \times r$ (debye, D; SI, Coulomb * metro)

momento di dipolo, è una grandezza vettoriale con verso diretto verso il polo negativo

è una **grandezza vettoriale additiva** - il momento di dipolo di una molecola intera è la somma vettoriale dei singoli momenti dipolari



Dipolo dell'acqua

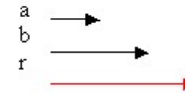


Il momento dipolare totale è uguale alla somma vettoriale dei momenti dipolari dei singoli legami

Somma di vettori

1.

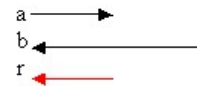
◆ *Stessa direzione e verso*



Il vettore somma avrà la stessa direzione e lo stesso verso dei primi due e per modulo la somma dei due moduli.

2.

◆ *Stessa direzione, ma verso opposto*

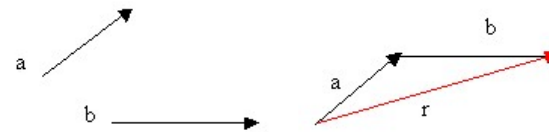


Il vettore somma avrà la stessa direzione dei due vettori, come verso quello con intensità maggiore e come modulo la differenza dei moduli.

3.

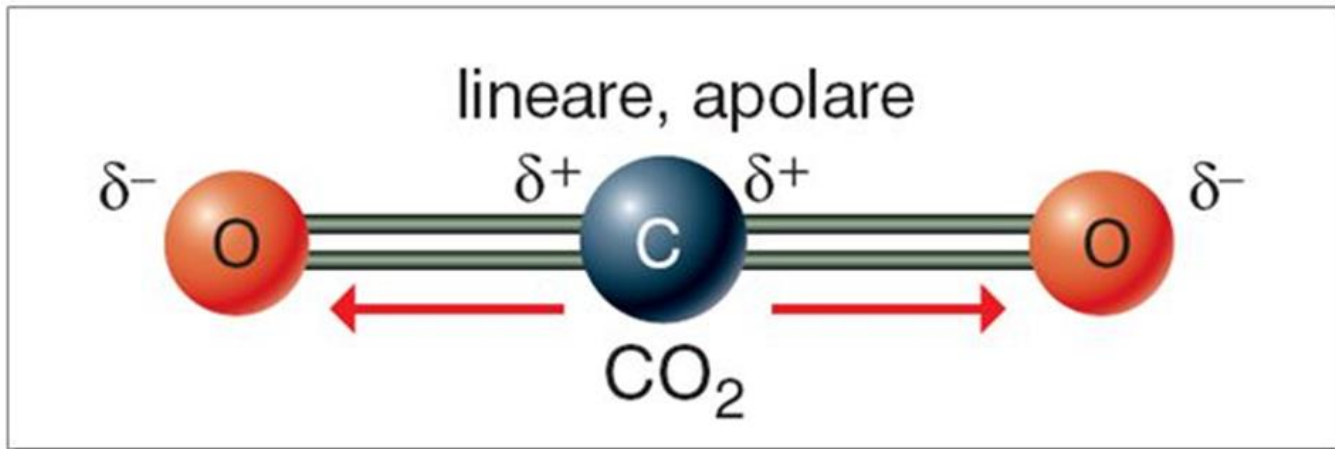
◆ *Direzione diversa*

3. Regola del triangolo:



Si fa coincidere il primo estremo di b con il secondo di a . Il terzo lato che serve a completare il triangolo sarà il vettore somma.

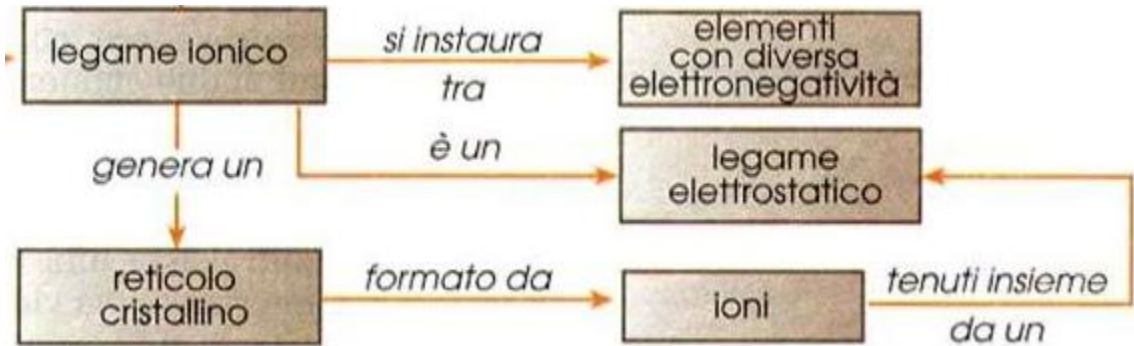
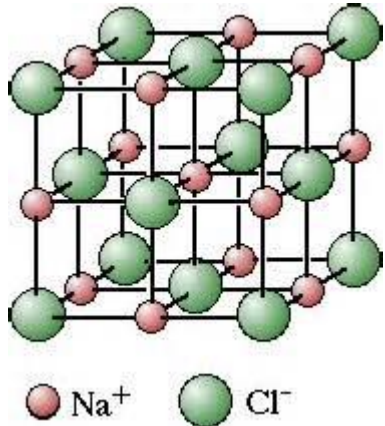
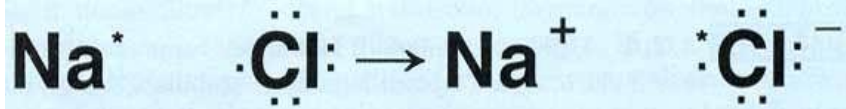
La polarità di una molecola dipende sia dalla presenza di legami covalenti sia dalla geometria



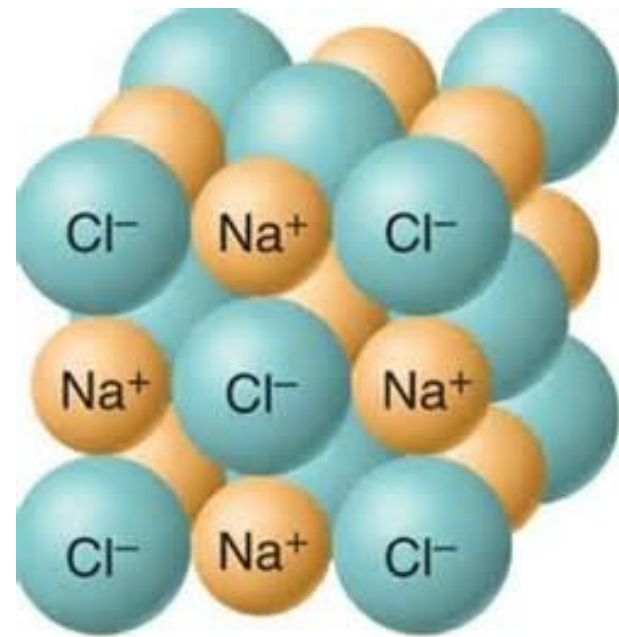
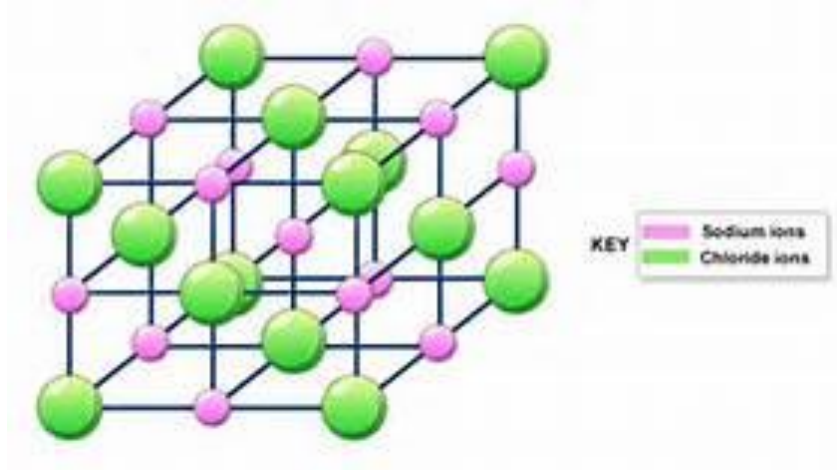
Quanto maggiore è la differenza di elettronegatività fra i due atomi che formano il legame, tanto più elevata è la polarità del legame. Quando la differenza di elettronegatività fra i due elementi che intendono legarsi è superiore a 1.9, avviene un trasferimento di elettroni dall'atomo meno elettronegativo all'atomo più elettronegativo. Si realizza in questo caso un **legame ionico**.

Legame ionico: forza di attrazione elettrostatica che si stabilisce tra due ioni di carica opposta.

- Il legame ionico si forma tra atomi o gruppi di atomi tra i quali sia avvenuto uno scambio di elettroni: l'atomo o il gruppo atomico che cede elettroni si trasforma in ione positivo (catione), l'atomo o il gruppo atomico che acquista elettroni si trasforma in ione negativo (anione).
- Questo legame comporta una forte interazione attrattiva elettrostatica e si definisce **ionico** perché l'attrazione riguarda ioni di segno opposto, che si formano a partire da atomi neutri di elementi diversi con elettronegatività differente



Poichè un campione massivo di materia è elettricamente neutro, i composti contenenti ioni, contengono sempre sia cationi che anioni, in modo da neutralizzare la carica complessiva



NaCl crystal

Legami deboli o Forze intermolecolari (di van der Waals)

- I legami deboli includono le interazioni tra molecole o molecole-ioni
- legami intermolecolari hanno una forza nettamente inferiore rispetto a quella dei legami interatomici; scisse per innalzamento della temperatura (0.05 e 40 kJ/mol)

• interazioni dipolo/dipolo:

tra le estremità opposte delle molecole polari (forze di orientamento o di Keesom)

• interazioni dipolo/dipolo

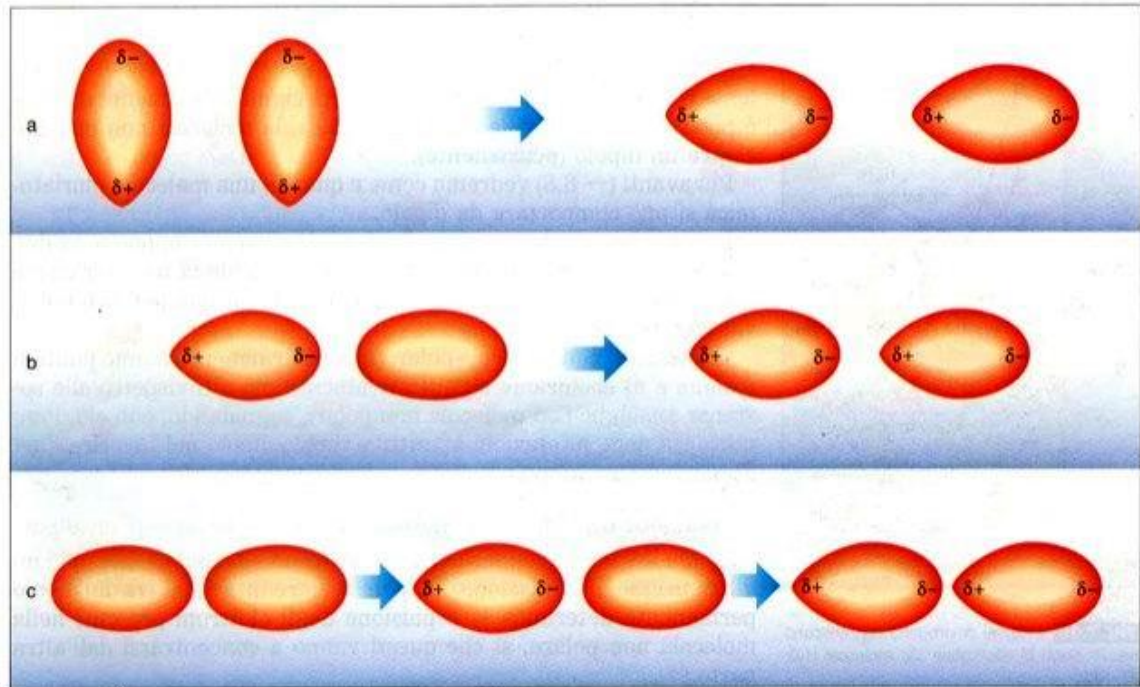
indotto: tra molecole con dipolo permanente che inducono la formazione di dipoli. (forze di Debye)

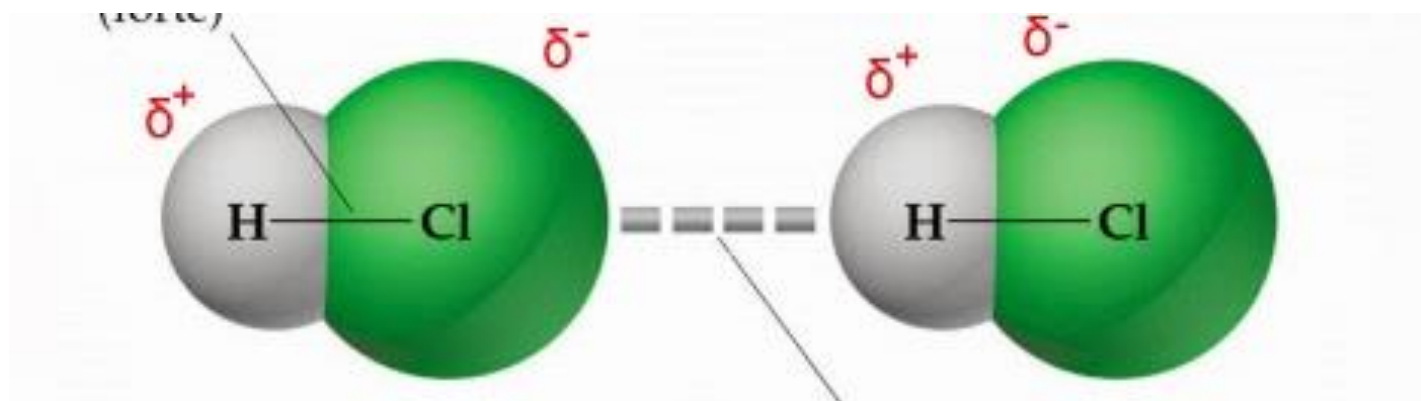
• Forze di London o dipolo

istantaneo: interazioni tra molecole non polari, dovute a dipoli istantanei

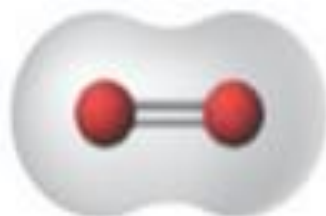
a) Interazioni dipolo-dipolo. Le due molecole si orientano in maniera tale che le polarità opposte siano vicine.

b) Un dipolo induce la polarizzazione in una molecola non polare.
c) Una molecola non polare diventa un dipolo istantaneo.



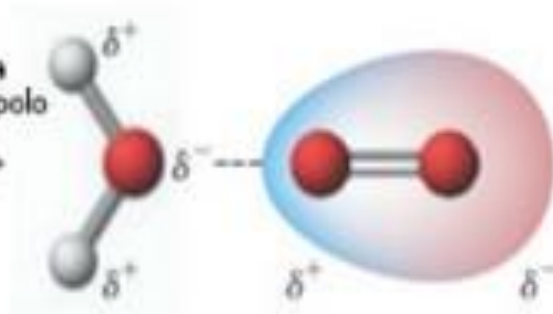


H₂O



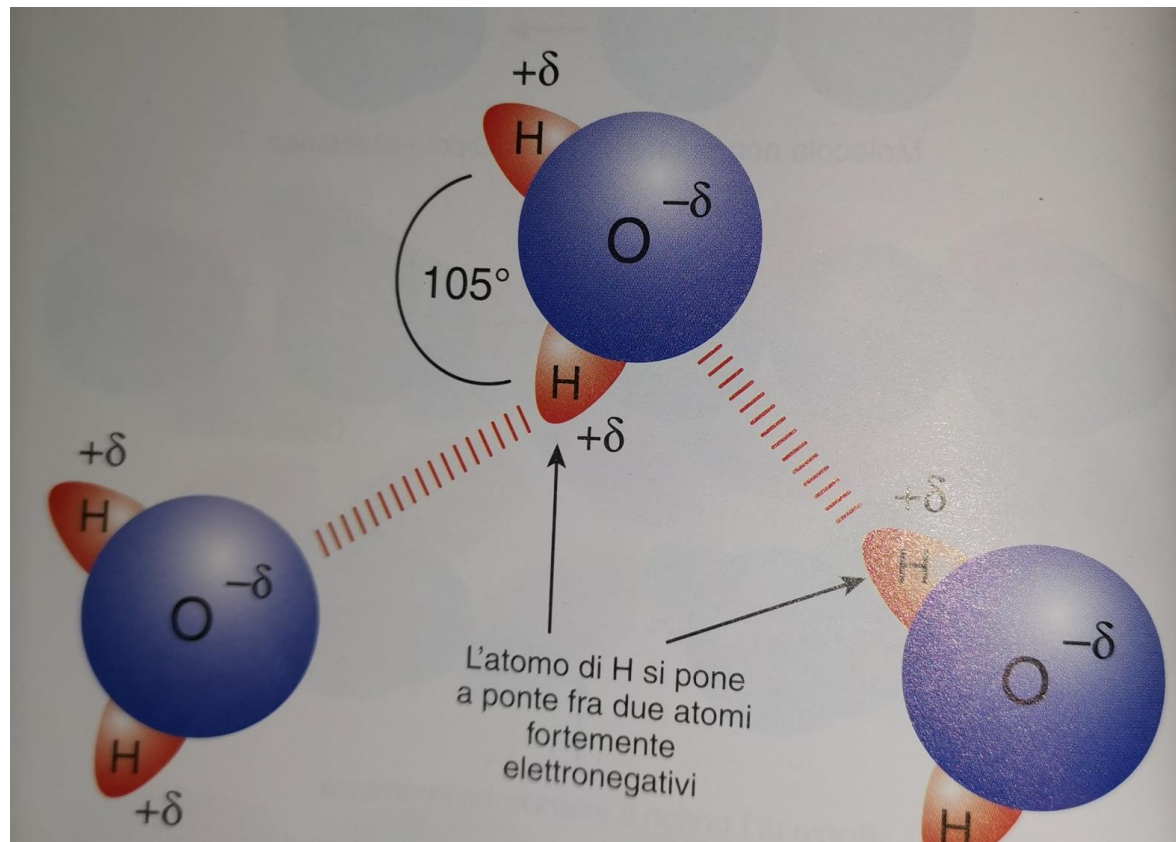
O₂

Il dipolo dell'acqua
distorce la nuvola elettronica
di O₂, trasformandola in dipolo

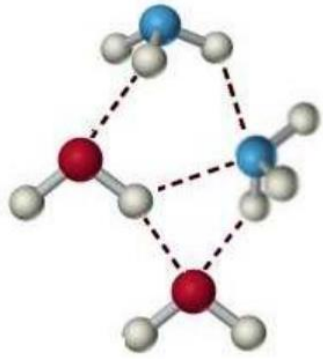


Legame idrogeno

Il **legame a idrogeno** o **ponte a idrogeno** è un caso particolare di forza intermolecolare in cui è implicato un **atomo di idrogeno** coinvolto in un legame covalente con elementi **molto elettronegativi** (come fluoro (F), ossigeno (O), azoto (N)), i quali attraggono a sé gli elettroni di valenza, acquisendo una parziale carica negativa (δ^-) **lasciando** l'idrogeno con una parziale carica positiva (δ^+)



Il legame a idrogeno si forma quando **la parziale carica positiva dell'idrogeno viene in contatto con un doppietto elettronico di un elemento fortemente elettronegativo** (fluoro, ossigeno o azoto), il quale lega l'H (che viene definito *accettore*, invece l'elemento dove è legato l'H viene definito *donatore*)

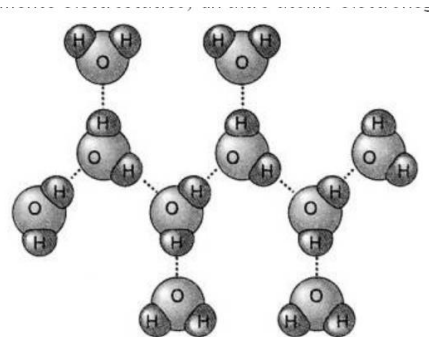


Legami idrogeno tra ammoniaca e acqua

Proprietà fisiche delle sostanze che possono formare legami idrogeno

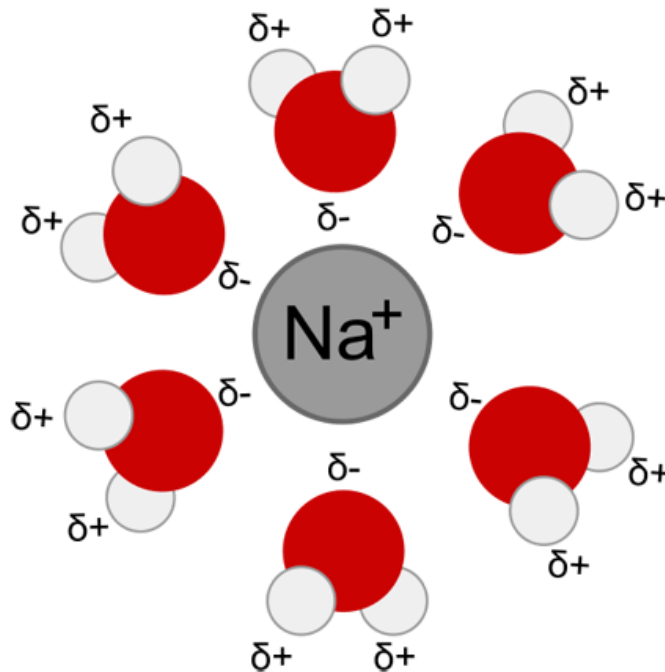
Mantiene le molecole interessate più distanti fra loro rispetto agli altri tipi di legami-densità.

Allo stato solido una molecola d'acqua è legata con legame idrogeno ad altre quattro molecole, allo stato liquido questa struttura viene demolita e le molecole non sono più costrette in una struttura espansa come quella del solido, è per questo che il ghiaccio è meno denso dell'acqua, la temperatura infatti induce la rottura di alcuni legami idrogeno presenti nel ghiaccio e ciò permette alle molecole di compattarsi

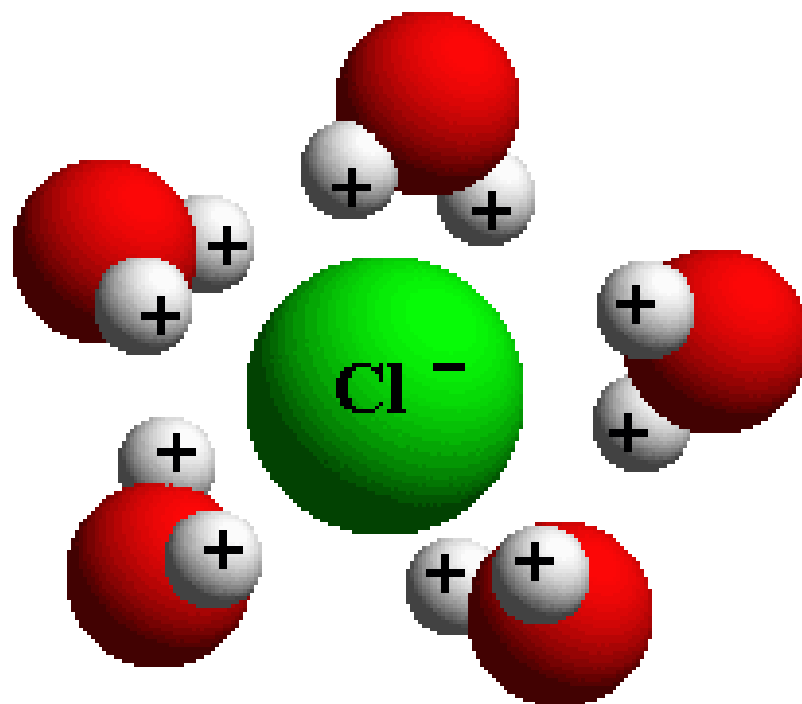


Interazioni ione-dipolo

Tra le cariche unitarie di uno ione e la frazione di carica di segno opposto di un dipolo (tra 5 e 60 kJ/mol)



Solvatazione o idratazione dello ione



Transizioni di fase

Una sostanza può esistere in tre stati fisici:

solido liquido gassoso

Il processo in cui una sostanza passa da uno stato fisico ad un altro è noto come **transizione di fase** o **cambiamento di stato**

Vi sono sei possibili tipi di transizione di fase:

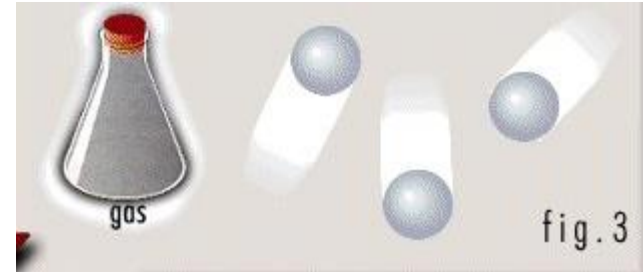
- solido → liquido fusione
- solido → gas sublimazione
- liquido → solido congelamento o solidificazione
- liquido → gas evaporazione
- gas → liquido condensazione o liquefazione
- gas → solido condensazione o deposizione (brinamento)

Scrittura in formule:

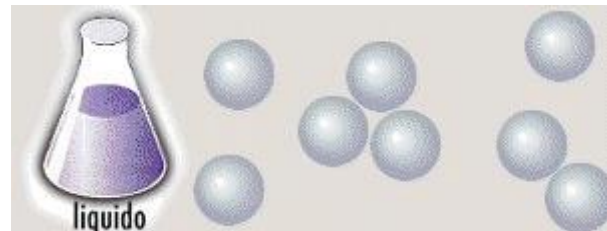
- $\text{H}_2\text{O (s)} \rightarrow \text{H}_2\text{O (l)}$ fusione
- $\text{H}_2\text{O (l)} \rightarrow \text{H}_2\text{O (g)}$ evaporazione
- $\text{H}_2\text{O (s)} \rightarrow \text{H}_2\text{O (g)}$ sublimazione

Stato gassoso: movimento disordinato delle molecole con elevata energia cinetica

- Non hanno forma
- Possono espandersi
- Possono essere compressi
- Sono completamente miscibili



Stato liquido: stato intermedio. Le molecole sono più vicine, meno libere di muoversi, ma ancora disordinate



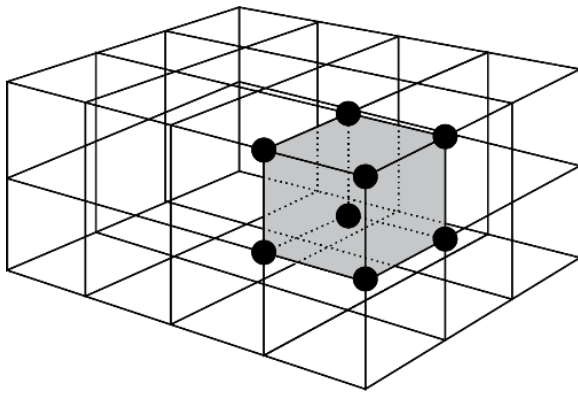
Stato solido: energia cinetica non prevale sulle forze di interazione intermolecolare. Non libertà di movimento ma solo possibilità di oscillazioni intorno ad una posizione di equilibrio (moti vibrazionali). Molecole occupano **posizioni stabili e, in molti solidi, regolari.**



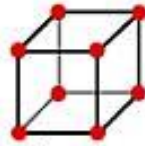
Molti solidi hanno una struttura interna ordinata (**STRUTTURA CRISTALLINA**) Esistono anche solidi che non hanno una struttura cristallina: sono detti solidi- **amorfi**

- ionici
- molecolari
- covalenti
- covalenti metallici

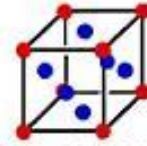
Particelle (atomi, molecole o ioni) si presentano in una distribuzione regolare e periodica che può essere descritta con un **modello geometrico regolare a reticolo** formato da un **insieme di punti detti nodi** che sono le stesse particelle del solido



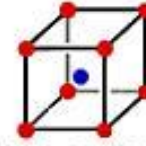
Unità strutturale ripetitiva nelle 3 dimensioni : cella elementare



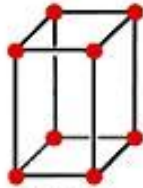
Simple cubic



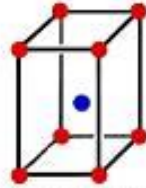
Face-centered cubic



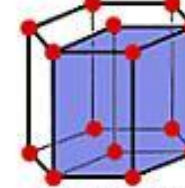
Body-centered cubic



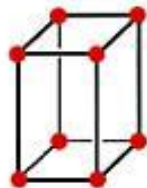
Simple tetragonal



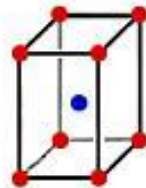
Body-centered tetragonal



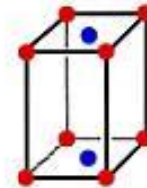
Hexagonal



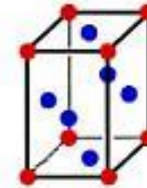
Simple orthorhombic



Body-centered orthorhombic



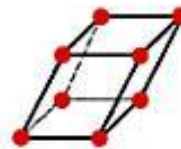
Base-centered orthorhombic



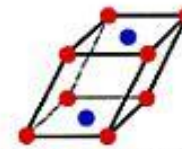
Face-centered orthorhombic



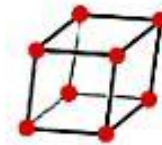
Rhombohedral



Simple Monoclinic



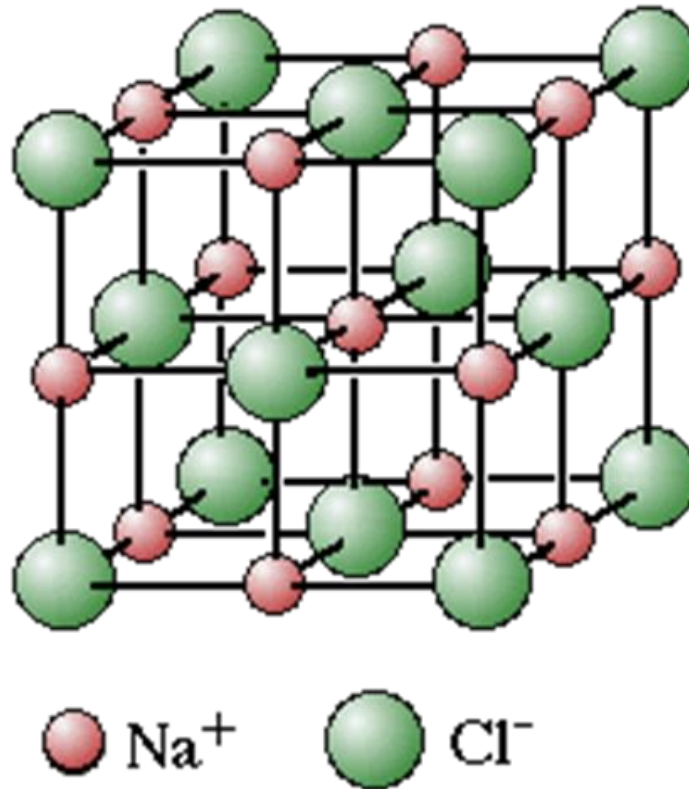
Base-centered monoclinic



Triclinic

IONICI

L'edificio cristallino è costituito da ioni mono- o poliatomici trattenuti tra loro da intense interazioni elettrostatiche di tipo coulombiano



Duri e fragili, si sfaldano se colpiti lungo un piano
Punti di fusione elevati
Solubili in acqua (solventi polari)

Solidi molecolari

Sono costituiti da singole molecole mono- o poliatomiche (I_2 , H_2 , O_2 , CO_2 ,e gran parte dei composti organici) tenute assieme nel reticolo cristallino dalle forze di van der Waals.

Le energie intermolecolari di natura attrattiva nei cristalli molecolari sono comprese fra 10-70 kJ/mol, energie molto inferiori a quella dei legami chimici (200-1000 kJ/mol)

I cristalli molecolari sono **molto teneri**, hanno **basse temperature di fusione** (< 400 °C o decompongono prima di fondere) e sono **molto volatili**

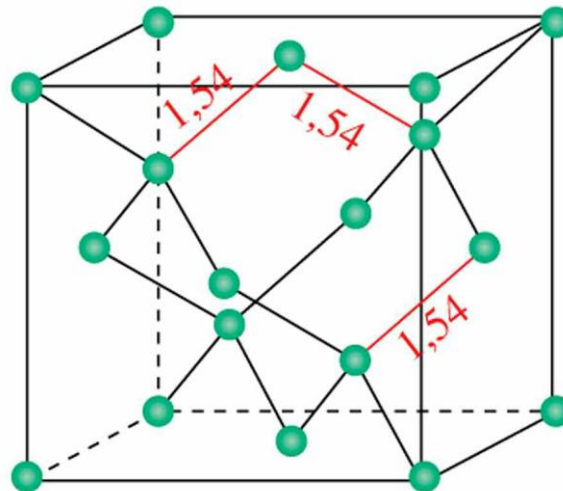
Solidi Covalenti

Atomi nel cristallo sono tutti direttamente legati tramite legami di natura covalente, di modo che nel cristallo non sono individuabili singole molecole (il cristallo può essere visto come un'unica macromolecola)

L'energia dei legami nei cristalli covalenti è molto elevata, simile a quella dei legami covalenti.

Diamante, duro e alto fondente ($4100\text{ }^{\circ}\text{C}$)

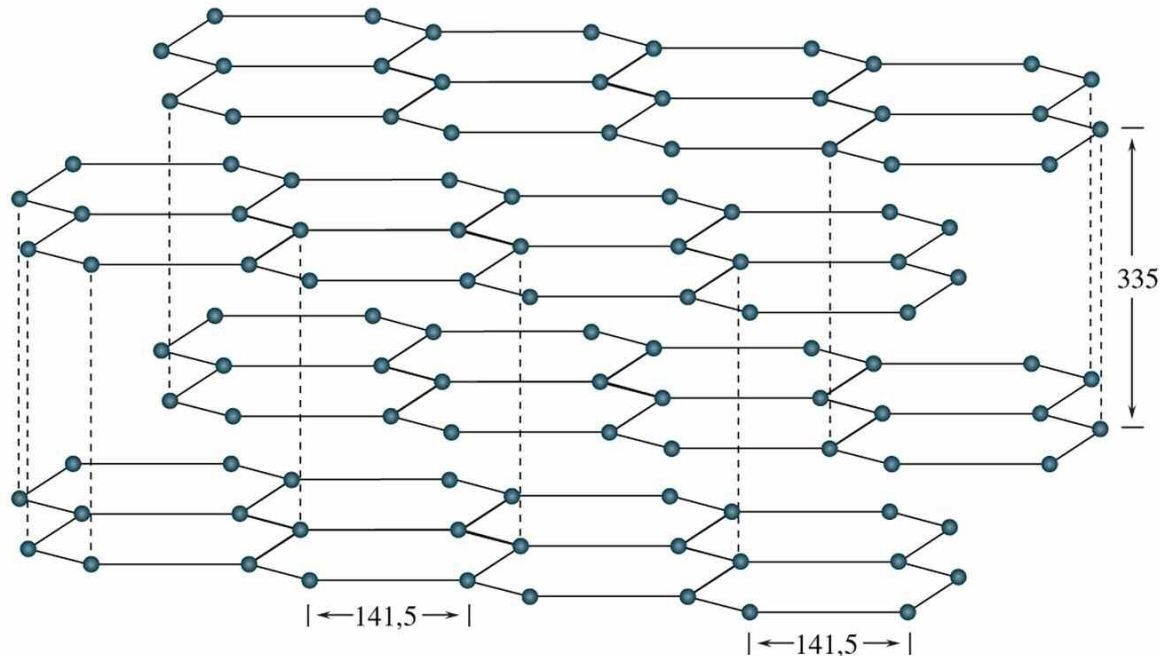
Ogni atomo di C lega covalentemente ai 4 atomi di C posti ai vertici di un tetraedro al cui centro c'è l'atomo in questione



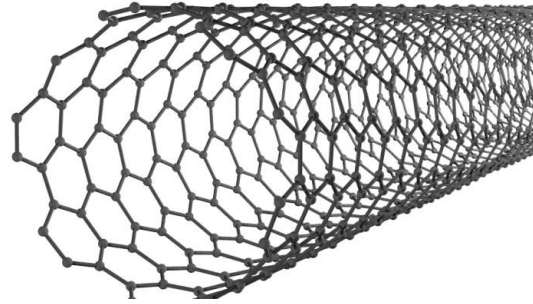
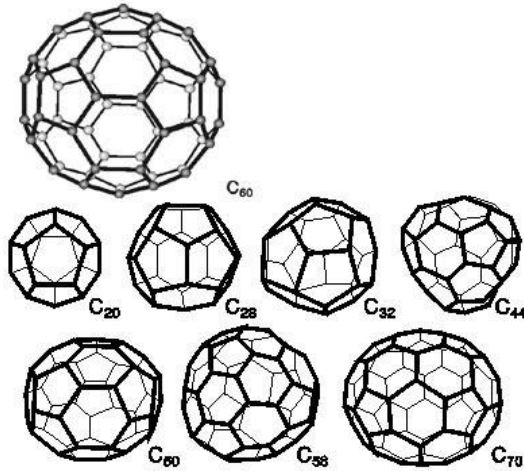
Struttura della grafite

Costituiti da strati di atomi legati tra loro covalentemente (come nei cristalli covalenti) ma i cui singoli strati sono trattenuti tra loro solo dalle forze di *van der Waals* (come tra le molecole nei cristalli molecolari)

Strutture planari costituite da anelli esagonali condensati

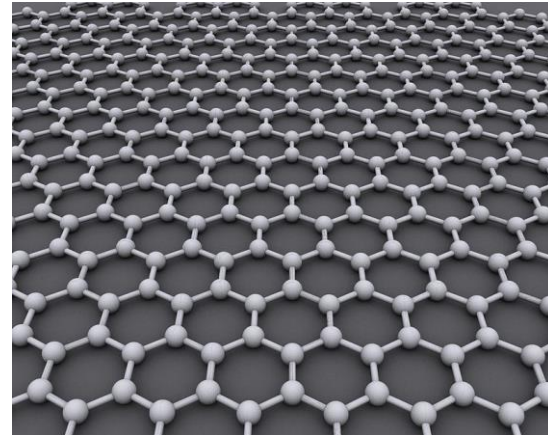


Fullerene



Grafene

Strato monoatomico di atomi di carbonio (avente cioè uno spessore equivalente alle dimensioni di un solo atomo). Ha la resistenza meccanica del diamante e la flessibilità della plastica



Solidi Metallici

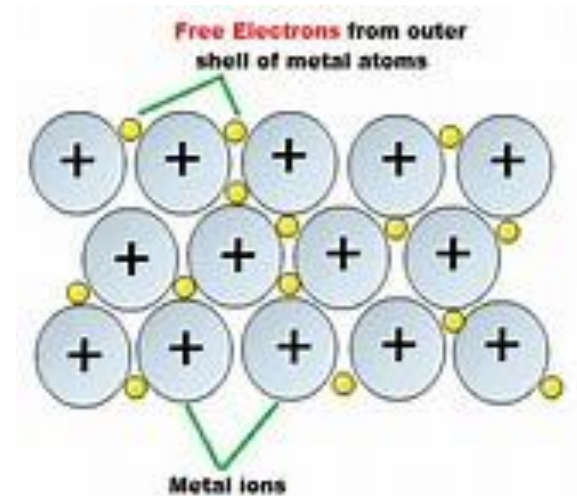
Tranne Hg, tutti i metalli solidi a T ambiente

Reticolo compatto di cationi (+) del metallo

Elettroni di valenza delocalizzati (legame metallico)
poco attratti dai cationi,

Possiamo quindi immaginare un cristallo metallico come costituito da un reticolo di ioni positivi immersi in un mare di elettroni che ne costituiscono l'elemento legante.

Questo modello spiega alcune proprietà caratteristiche dei metalli: sono buoni conduttori infatti gli elettroni sono liberi di muoversi all'interno del reticolo cristallino; sono **duttili**, cioè possono essere trasformati in fili sottili e sono **malleabili** (cioè possono essere ridotti in lamine) infatti gli elettroni mobili permettono agli ioni positivi del metallo di "scivolare" gli uni sugli altri, senza compromettere la compattezza della struttura.



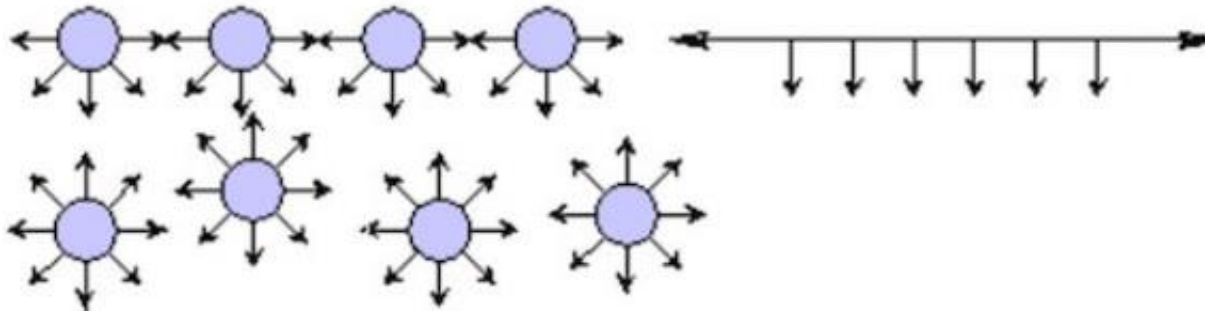
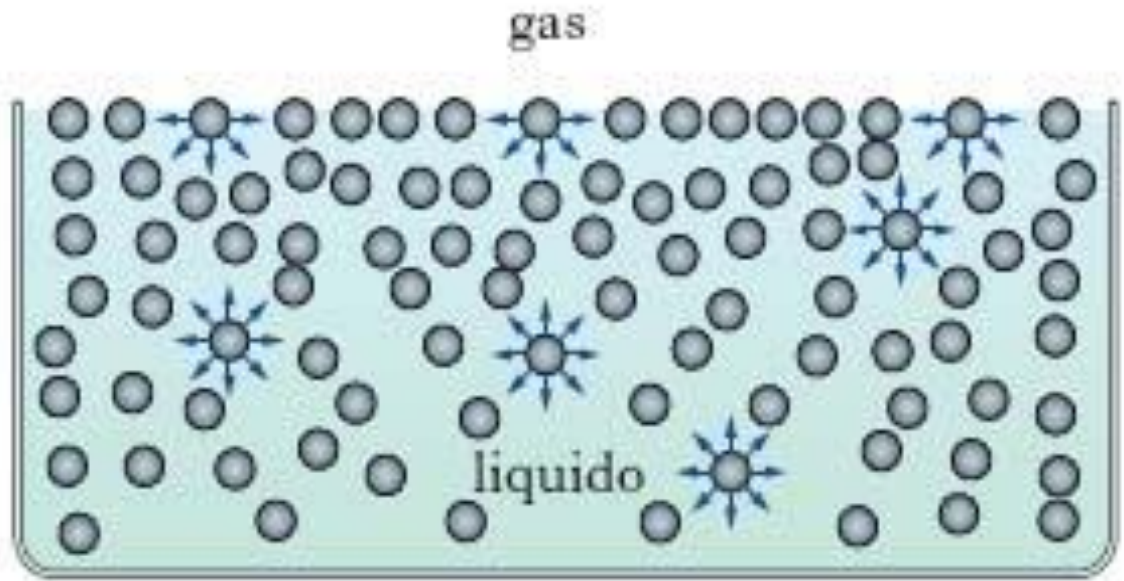


Liquidi

Tensione superficiale

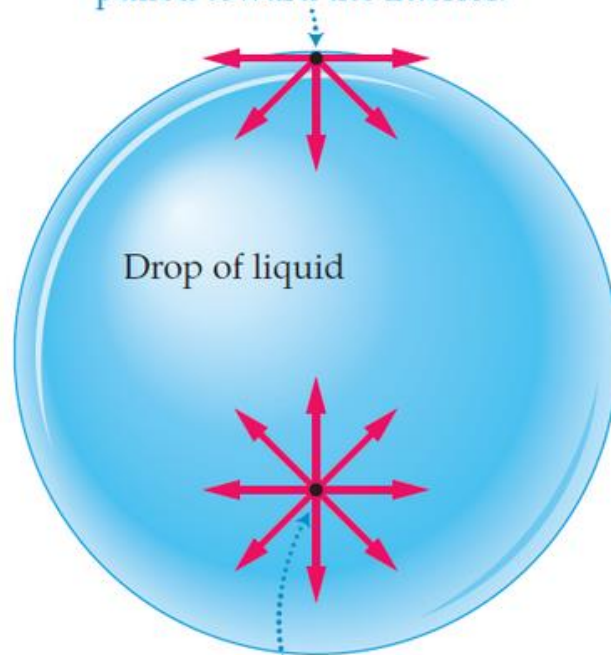


Superficie di separazione





A molecule on the surface is pulled toward the interior.



An interior molecule is pulled by its neighbors equally in all directions.

Definizione di tensione superficiale da un punto di vista quantitativo

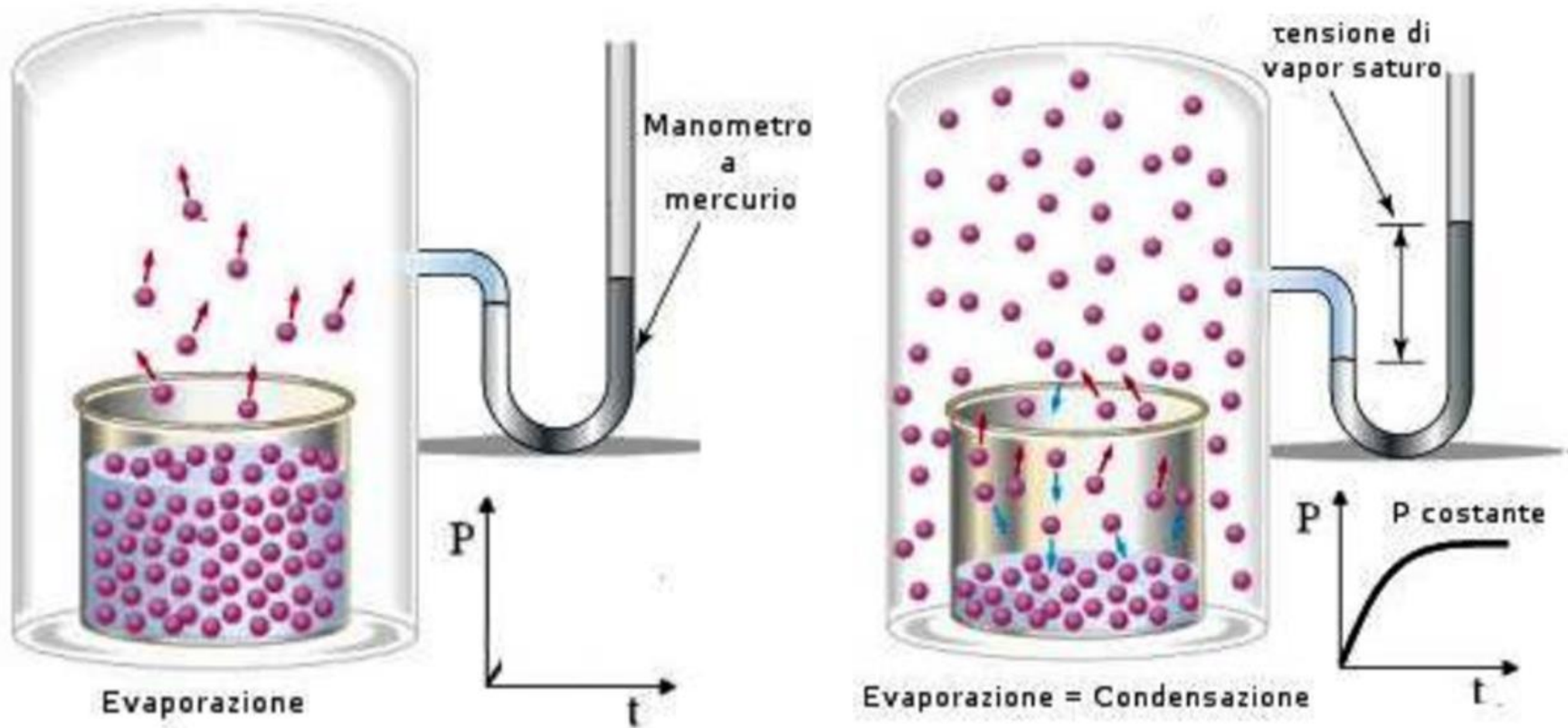
Immaginiamo di effettuare idealmente un taglio della lunghezza di 1 cm nello strato superficiale di un liquido: viene indicata come tensione superficiale del liquido la **forza**, tangente alla superficie e perpendicolare al taglio, che tiene unite le due labbra di questo.

La tensione superficiale viene espressa in N/m e indicata con la lettera greca γ (gamma).

Nella tabella seguente sono riportati i valori della tensione superficiale di alcuni liquidi a contatto con l'aria calcolati alla **temperatura** di 20° C.

Liquido	Tensione superficiale (N/m)
Acqua	0,073
Mercurio	0,559
Benzene	0,029
Olio di oliva	0,0319

La tensione di vapore



Temperatura, massa molecolare, forze intermolecolari

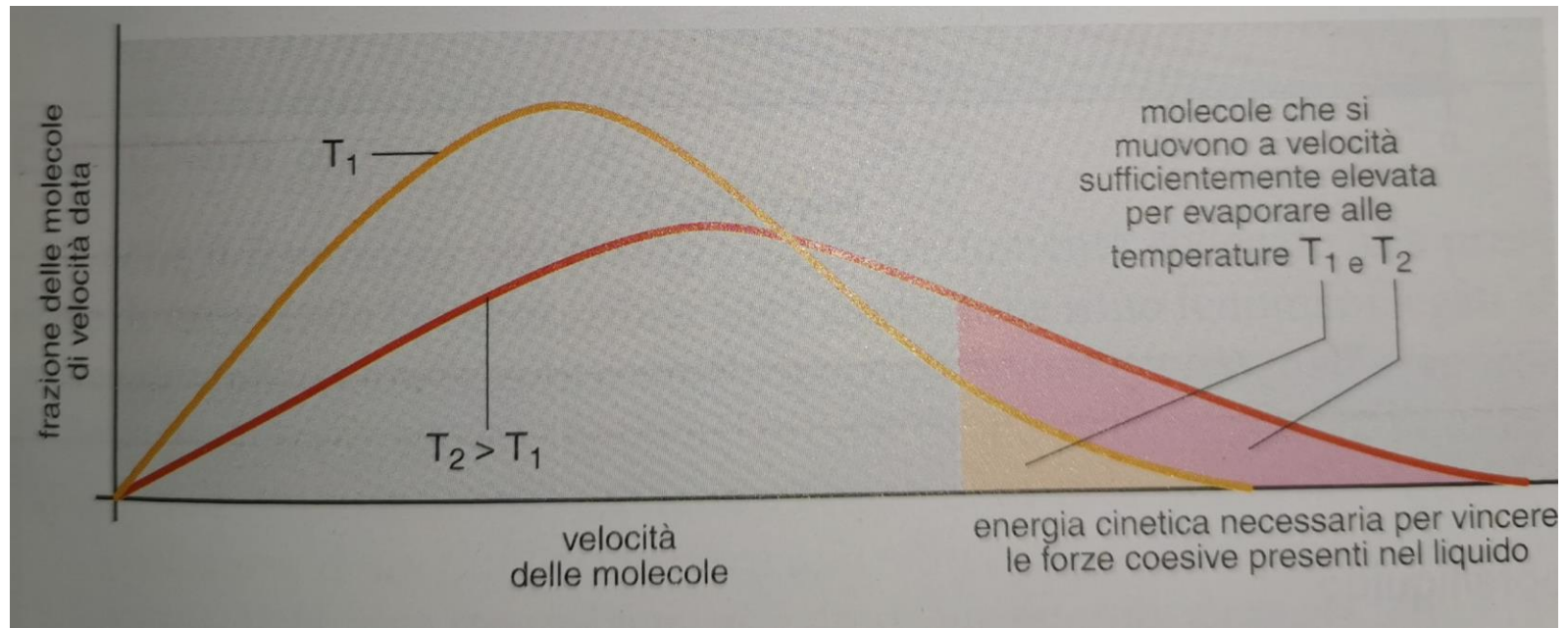
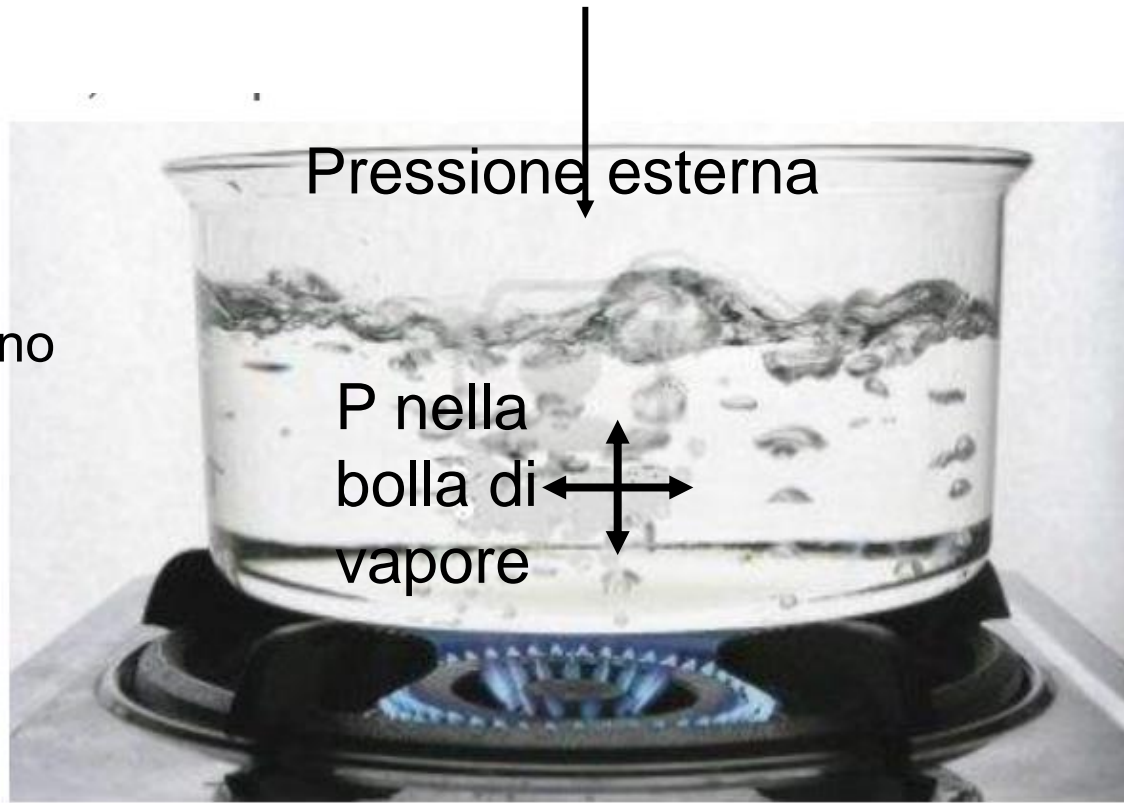


Grafico della legge di distribuzione di Maxwell-Boltzmann

Punto di ebollizione

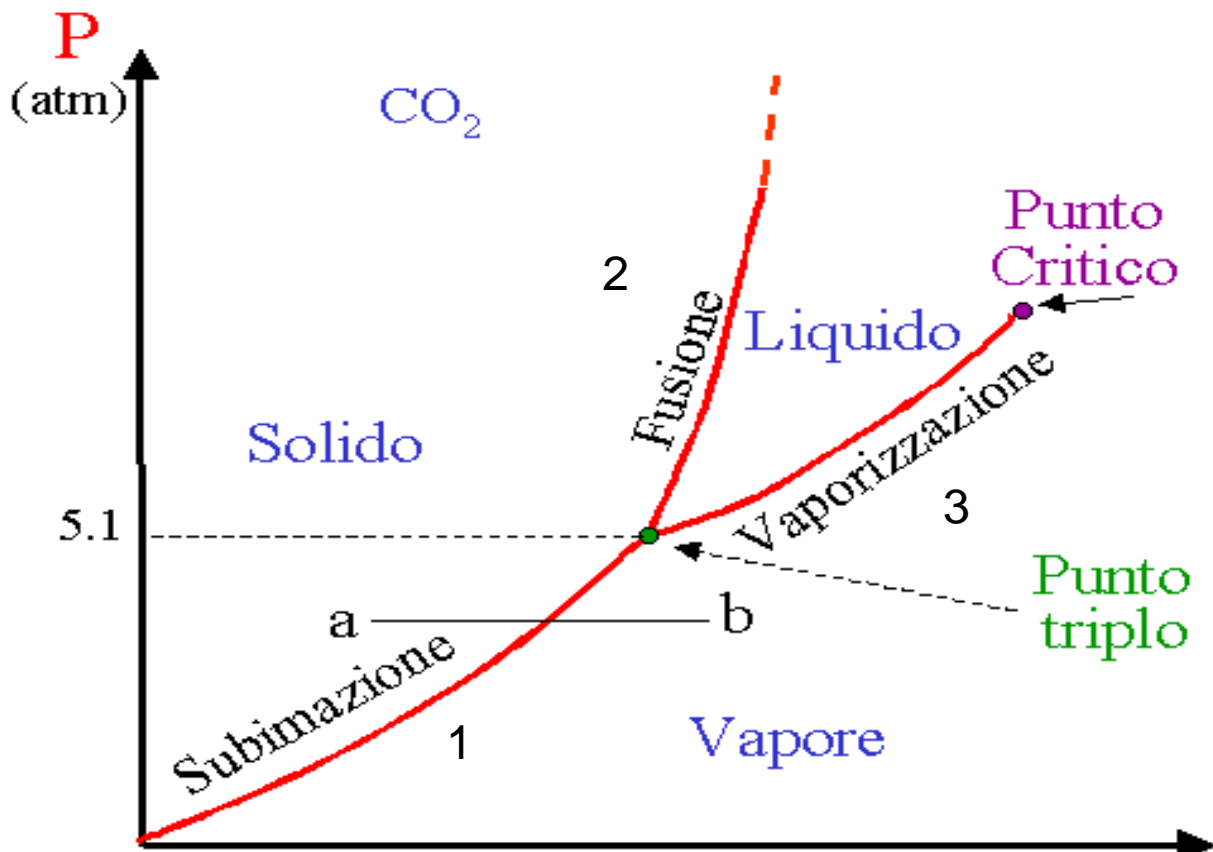


Pressione di vapore all'interno della bolla aumenta all'aumentare della T

Il processo di ebollizione dell'acqua

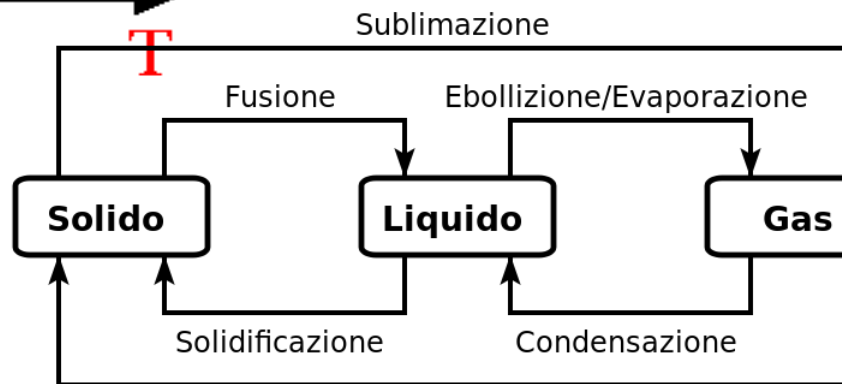
La temperatura di ebollizione di un liquido è quella temperatura alla quale la tensione di vapore del liquido diviene uguale alla pressione atmosferica. Durante ebollizione T costante.

Un **diagramma di fase** rappresenta le regioni di temperatura e pressione di esistenza delle varie fasi di una sostanza (campi di esistenza)



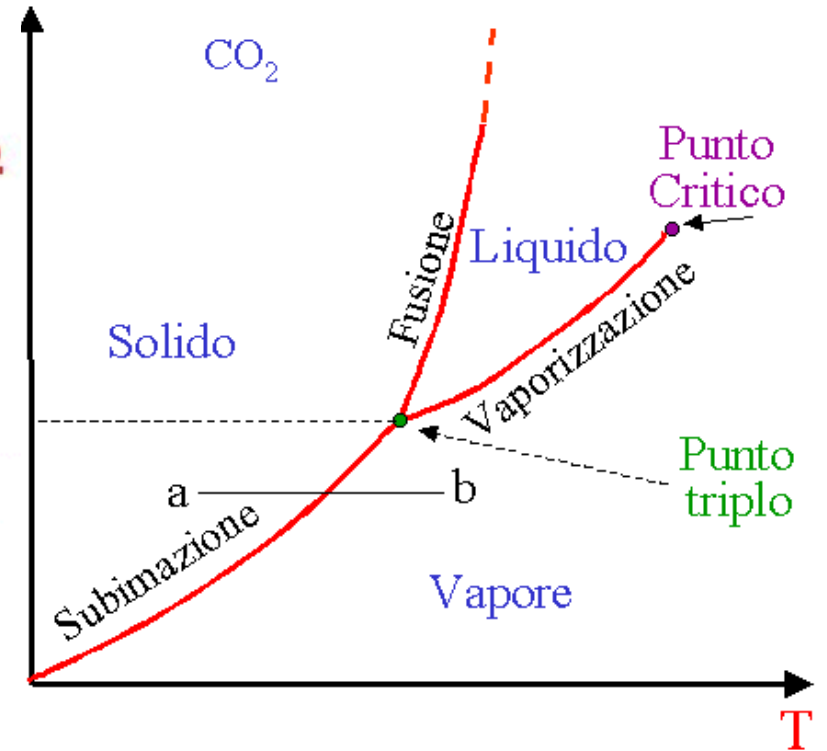
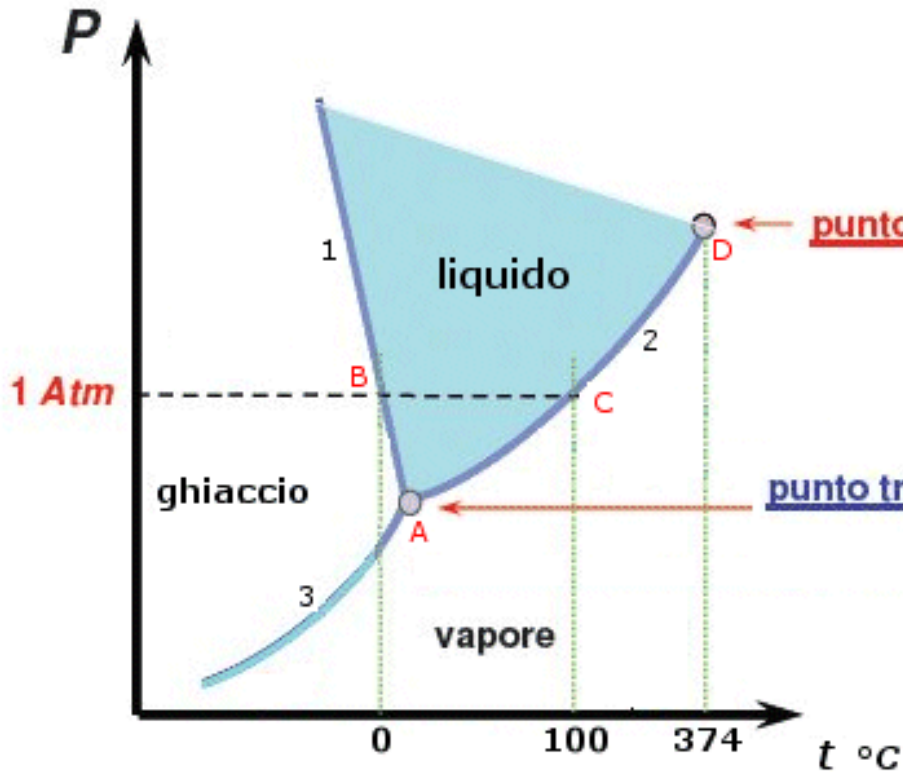
Curve di coesistenza

Campi di esistenza o stabilità



Effetto della pressione sul punto di fusione di un solido: Diagramma di fase dell'acqua

Per decidere se punto di fusione aumenta o diminuisca con la P: un aumento di pressione favorisce la formazione della fase più densa



Punto triplo 0.01°C, 4.56 Atm

Punto critico 374°C, 1.66 X 10⁻⁵ Atm

Miscela omogenee: le soluzioni

le sostanze costituiscono una sola fase, le proprietà della soluzione e la sua composizione chimica costanti e uniformi in ogni punto

- Cosa accade se mescoliamo acqua e zucchero?

L'acqua e lo zucchero formano una soluzione omogenea, cioè le particelle delle due sostanze, pur conservando le loro caratteristiche, formano una miscela in cui non sono più distinguibili l'una dall'altra e non si separano facilmente.



Il solvente e il soluto

- In una soluzione la sostanza che è presente in maggiore quantità si chiama solvente, mentre quella che si disperde nel solvente, si chiama soluto.



- L'acqua è il solvente più diffuso in natura ed è indispensabile per il funzionamento di tutti gli organismi viventi.

Dissoluzione del soluto nel solvente

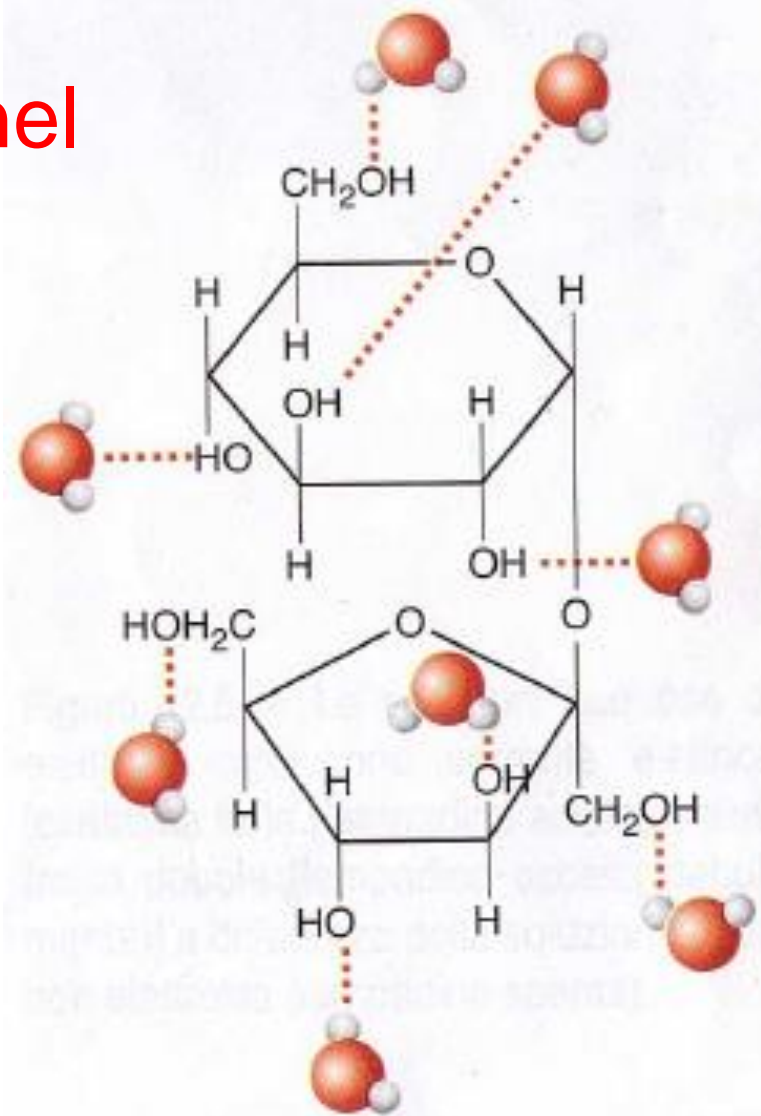
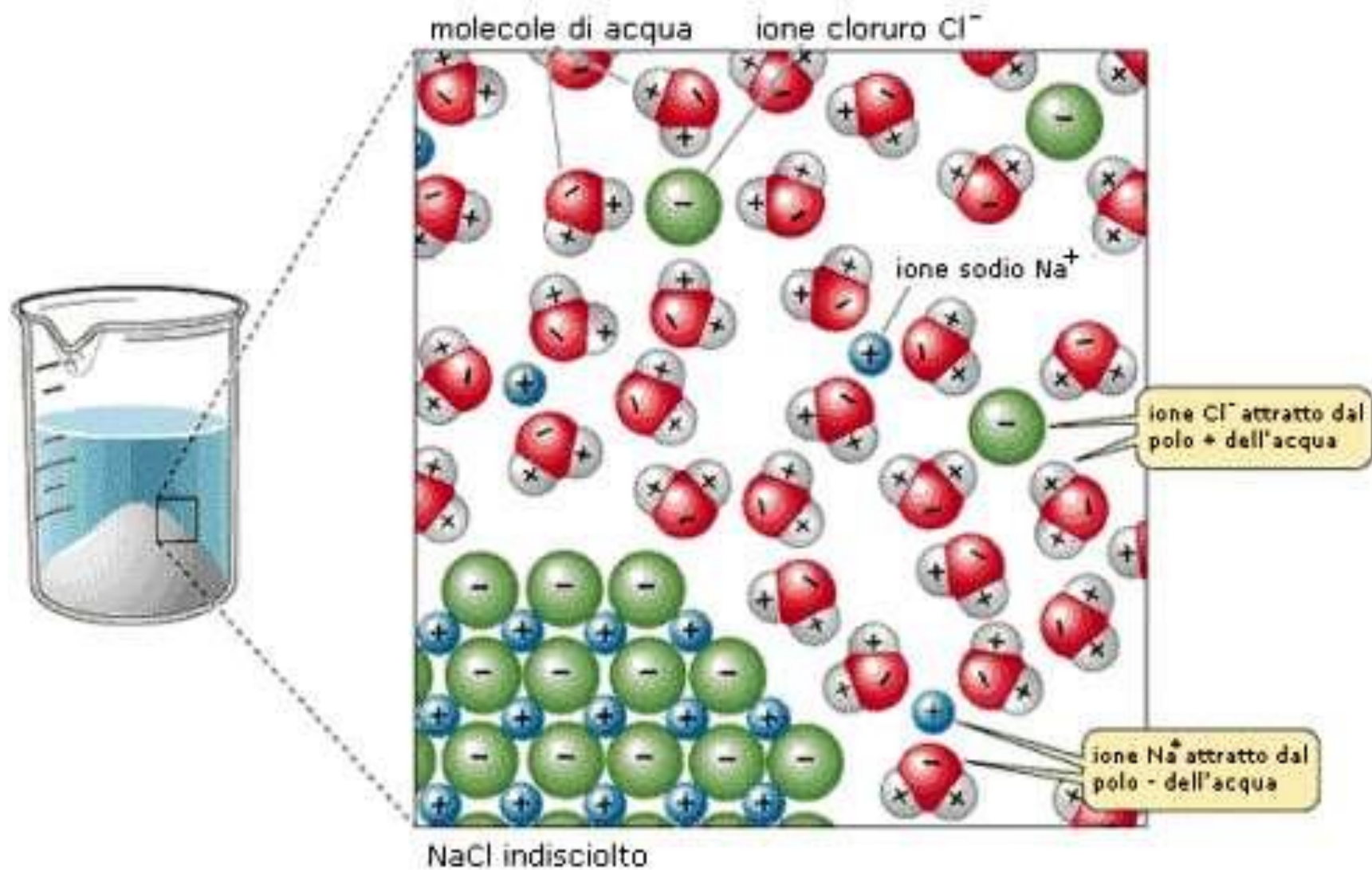


Figura 12.4. • Solubilizzazione del saccarosio in ambiente acquoso.



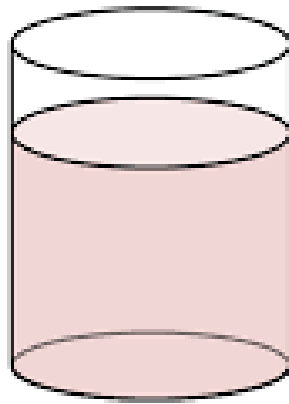
La solubilità:
la massima quantità di soluto
che si può sciogliere

NATURA CHIMICA

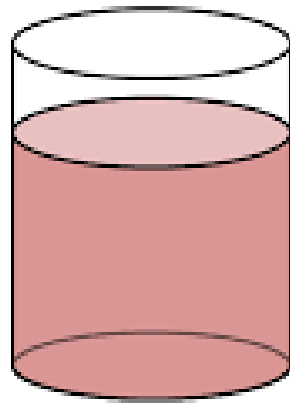
TEMPERATURA

PRESSIONE (gas)

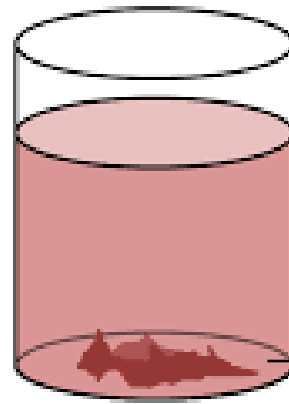
SOLUZIONE SATURA



A



B



C

Corpo di fondo



NATURA CHIMICA

SOLUBILITA'

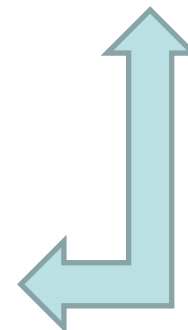
Soluti apolari

Soluti polari

Soluti ionici

Solventi apolari

Solventi polari



Temperatura

- Reazione endotermica (assorbe calore)
- Non c'è variazione della temperatura
- Reazione esotermica (emette calore)

PRESSIONE

LEGGE di HENRY

$$C_a = k \times P_a$$

k costante di Henry

Vale sia per gas puri che per miscele di gas (ogni singolo gas si comporta come se fosse il solo gas presente)

Concentrazione di una soluzione

Percentuale in peso - $(m \text{ soluto} / m \text{ soluzione}) \times 100$ (% m/m)

Rapporto percentuale massa su volume - $m \text{ soluto} / V \text{ soluzione}$
(% m/V)

Percentuale in volume - $(V \text{ soluto} / V \text{ soluzione}) \times 100$ (% V/V)

Frazione molare - $n \text{ soluto} / n \text{ soluzione}$

Molalità - $n \text{ soluto} / m \text{ solvente (Kg)}$ (m)

Molarità - $n \text{ soluto} / V \text{ soluzione (L)}$

Le n particelle con massa complessiva pari alla massa atomica espressa in grammi costituiscono una ben precisa quantità chiamata **mole**, che è l'**unità di misura** della **quantità di sostanza**, una delle sette **grandezze fondamentali** del **Sistema Internazionale**.

Lo stesso ragionamento resterà valido se anziché a degli atomi ci si riferisce a delle molecole.

1 mole = $6,022 \cdot 10^{23}$ particelle (atomi o molecole) N_0 numero di Avogadro

La mole

Quantità in grammi di una sostanza pari al suo peso molecolare (massa molecolare relativa)

1 mole = $6,022 \cdot 10^{23}$ particelle (atomi o molecole)

N_0 numero di Avogadro

Conoscendo la **massa in grammi** m di una sostanza è possibile determinare il numero delle moli utilizzando la seguente formula:

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

nella quale:

n = numero moli (mol)

m = massa in grammi (g)

M = **massa molare** (g/mol)

La massa molare M di un composto rappresenta la massa in **grammi di una mole.**

Essa coincide numericamente con il valore della **massa molecolare** (o eventualmente con la **massa atomica**) solo che la sua **unità di misura** è **g/mol**.

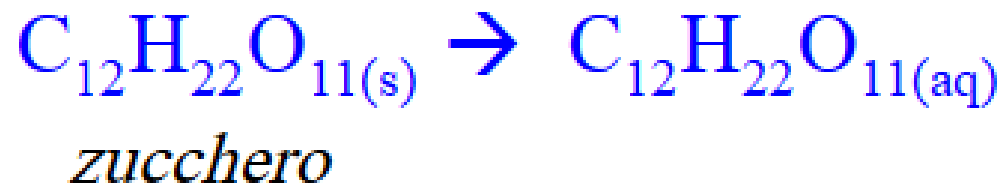
SOLUBILIZZAZIONE
o DISSOLUZIONE



DISSOCIAZIONE

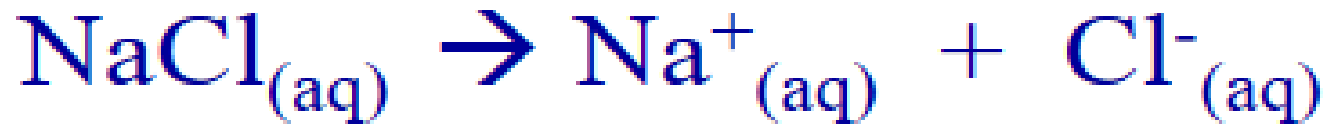
Dissociazione : scissione parziale o completa di una molecola. E' in grado di produrre specie ioniche (cationi e anioni)

NON ELETTROLITI

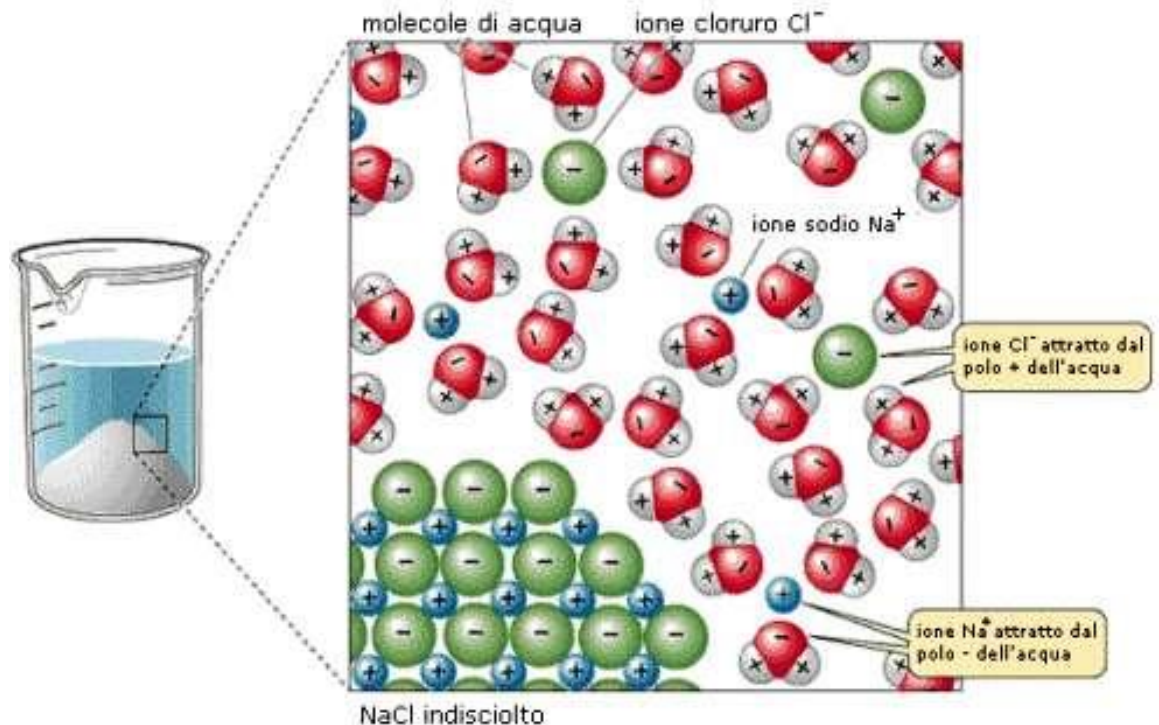


ELETTROLITI FORTI

Si dissociano completamente

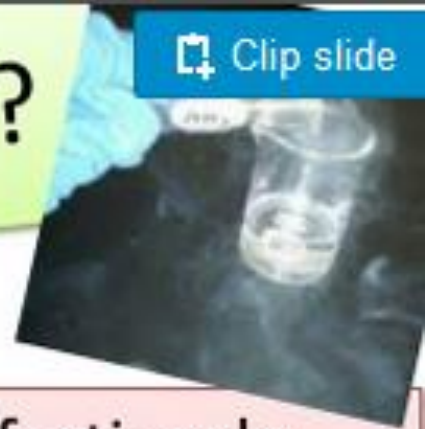


Si dissociano completamente negli ioni corrispondenti.



Quali sono gli elettroliti forti?

Clip slide



- La maggior parte dei **sali** sono elettroliti forti: solo alcuni sali si comportano come elettroliti deboli, tra i quali vi è il solfato di cadmio, CdSO_4 .
- Gli **acidi forti** come il solforico, cloridrico, nitrico, iodidrico, perclorico e bromidrico.
- Le **basi forti** come NaOH , KOH , Ba(OH)_2 , Sr(OH)_2 , Ca(OH)_2

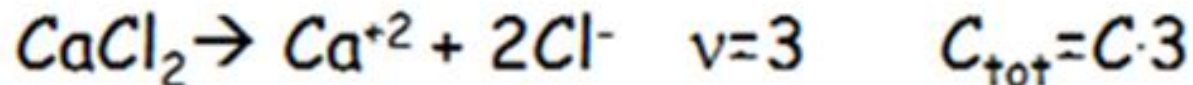
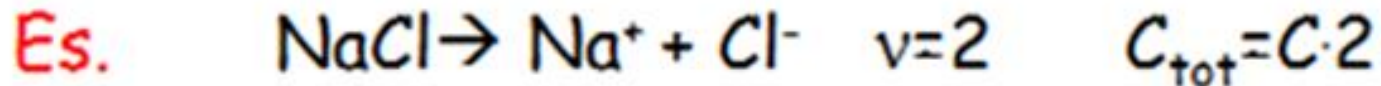
CONCENTRAZIONE MOLARE EFFETTIVA DI UNA SOLUZIONE DI UN ELETTROLITA FORTE

$$C \text{ soluto} = M = n \text{ soluto} / L \text{ soluzione}$$

$$n \text{ tot} = n \text{ soluto} * v$$

$$C \text{ eff.} = n \text{ tot} / L \text{ soluzione} = n * v / L$$

Dove v è il numero di ioni formati dalladissociazione di una singola molecola.



Elettroliti deboli



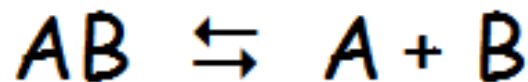
Si dissociano solo parzialmente come acidi o basi deboli

Elettroliti deboli

$$\text{grado di dissociazione} = \alpha = \frac{\text{numero di moli dissociate}}{\text{numero di moli INIZIALI}}$$

α può assumere valori compresi tra 0 ed 1

(0% e 100% di dissociazione)



$$n_{\text{tot}} = (n - n\alpha) + n\alpha v = n(1 - \alpha + \alpha v) = n[1 + \alpha(v - 1)]$$

$$i = [1 + \alpha(v - 1)] = \text{fattore di vant'Hoff}$$

Se si hanno n moli totali e si indica con v il numero di particelle che si dissociano da una singola molecola

CONCENTRAZIONE EFFETTIVA

$$C \text{ soluto} = M = n \text{ soluto} / L \text{ soluzione}$$

$$n \text{ tot} = n \text{ soluto} * v * i$$

$$C \text{ eff.} = n \text{ tot} / L \text{ soluzione} = n * v * i / L$$

Es. Considerando la soluzione acquosa 10^{-2} M di acido acetico con $\alpha=0.041$.



$$v=2 \quad C_{\text{tot}} = C[1 + \alpha(v-1)] =$$

$$= 10^{-2}[1 + 0.041(2-1)] = 1.041 \cdot 10^{-2}$$

Per gli elettroliti un indice della ionizzazione è il “**grado di dissociazione**” α , definito come:

$$\text{grado di dissociazione} = \alpha = \frac{\text{numero di moli dissociate}}{\text{numero di moli INIZIALI}}$$

In base alla definizione del grado di dissociazione:

per i non elettroliti $\alpha = 0$;

per gli elettroliti forti $\alpha = 1$;

per gli elettroliti deboli $0 < \alpha < 1$.

Il grado di dissociazione α si può esprimere pure in percentuale: così i valori vanno dallo 0 % sino al 100 %.

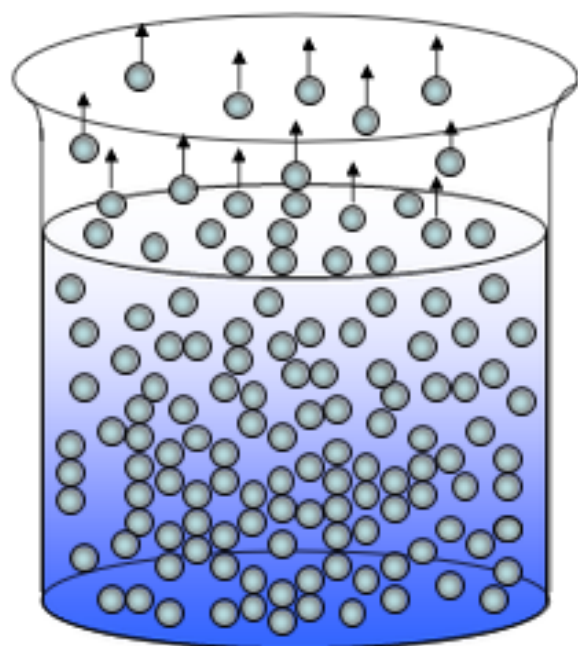
Gli elettroliti deboli hanno bassi valori di α , tipicamente qualche unità percentuale.

Proprietà colligative

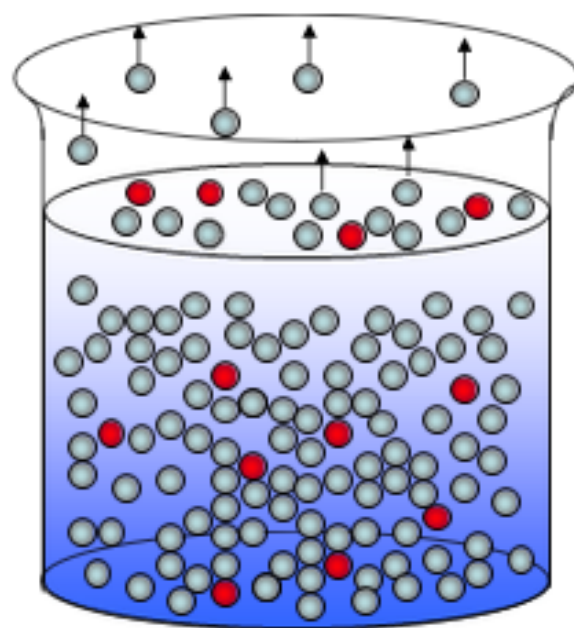
Proprietà delle soluzioni che dipendono esclusivamente dal numero di particelle di soluto

- abbassamento della pressione di vapore;
- innalzamento della temperatura di ebollizione;
- abbassamento della temperatura di solidificazione;
- pressione osmotica.

Abbassamento della tensione di vapore



molecola del solvente ●



molecola del soluto ●

La **tensione di vapore** di una soluzione contenente un **soluto non volatile** è **minore di quella del solvente puro**: infatti alla superficie della soluzione alcune particelle di solvente sono sostituite da quelle di soluto, che non hanno alcuna tendenza ad evaporare.

LEGGES DI RAOULT (soluzioni ideali)

$$P_A = X_A P_A^\circ$$

- In ogni soluzione la frazione molare del solvente sarà sempre minore di 1, perciò la tensione di vapore di una soluzione ideale sarà sempre minore della tensione di vapore del solvente puro.

$$\Delta P = P^0 \text{ solvente} - P \text{ soluzione}$$

$$\Delta P = P^0 - P^0 * X_{\text{solvente}} = P^0 (1 - X_{\text{solvente}})$$

$$\Delta P = P^0 * X_{\text{soluto}}$$

Innalzamento del punto di ebollizione

- Il punto di ebollizione normale di un liquido si raggiunge alla temperatura alla quale la pressione di vapore eguaglia quella atmosferica.



Un soluto non volatile abbassa la tensione di vapore del solvente in cui è disciolto e perciò una soluzione di questo tipo deve essere riscaldata ad una T più alta di quella di ebollizione del solvente puro perché raggiunga la P atmosferica, cioè



Un soluto non volatile innalza il punto di ebollizione del solvente

$$\Delta T = K_b m_{\text{soluto}}$$

ΔT = innalzamento del p. di eb.

K_b = costante molale di innalzamento eb.

m = molalità

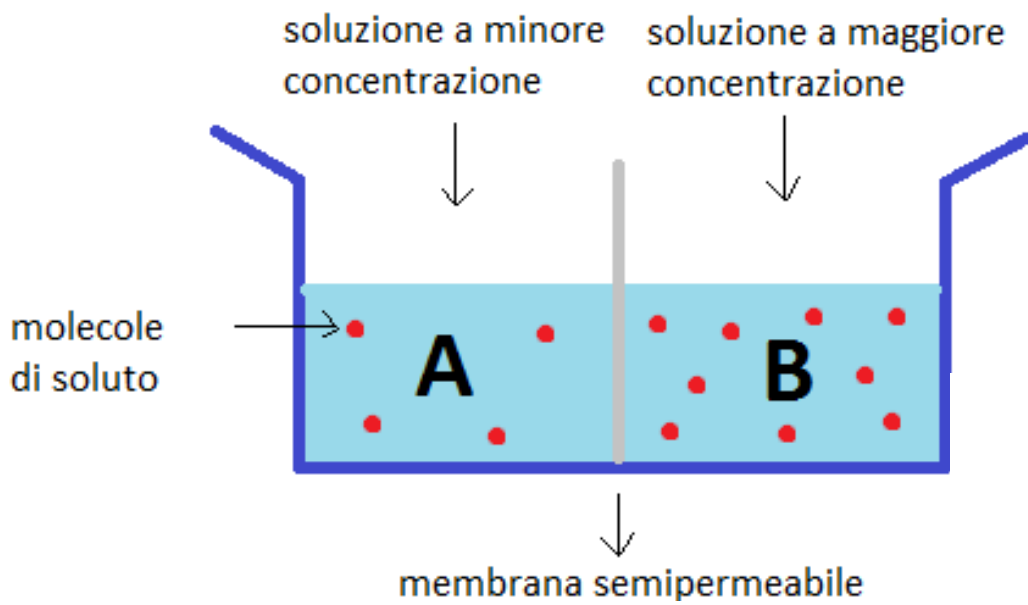
Abbassamento del punto di congelamento

Quando un soluto viene disciolto in un solvente, il punto di congelamento è inferiore a quello del solvente puro.

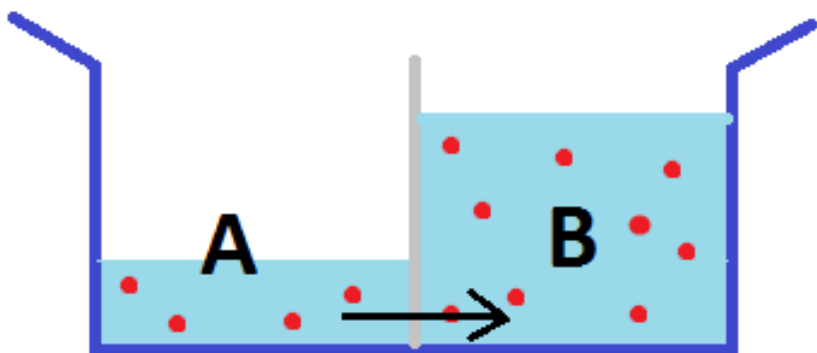
$$\Delta T = K_{cr} m_{\text{soluto}}$$

*ΔT = abbassamento del p. di congelamento.
 K_{cr} = costante molale di abbass. crioscopico.
 m = molalità*

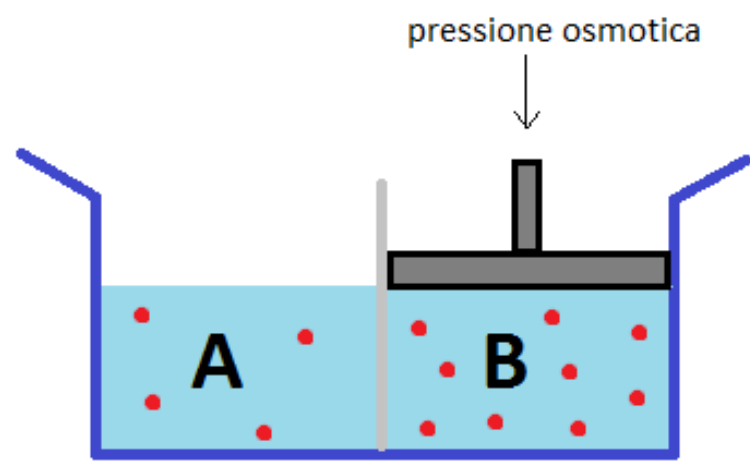
Situazione iniziale



Le molecole di solvente si spostano dalla soluzione a minore concentrazione a quella con maggiore concentrazione.



Pressione osmotica



La pressione osmotica è la pressione che deve essere applicata a **B** per opporsi all'osmosi.

$$\pi = MRT$$

R è la costante dei gas $0.0821 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

T è temperatura assoluta espressa in gradi Kelvin

M è la concentrazione molare della soluzione

Una soluzione rispetto ad una seconda si dice

ipertonica se ha pressione osmotica
maggiore

ipotonica se ha pressione osmotica
minore

isotonica se le due soluzioni hanno la
stessa pressione osmotica

Hypertonic
Solution



Shriveled cells

Isotonic
Solution

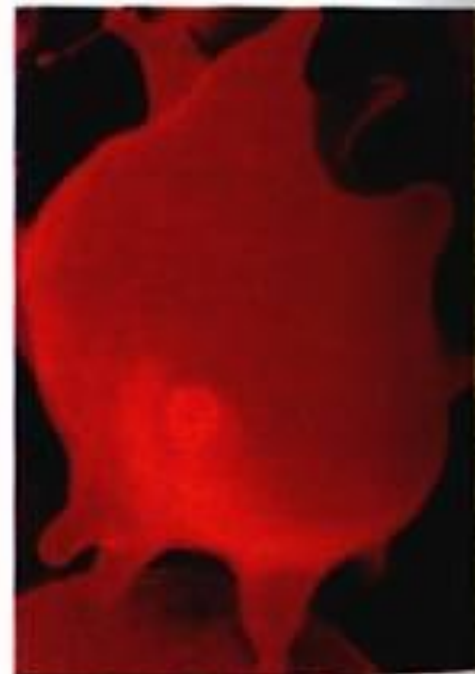
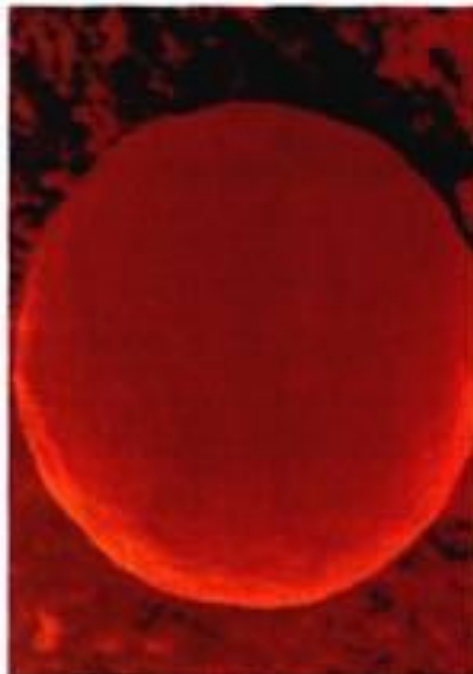
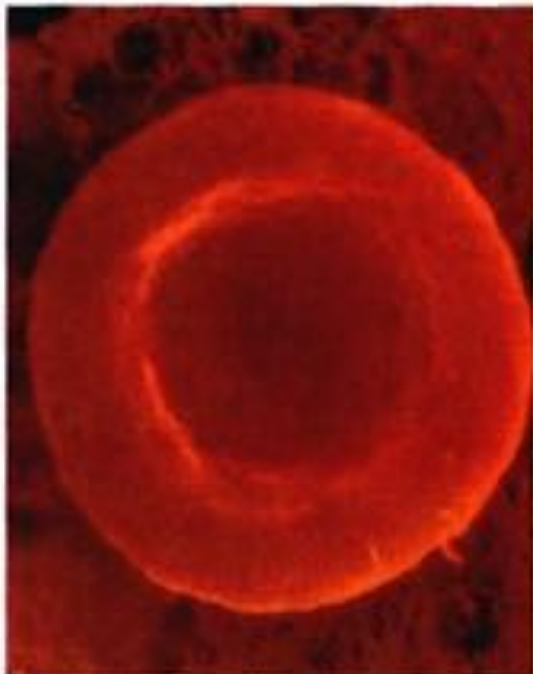


Normal cells

Hypotonic
Solution



Cells swell and
eventually burst



Elettroliti e proprietà colligative

Elettroliti si dissociano quindi bisogna tener conto che aumenta il numero di particelle (moli) nella soluzione rispetto a quelle presenti nel soluto di partenza

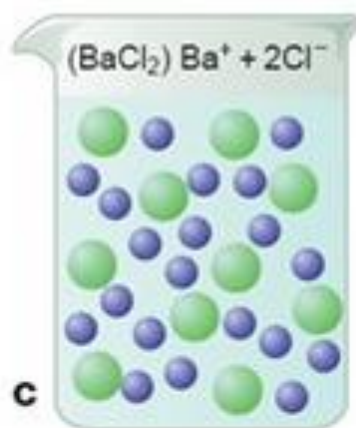
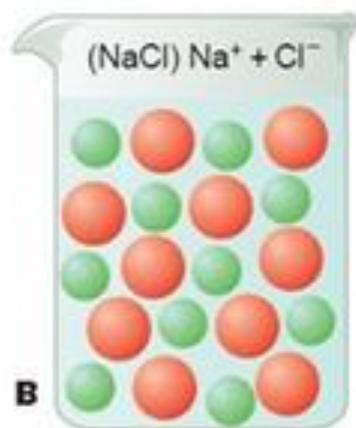
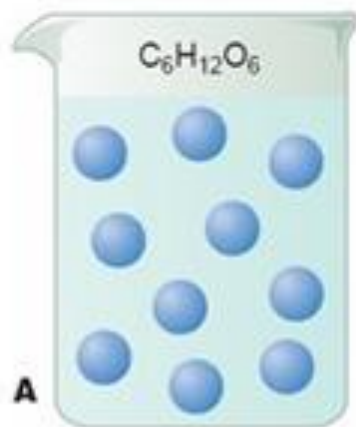
$$n_{\text{tot}} = n [1 + \alpha (v-1)]$$

α = grado di dissociazione = moli dissociate / moli iniziali

v = numero particelle che si dissociano da una singola particella

$i = [1 + \alpha(v-1)] =$ fattore di vant'Hoff

$$n_{\text{tot}} = n * i$$



Il fattore di vant' Hoff introdotto nelle formule delle proprietà colligative

$$\text{Tensione vapore : } P_a = X_a \cdot P^0 \quad X_{ac} = n_a / (n_a + n_b) \cdot i$$

$$P_a = X_{ac} \cdot P_0$$

$$\Delta t_b = K_b \cdot m_{\text{particelle}} = K_b \cdot n_{\text{particelle}} / \text{Kg solvente} = n_{\text{soluto}} \cdot i / \text{Kg solvente} \rightarrow K_b \cdot m_{\text{soluto}} \cdot i$$

$$\Delta t_c = K_c \cdot m_{\text{particelle}} \rightarrow K_c \cdot m_{\text{soluto}} \cdot i$$

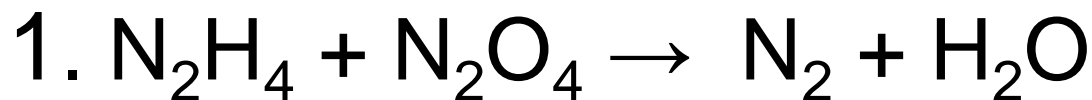
$$\pi = M_{\text{particelle}} \cdot R \cdot T = n_{\text{tot}} \cdot R \cdot T / L \text{ soluzione} = n_{\text{soluto}} \cdot i \cdot R \cdot T / L \\ \rightarrow M_{\text{soluto}} \cdot i \cdot R \cdot T$$

$n \cdot i$ osmole

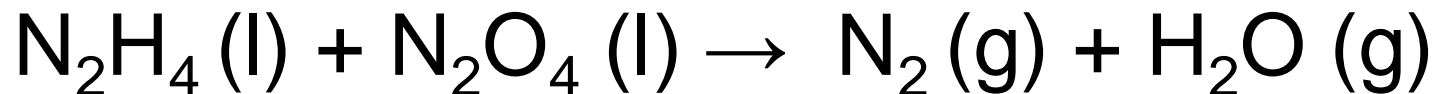
$M \cdot i$ osmolarità

Reazione chimica

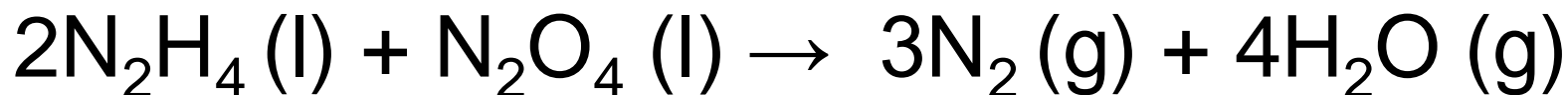
trasformazione in cui uno o più specie chimiche modificando la loro struttura e composizione originaria per generare altre specie chimiche



2. Indicare lo stato fisico dei reagenti e dei prodotti



3. Bilanciare l'equazione



Bilanciamento reazioni chimiche

Legge di Lavoisier (legge di conservazione della massa)

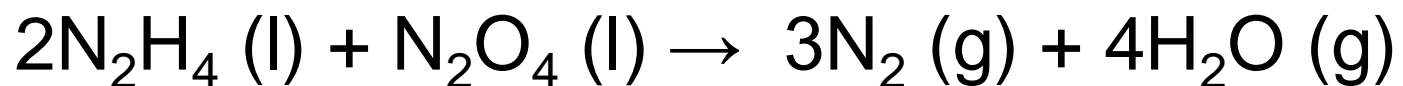
In una reazione chimica la somma delle masse dei reagenti uguale alla somma delle masse dei prodotti.



Numeri di atomi di un elemento uguale tra reagenti e prodotti

→ si deve quindi bilanciare la reazione chimica introducendo i

COEFFICIENTI STECHIOMETRICI: indicano il numero di molecole coinvolte nella reazione



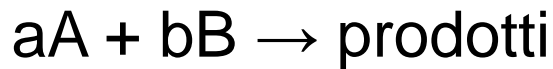
Velocità di una reazione chimica

Viene quantitativamente espressa da una “espressione” di velocità, una equazione chimica che viene determinata sperimentalmente per ciascuna reazione chimica.



$$\text{Velocità} = k [A]^m$$

m = ordine della reazione (0,1,2,3....)



$$\text{Velocità} = k [A]^m [B]^n$$

m ordine della reazione rispetto a A

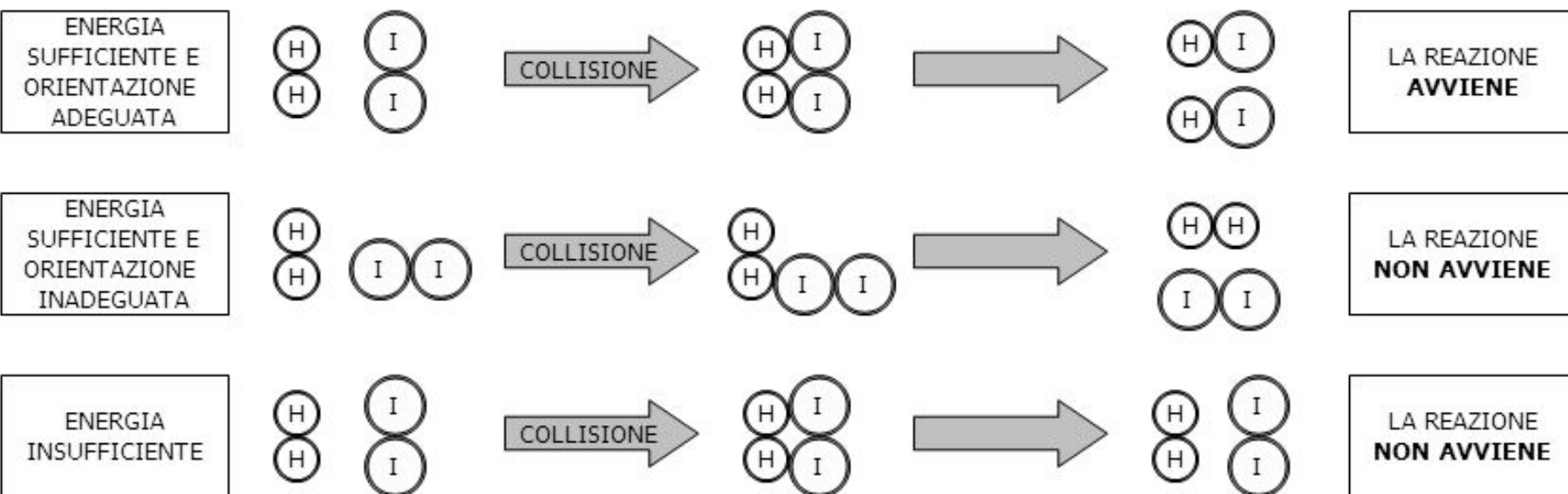
n ordine della reazione rispetto a B

m+n ordine totale della reazione

Modello collisionale ed energia di attivazione

Affinché una reazione avvenga è necessario che:

- Le molecole collidano
- La collisione avvenga con sufficiente energia per rompere i legami dei reagenti e formare quelli dei prodotti
- Le particelle siano orientate in maniera opportuna



Tra le moltissime collisioni che interessano le molecole, solo un numero ristretto è efficace ai fini della reazione!!!

In tutte le reazioni esiste una quantità minima di energia che ogni molecola deve possedere perché la collisione sia efficace: **energia di attivazione**
 E_a (KJoule/mole) Il suo valore dipende dalla natura della reazione

Il modello collisionale si può rendere quantitativo.

$$k = p \times Z \times f$$

p fattore sterico

Z frequenza degli urti/collisioni nell'unità di tempo con i reagenti a concentrazioni unitarie

f frazione delle collisioni in cui l'energia delle molecole in collisione è uguale

o maggiore della E_a

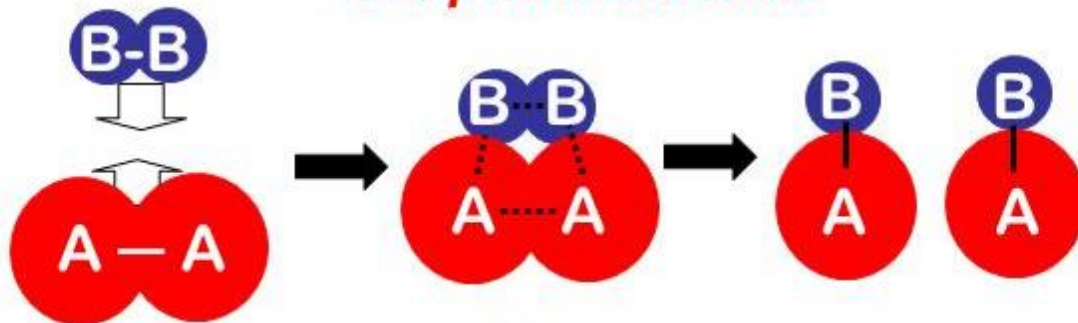
$$f = e^{-E_a/RT}$$

$k = p \times Z \times e^{-E_a/RT}$ **equazione fondamentale** del modello collisionale (.... più alto è il valore di E_a , più bassa è la velocità di reazione)

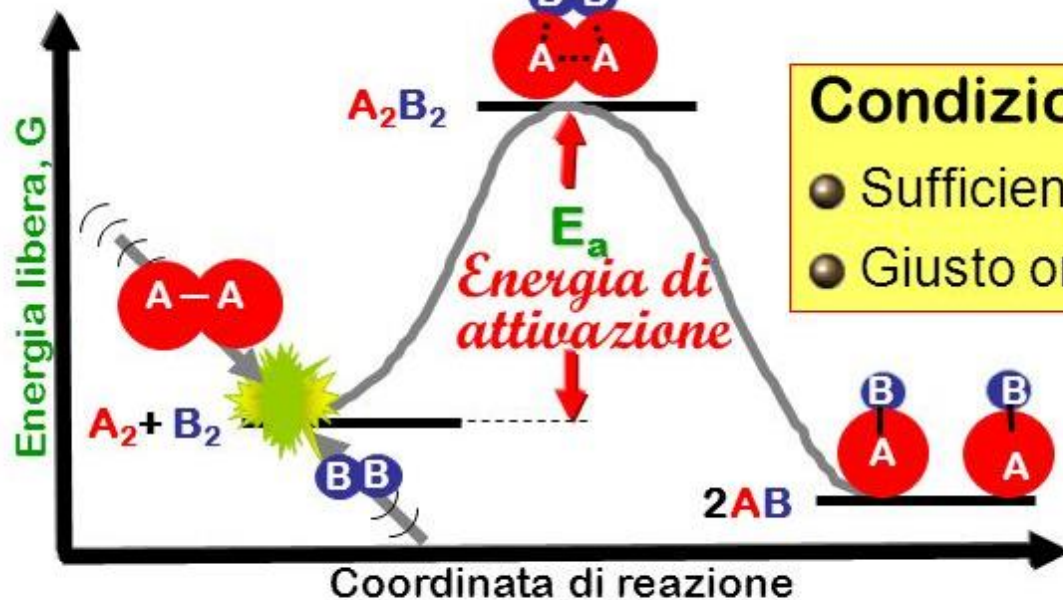
Modello dello stato di transizione



Complesso attivato



Ogni reazione chimica
decorre attraverso la
formazione di un
“*Complesso attivato*”
generato da un
“*urto efficace*”

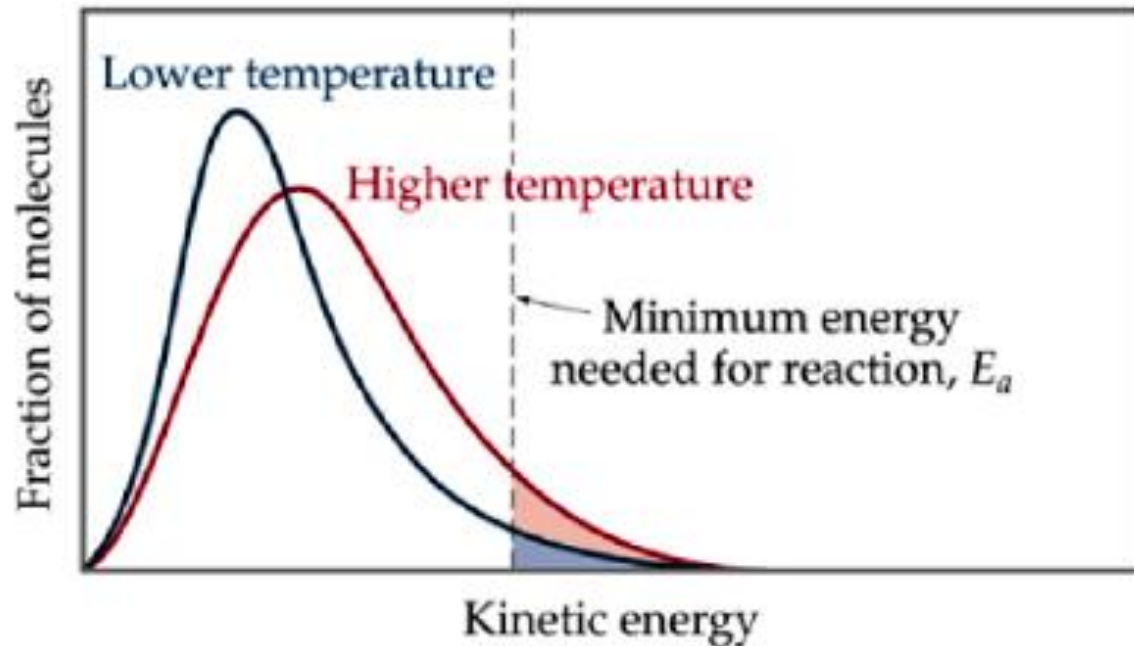


Condizioni per un “*urto efficace*”:

- Sufficiente energia (almeno pari a E_a)
- Giusto orientamento (Effetto sterico)

Velocità di reazione e temperatura

All'aumentare della T aumenta, aumenta la frazione di molecole aventi l' E_a richiesta per la reazione.



Per quanto riguarda la dipendenza di k dalla T :

$$k = p \times Z \times e^{-E_a/RT}$$

Equilibrio chimico

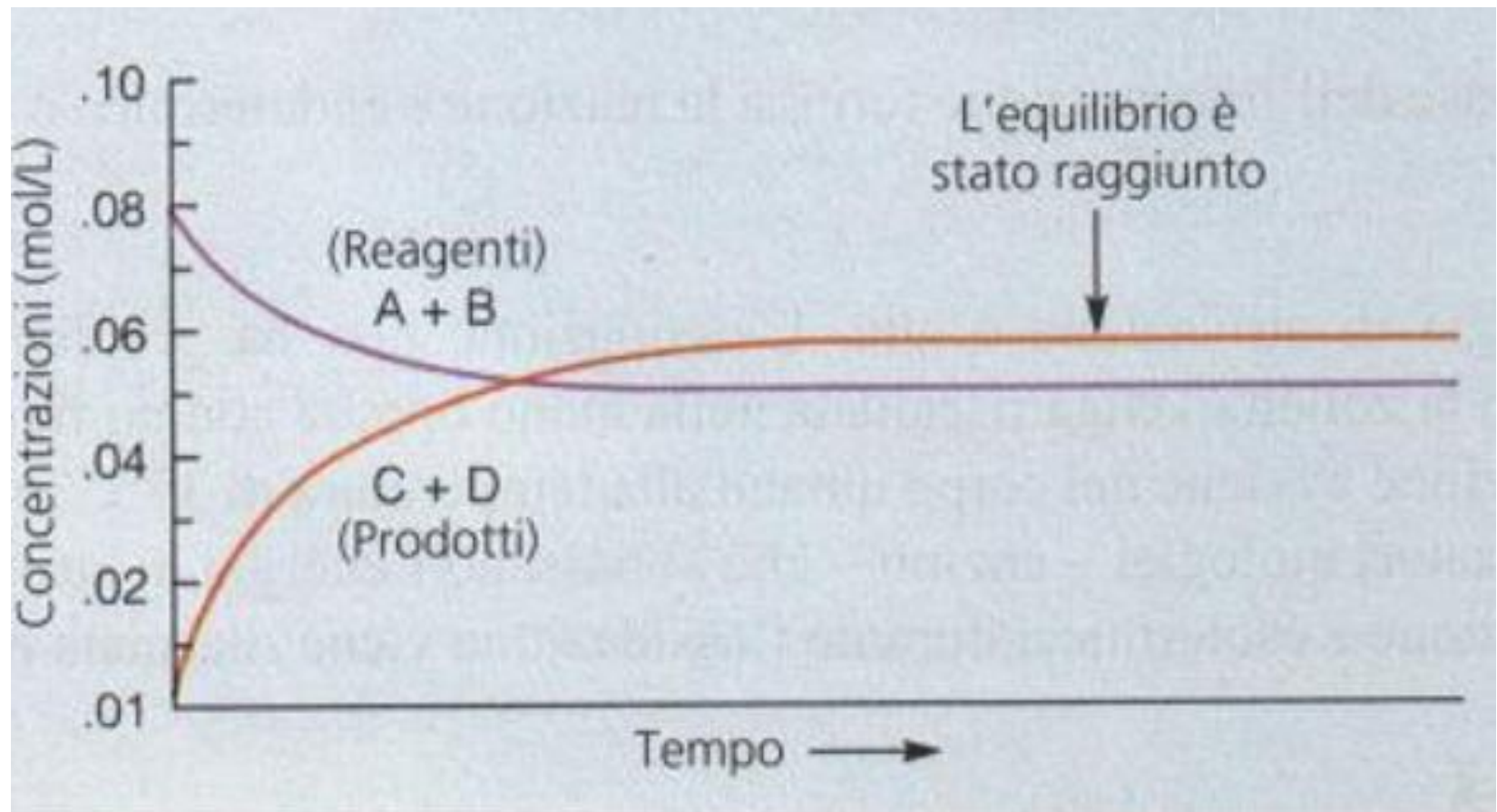
Una reazione chimica tra i reagenti A e B avviene **in modo completo** quando al termine della reazione non vi è più traccia dei reagenti A e B poichè si sono trasformati completamente nei prodotti C e D.

Tali reazioni si scrivono con un'unica freccia che va dai reagenti verso i prodotti:



Alcune reazioni chimiche non comportano la completa trasformazione dei reagenti in prodotti ma, man mano che i prodotti si formano, questi reagiscono tra loro per formare nuovamente i reagenti.





Macroscopicamente non si nota nessun cambiamento (le concentrazioni rimangono costanti) ma da un punto di vista microscopico le due reazioni continuano ad avere luogo ma con la stessa velocità

Costante di equilibrio di una reazione

Per un sistema chimico all'equilibrio, il rapporto fra il prodotto delle concentrazioni molari dei prodotti di reazione e il prodotto delle concentrazioni molari dei reagenti, ciascuna concentrazione essendo elevata a una potenza pari al coefficiente stechiometrico con cui la specie compare nella reazione, è costante a T costante

Questo rapporto è chiamato **COSTANTE DI EQUILIBRIO DELLA REAZIONE**



$$K_c = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b}$$

Tale relazione è nota come **legge di azione di massa**.

Il suo valore numerico è caratteristico per ogni reazione chimica e dipende solo ed unicamente dalla temperatura

K_c (K_{eq}) non dà alcuna informazione sul tempo con cui verrà raggiunto l'equilibrio e quindi sulla velocità di reazione

NB: Se per una data relazione, alla stessa temperatura, si parte da concentrazioni iniziali diverse di reagenti, all'equilibrio si otterranno composizioni delle miscele di prodotti e reagenti diverse ogni volta, MA tali da rispettare il valore della K_c data dall'equazione:

$$K_c = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b}$$

Quanto è «grande» il valore di K mi fornisce indicazioni **se la reazione favorita è quella diretta o inversa**

Se $K > 10^3$ la reazione diretta è favorita rispetto l'inversa, e si dice che la reazione all'equilibrio è spostata verso la formazione dei prodotti o anche **verso destra**

Se $K < 10^{-3}$ la reazione inversa è favorita rispetto la diretta, e si dice che la reazione all'equilibrio è spostata verso la formazione dei reagenti o anche **verso sinistra**

Modificazioni di un equilibrio: principio di Le Chatelier

quando un sistema all'equilibrio chimico viene perturbato per effetto di un'azione esterna, il sistema reagisce in maniera da ridurre o annullare la sollecitazione stessa ristabilendo l'equilibrio. PRINCIPIO DELL'EQUILIBRIO MOBILE

Variazioni delle concentrazioni

aumentando la concentrazione di uno dei reagenti l'equilibrio si sposta verso i prodotti; aumentando la concentrazione di uno dei prodotti, l'equilibrio si sposta verso i reagenti



$$K_c = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b}$$

Spontaneità di una reazione chimica

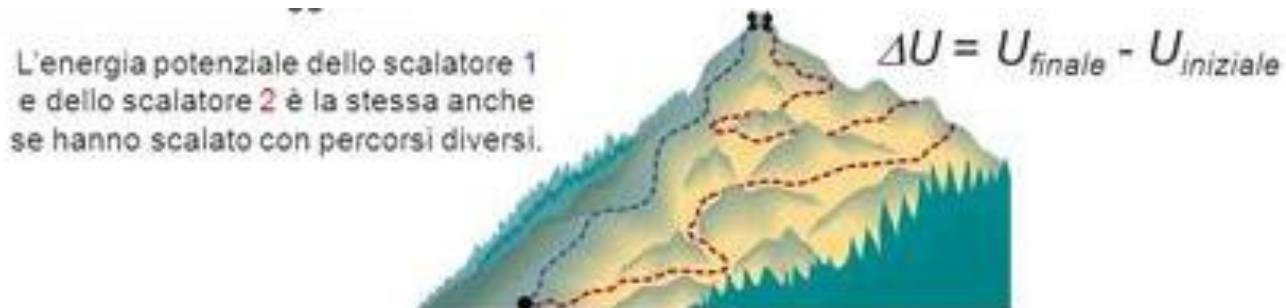
Un processo spontaneo fa evolvere il sistema di reazione verso l'equilibrio

Fattore energia e un fattore casuale

Due grandezze termodinamiche influenzano la spontaneità di una reazione

Entalpia (H) tipo di energia chimica che rappresenta il contenuto termico.

Proprietà di stato (funzione di stato) - una **funzione di stato** è una grandezza fisica il cui valore dipende solamente dalle condizioni assunte da un sistema all'inizio e alla fine di una trasformazione, cioè dallo stato iniziale e finale, e non dal particolare percorso seguito durante la trasformazione.



Reazione chimica viene scambiato calore, o ceduto (**esotermica**) o assorbito (**endotermica**).

$$\Delta H = H_{\text{prodotti}} - H_{\text{reagenti}} \text{ (a P costante)}$$

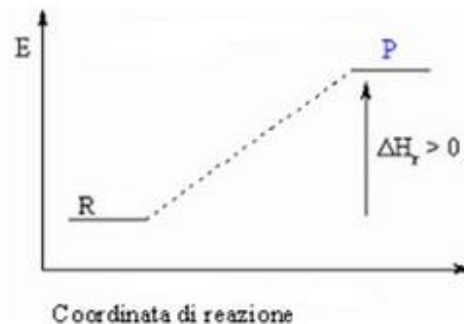


Il ΔH di una reazione è uguale in valore ma di segno opposto al ΔH per la reazione inversa

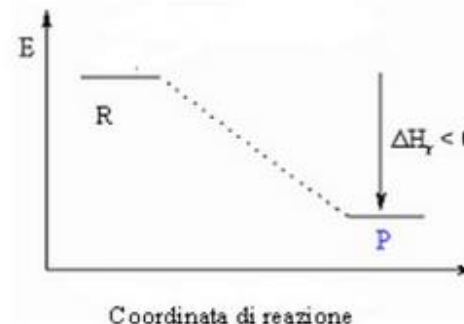
$\Delta H > 0$ ENDOTERMICA

$\Delta H < 0$ ESOTERMICA

Reazione ENDOTERMICA



Reazione ESOTERMICA



Entropia (S)- proprietà di stato

Più la situazione è probabile, ovvero più disordinato, casuale, più grande è la sua entropia

$$\Delta s = S \text{ finale (prodotti)} - S \text{ iniziale (reagenti)}$$

Combinata nell'energia libera di Gibbs (G)

$$G = H - TS$$

ΔG il segno della variazione di energia libera di una reazione ne definisce la spontaneità

$\Delta G < 0$ spontanea ESOERGONICA

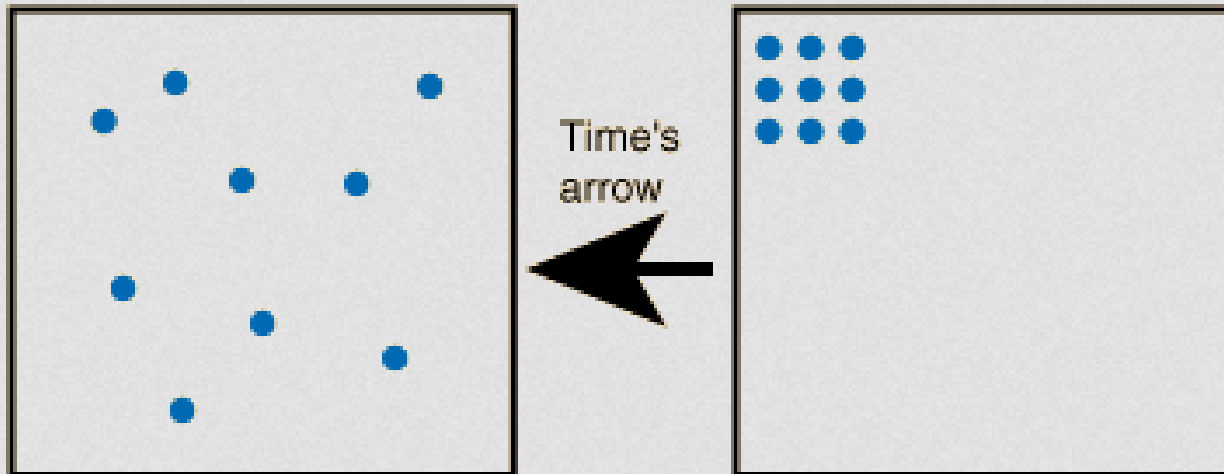
$\Delta G > 0$ non spontanea ENDOERGONICA

$\Delta G = 0$ all'equilibrio

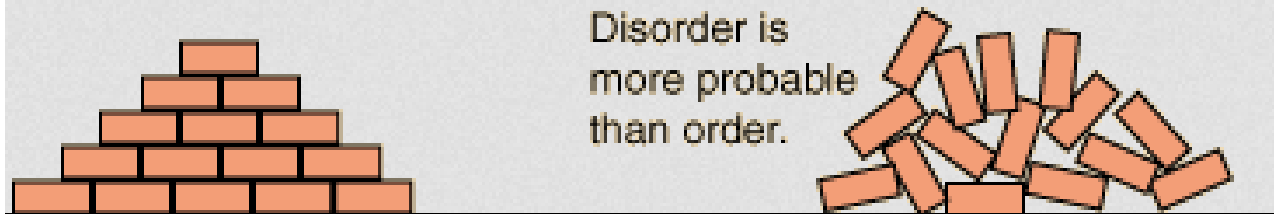
Se una reazione avviene a T costante

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

If the particles represent gas molecules at normal temperatures inside a closed container, which of the illustrated configurations came first?



If you tossed bricks off a truck, which kind of pile of bricks would you more likely produce?



Per una data reazione, la costante di equilibrio K_{eq} ha un valore caratteristico a ogni data temperatura, al variare della temperatura anche la K_{eq} varia.

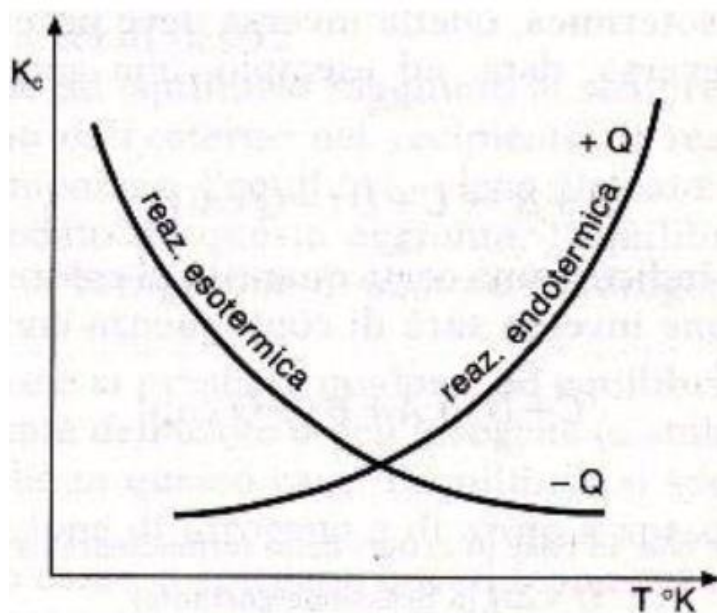
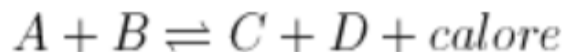
Per reazioni endotermiche ($\Delta H > 0$) un aumento di temperatura provoca lo spostamento dell'equilibrio verso destra in quanto il calore fornito viene assorbito dai reagenti per formare i composti più energetici (prodotti).

reazione endotermica



Per reazioni esotermiche ($\Delta H < 0$) reazione esotermica un aumento di temperatura provoca lo spostamento dell'equilibrio verso sinistra. Come conseguenza si avrà una diminuzione del valore della K_{eq}

reazione esotermica

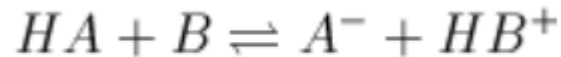


Equilibri acidi e base in soluzione acquosa

Acidi e di basi secondo la teoria di Brønsted e Lowry

- acido una sostanza capace di cedere ioni H⁺ (protoni)
- base una sostanza capace di acquistare ioni H⁺ (protoni)

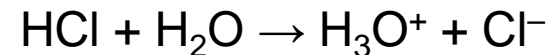
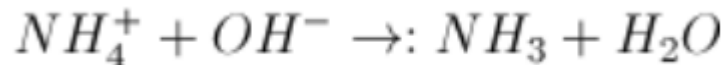
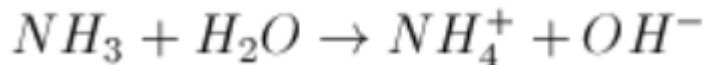
Secondo la teoria di Brønsted e Lowry, l'acido può donare il protone solo in presenza di una base che lo accetti. REAZIONE ACIDO-BASE



A⁻ base coniugata di HA

HB⁺ acido coniugato di B

Le coppie coniugate acido base differiscono solo per un protone

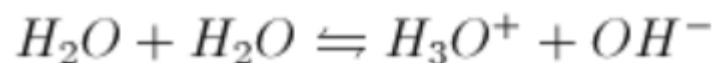


Coppie acido-base coniugata

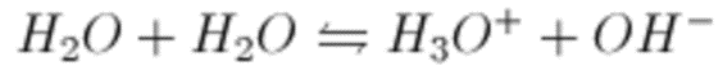
ACIDO				BASE			
pk _a	k _a	nome	formula	formula	nome	k _b	pk _b
3,74	1,8 x 10 ⁻⁴	acido formico	HCOOH	HCOO ⁻	ione formiato	5,5 x 10 ⁻¹¹	10,26
4,76	1,7 x 10 ⁻⁵	acido acetico	CH ₃ COOH	CH ₃ COO ⁻	ione acetato	5,9 x 10 ⁻¹⁰	9,24
6,35	4,5 x 10 ⁻⁷	acido carbonico	H ₂ CO ₃	HCO ₃ ⁻	ione idrogeno-carbonato	2,2 x 10 ⁻⁸	7,65
7,02	9,5 x 10 ⁻⁸	acido solfidrico	H ₂ S	HS ⁻	ione idrogeno-solfuro	1,0 x 10 ⁻⁷	6,98
7,02	9,5 x 10 ⁻⁸	acido solfidrico	H ₂ S	HS ⁻	ione idrogeno-solfuro	1,0 x 10 ⁻⁷	6,98
7,19	6,5 x 10 ⁻⁸	ione idrogeno-solfito	HSO ₃ ⁻	SO ₃ ²⁻	ione solfito	1,5 x 10 ⁻⁷	6,81
7,20	6,3 x 10 ⁻⁸	ione di-idrogeno-fosfato	H ₂ PO ₄ ⁻	HPO ₄ ²⁻	ione idrogeno-fosfato	1,6 x 10 ⁻⁷	6,80
7,53	3,0 x 10 ⁻⁸	acido ipo-cloroso	HClO	ClO ⁻	ione ipo-clorito	3,4 x 10 ⁻⁷	6,47
9,24	5,8 x 10 ⁻¹⁰	acido borico	H ₃ BO ₃	H ₂ BO ₃ ⁻	ione di-idrogeno-borato	1,7 x 10 ⁻⁵	4,76
9,24	5,8 x 10 ⁻¹⁰	ione ammonio	NH ₄ ⁺	NH ₃	ammoniaca	1,7 x 10 ⁻⁵	4,76
10,33	4,7 x 10 ⁻¹¹	ione idrogeno-carbonato	HCO ₃ ⁻	CO ₃ ²⁻	ione carbonato	2,1 x 10 ⁻⁴	3,67
12,38	4,2 x 10 ⁻¹³	ione idrogeno-fosfato	HPO ₄ ²⁻	PO ₄ ³⁻	ione fosfato	2,4 x 10 ⁻²	1,62
12,89	1,3 x 10 ⁻¹³	ione idrogeno-solfuro	HS ⁻	S ²⁻	ione solfuro	7,8 x 10 ⁻²	1,11

Prodotto ionico dell'acqua e acidità delle soluzioni

Le proprietà acide e basiche delle soluzioni acquose dipendono da un equilibrio che coinvolge l'acqua



Si tratta di un normale equilibrio acido-base secondo il quale una molecola d'acqua si comporta da acido e un'altra molecola di acqua si comporta da base. Questa reazione è detta di **autoionizzazione** o di autoprotolisi.



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

$$K_{eq} \cdot [H_2O]^2 = [H^+] \cdot [OH^-]$$

$$K_w = [H^+] \cdot [OH^-]$$

Alla temperatura di 25°C, il suo valore determinato sperimentalmente risulta essere pari a $1,0 \cdot 10^{-14}$. Pertanto si ha:

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

vale non soltanto per l'acqua pura, ma **per qualsiasi soluzione acquosa**

$[H^+] = [OH^-]$ ovvero $[H^+] = 10^{-7}$	<i>soluzione neutra</i>
$[H^+] > [OH^-]$ ovvero $[H^+] > 10^{-7}$	<i>soluzione acida</i>
$[H^+] < [OH^-]$ ovvero $[H^+] < 10^{-7}$	<i>soluzione basica</i>

pH e pOH

Essendo in soluzioni acquose le concentrazioni degli ioni H^+ e degli ioni OH^- espresse da valori molto piccoli, da un punto di vista pratico è conveniente utilizzare un operatore matematico che permette di operare con numeri più semplici.

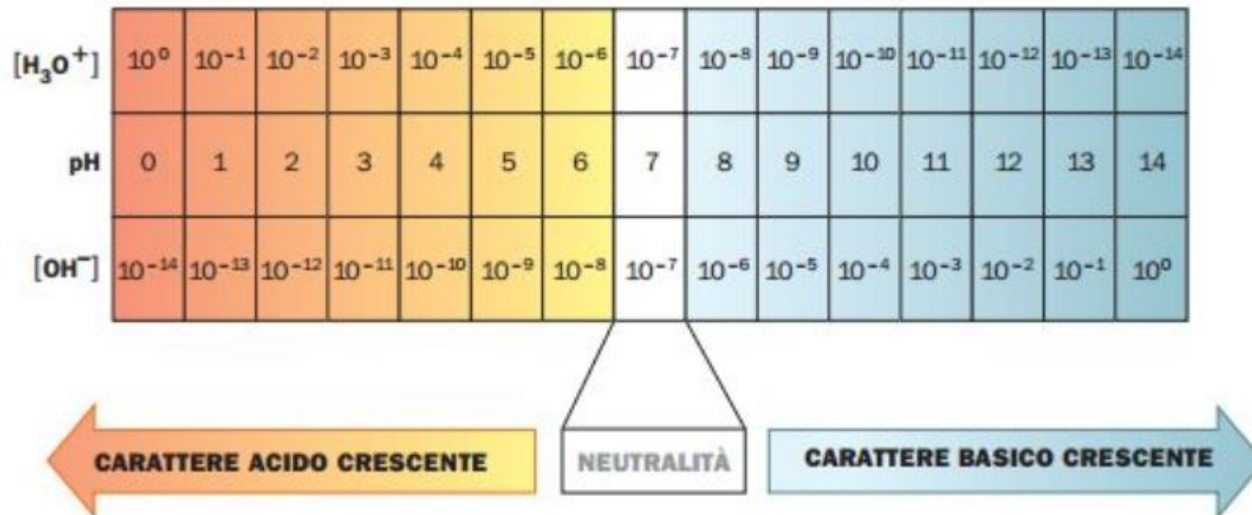
Tale operatore è il **pH**

Si definisce pH il logaritmo decimale negativo della concentrazione degli ioni H^+ :

$$pH = - \log [H^+] \quad pOH = - \log [OH^-]$$

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

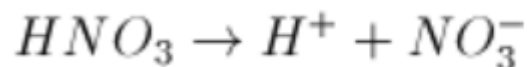
$$pH + pOH = 14$$



Forza degli acidi e delle basi: acidi e basi deboli; acidi e basi forti

Sono considerati forti quegli acidi e quelle basi che in acqua sono completamente ionizzati.

acido nitrico HNO_3 ; HCl ; HBr ; HI , HClO_4



Gli idrossidi del I e del II gruppo della tavola periodica costituiscono invece le basi forti

NaOH ; LiOH ; KOH ; Ba(OH)_2

Gli acidi e le basi deboli invece, quando si sciolgono in acqua, si ionizzano solo in minima parte tendendo a rimanere in forma indissociata



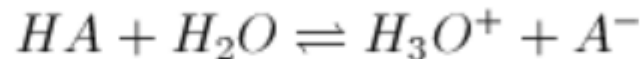
$$K_{eq} = \frac{[H_3O^+] \cdot [CH_3COO^-]}{[CH_3COOH] \cdot [H_2O]}$$

$$K_{eq} \cdot [H_2O] = \frac{[H_3O^+] \cdot [CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$$

$$K_a = \frac{[H_3O^+] \cdot [CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$$

La costante **Ka** è detta **costante di ionizzazione acida**

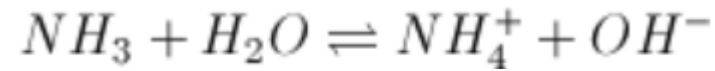
Per un generico acido HA che si dissocia secondo il seguente equilibrio:



possiamo scrivere:

$$K_a = \frac{[H_3O^+] \cdot [A^-]}{[HA]}$$

Costante di ionizzazione basica



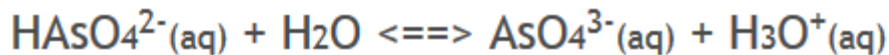
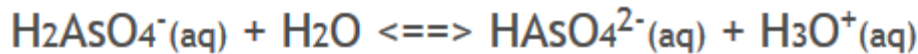
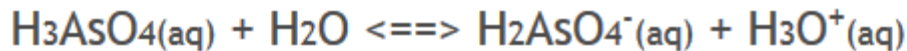
$$K_b = \frac{[NH_4^+] \cdot [OH^-]}{[NH_3]}$$

tanto più debole è la base, tanto più piccolo è il valore della sua costante basica.

Gli acidi poliprotici sono quegli acidi che in soluzione acquosa possono fornire più di un protone.

Essi, nella loro molecola, **contengono più di un atomo di idrogeno**

acido solforico H_2SO_4 , l'acido solforoso H_2SO_3 , l'acido arsenico H_3AsO_4 e l'acido fosforoso H_3PO_3 .



per le quali possiamo scrivere tre costanti di dissociazione:

$$K_{a1} = \frac{[H_2AsO_4^-] \cdot [H_3O^+]}{[H_3AsO_4]} = 5,0 \cdot 10^{-3}$$

$$K_{a2} = \frac{[HAsO_4^{2-}] \cdot [H_3O^+]}{[H_2AsO_4^-]} = 1,8 \cdot 10^{-7}$$

$$K_{a3} = \frac{[AsO_4^{3-}] \cdot [H_3O^+]}{[HAsO_4^{2-}]} = 3,9 \cdot 10^{-12}$$

Soluzioni tampone

Una soluzione che contiene un acido debole in equilibrio con la sua base coniugata

In grado di mantenere inalterato il suo pH in seguito all'aggiunta di piccole quantità di acidi e basi forti.

La specie basica reagisce con i protoni, la specie acida con gli ioni OH⁻



$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}$$

$$[H^+] = \frac{K_a [HA]}{[A^-]} \quad pH = pK_a + \log_{10} \frac{[A^-]}{[HA]} \quad \text{Eq. di Henderson-Hasselbach}$$

I composti del carbonio – composti organici

Molecole a base di carbonio in legame più frequentemente con H, O e N (P e S)

Il carbonio è il solo elemento in grado di formare lunghe catene anche ramificate di atomi di carbonio legati da legami covalenti

Idrocarburi

Formati da esclusivamente C e H

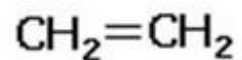
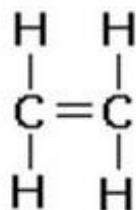
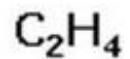


Idrocarburi saturi (alcani)

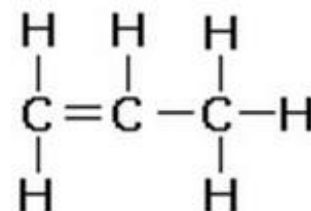
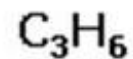
Nomi	Formule
metano	CH ₄
etano	C ₂ H ₆
propano	C ₃ H ₈
butano	C ₄ H ₁₀
pentano	C ₅ H ₁₂
esano	C ₆ H ₁₄
eptano	C ₇ H ₁₆
ottano	C ₈ H ₁₈
nonano	C ₉ H ₂₀
decano	C ₁₀ H ₂₂

Sono apolari, le molecole interagiscono con interazioni di Van der Waals, fino a 4 atomi di carbonio sono gassosi a T ambiente

Idrocarburi insaturi (alcheni)



ETENE
(o ETILENE)



PROPENE
(o PROPILENE)

Gruppi funzionali dei composti organici

Idealmente gli altri composti organici si formano per sostituzione di un gruppo metile terminale o un gruppo $-\text{CH}_2-$ intermedio con un altro gruppo chimico

$-\text{CH}_2\text{OH}$ gruppo alcolico

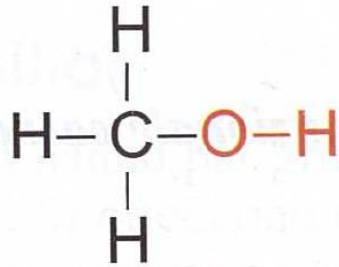
$\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ -\text{C}=\text{O} \end{array}$ gruppo aldeidico

$>\text{C}=\text{O}$ gruppo chetonico

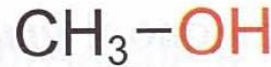
$-\text{COOH}$ gruppo carbossilico o carbossile

Alcoli

-OH è un gruppo polare

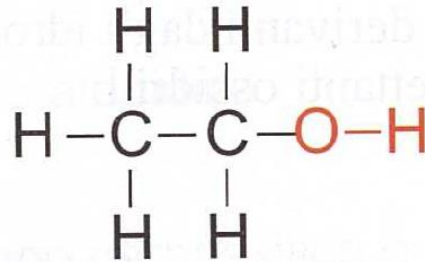


Formula di struttura



Formula condensata

Metan-olo



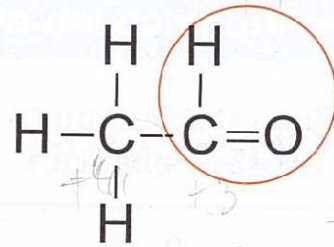
Formula di struttura



Formula condensata

Etan-olo

Aldeidi

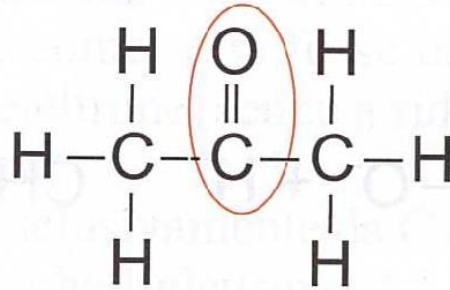


Formula di struttura di un'aldeide
(acetaldeide, derivata dall'etanolo)



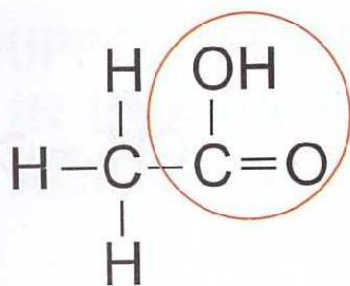
Formula condensata

Chetoni



Formula di struttura di un chetone (acetone)

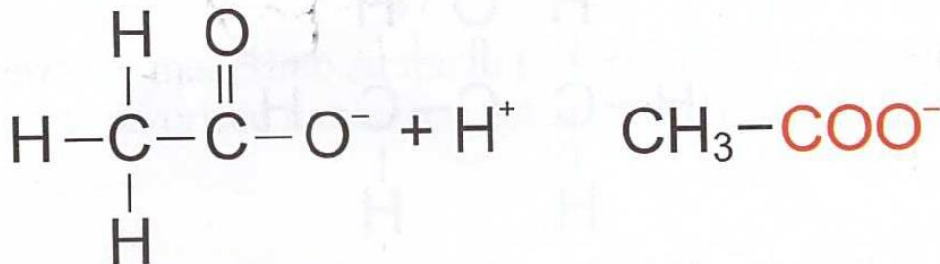
Acidi carbossilici



Formula di struttura



Formula condensata



Nome dello ione = acetato

ETERI

Questi composti si possono considerare derivati dal legame di due molecole di alcol (legame etere) con l'eliminazione di una molecola di acqua.

L'etere etilico era usato in medicina come anestetico.



Formazione dell'etere etilico per condensazione di due alcoli.

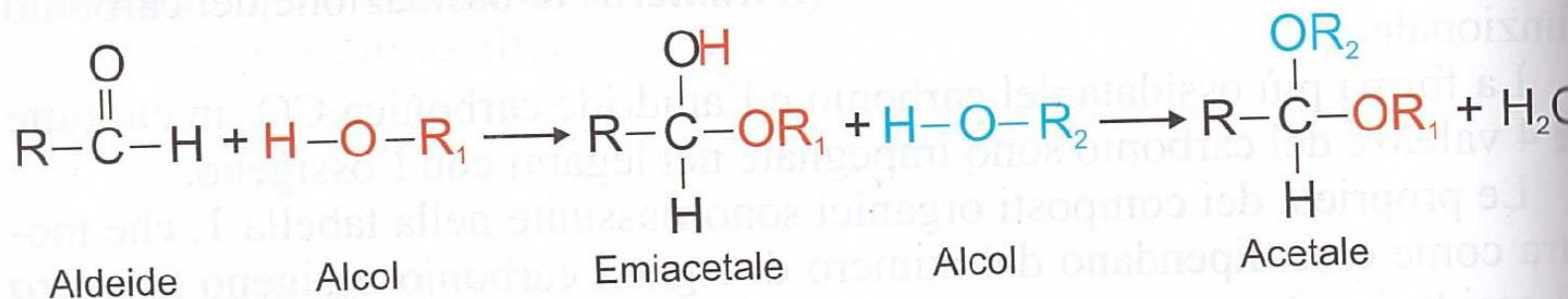
La formula condensata dell'etere etilico è: $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$

ACETALI

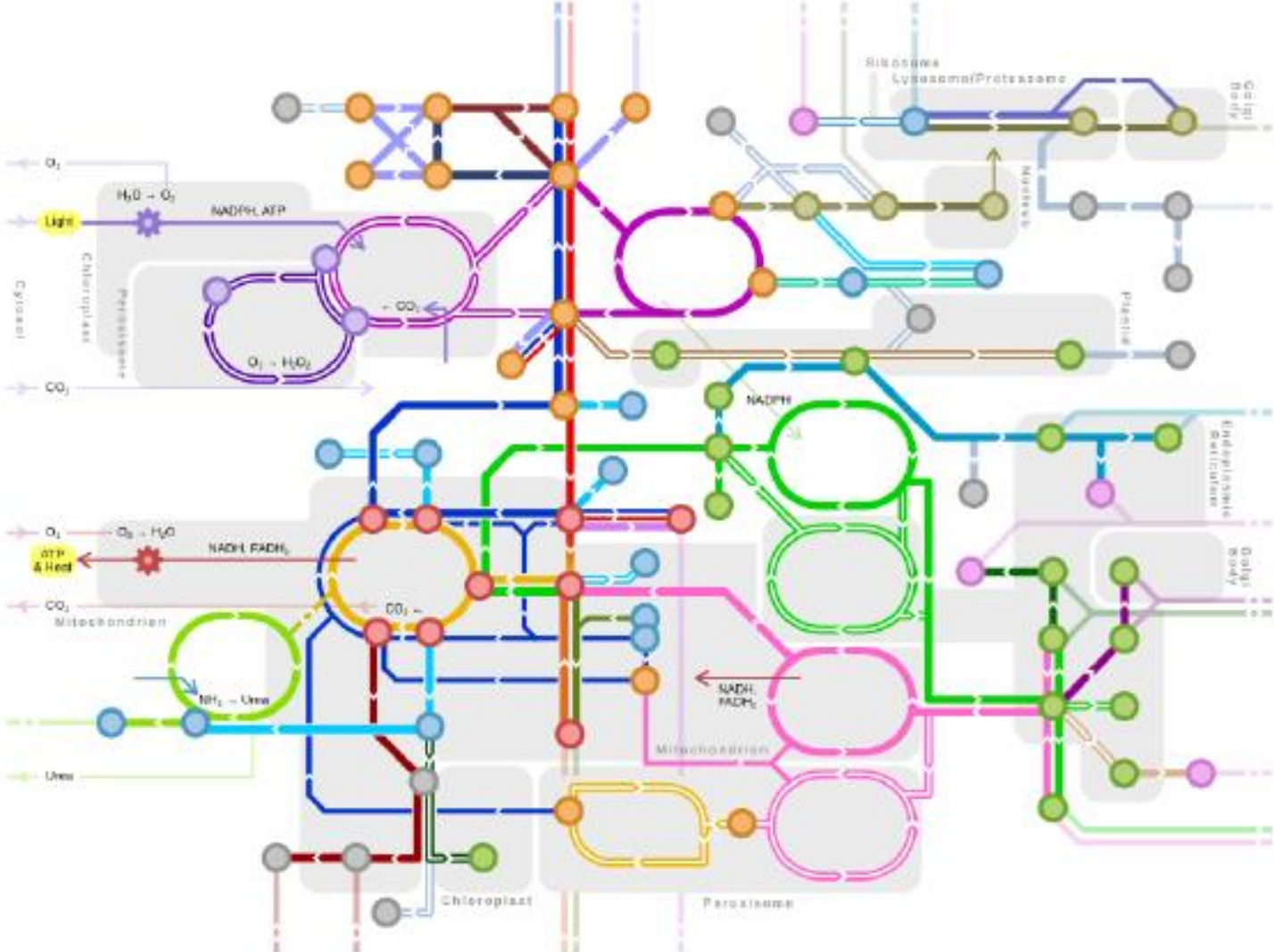
L'acetale si forma dalla reazione fra aldeide (o chetone) ed alcol con eliminazione di acqua.

L'aldeide può legare una molecola di alcol: legame emiacetalico (presente nella struttura ad anello dei monosaccaridi) (vedi capitolo 4).

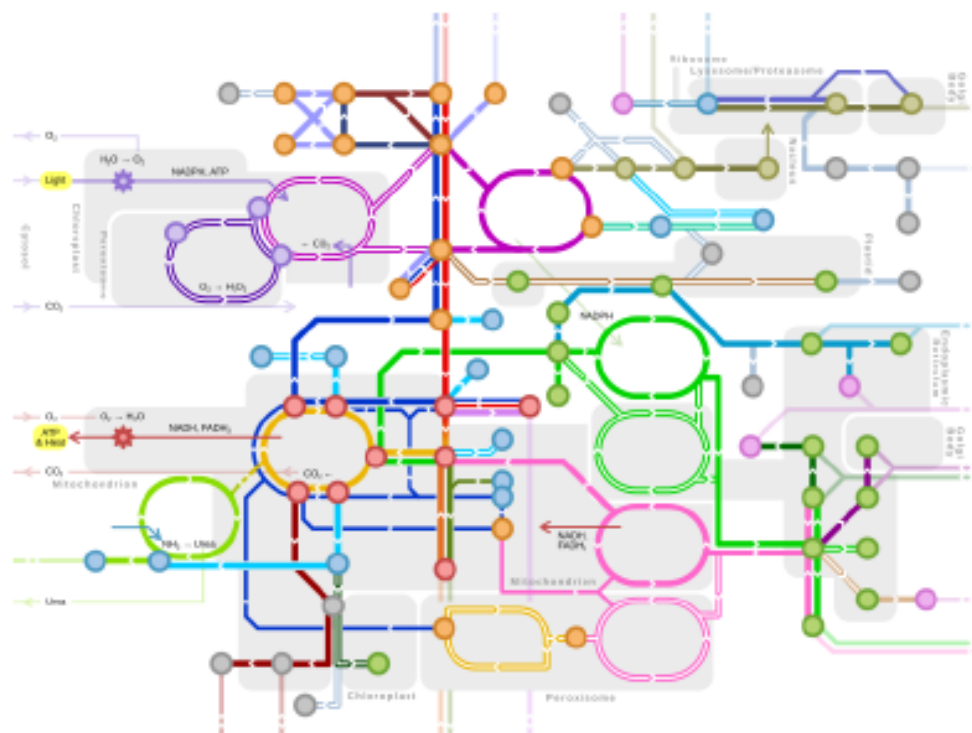
L'emiacetale può a sua volta legare una seconda molecola di alcol: legame acetalico propriamente detto (il legame acetalico unisce i monosaccaridi a dare glucidi complessi) (vedi capitolo 4).



METABOLISMO CELLULARE: insieme tutte reazioni chimiche all'interno di una cellula

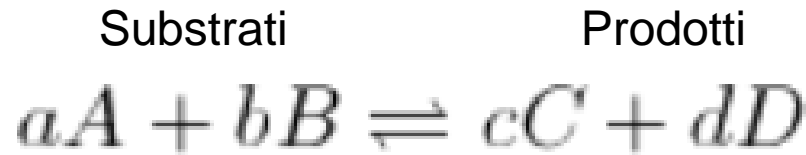


Il metabolismo

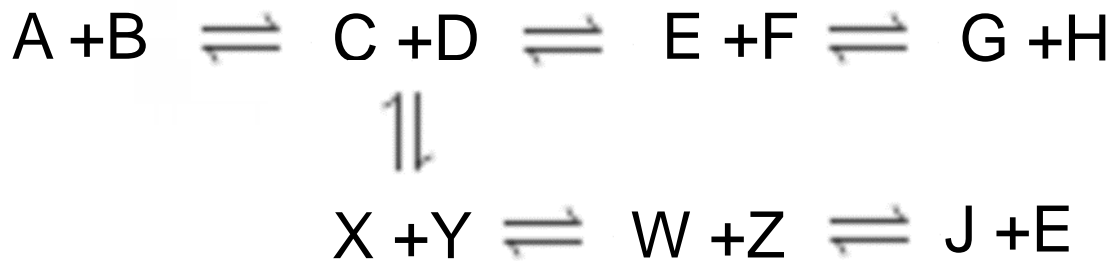
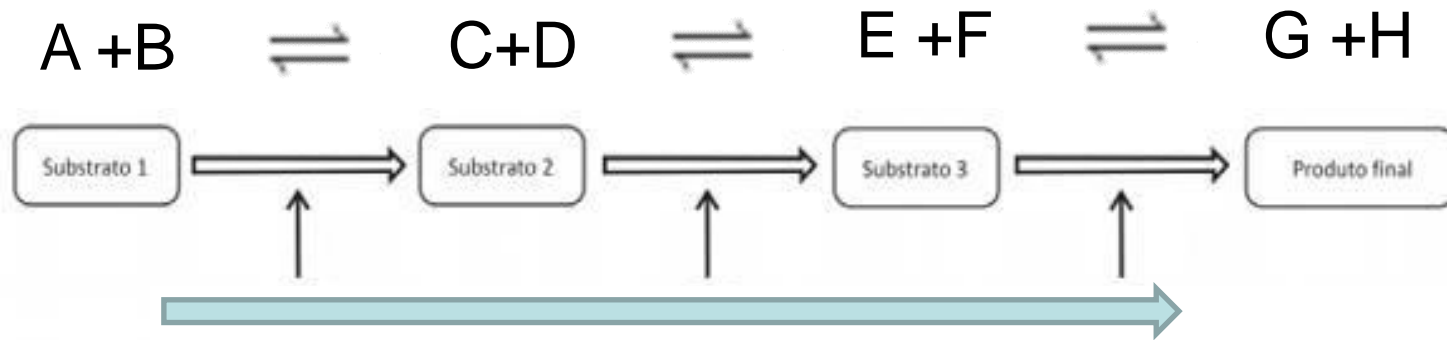


Una **pathway metabolica (via metabolica)** è una sequenza di reazioni chimiche in cui i prodotti di una reazione diventano i substrati della reazione successiva fino alla formazione di un metabolita finale

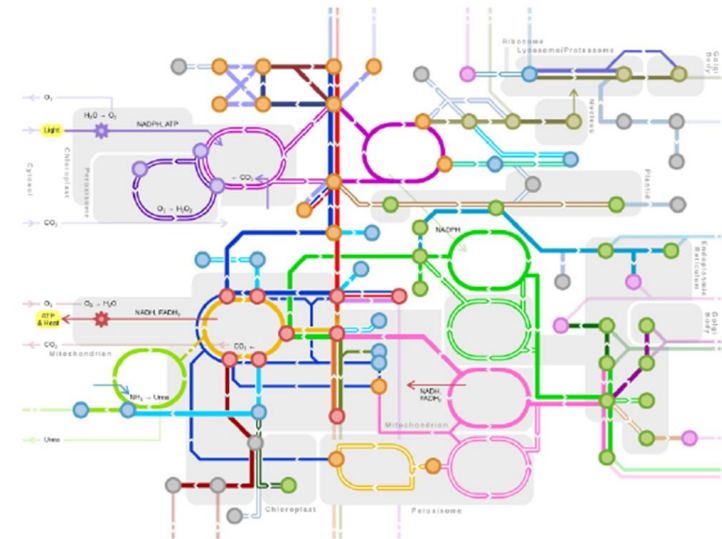
Una reazione chimica è un processo in cui l'energia rilasciata dalla rottura di un legame chimico covalente viene utilizzata per creare nuovi legami tra atomi diversi (gli atomi si riarrangiano in molecole diverse da quelle iniziali)



Via metabolica



Le vie metaboliche sono tra loro **integrate**: gli intermedi di una possono diventare i substrati di un'altra



Tutte le pathways metaboliche hanno i seguenti protagonisti:

1.SUBSTRATI le molecole di partenza della pathway metabolica

2.INTERMEDI DI REAZIONE che si formano tra l'inizio e la fine della catena

3.ENZIMI catalizzano ognuna delle reazioni chimiche

4.TRASPORTATORI di ENERGIA (ATP) donano energia a reazioni che ne hanno bisogno (per formare legami chimici) o accumulano energia (chimica) quando viene prodotta (rilasciata) durante una reazione chimica (per rottura di legami chimici)

5.PRODOTTI: composti chimici generati al termine della catena metabolica

Le macromolecole che costituiscono gli esseri viventi (ruolo strutturale e funzionale) :

PROTEINE

GLUCIDI (ZUCCHERI, CARBOIDRATI, SACCARIDI)

LIPIDI (GRASSI)

ACIDI NUCLEICI (DNA e RNA)

VITAMINE e COENZIMI (*coadiuvano l'attività di altre macromolecole*)

Composti organici (composti del carbonio): a base di carbonio legato ad ossigeno, idrogeno ed azoto

Gruppi funzionali dei composti organici

I composti organici formati da catene più o meno lunghe di atomi di C legati all'idrogeno. Possono essere presenti anche altri atomi come O, N, P e Cl (eteroatomi) che da soli o in raggruppamenti fra loro formano i **GRUPPI FUNZIONALI** del composto (polifunzionali)

Sono gruppi chimici con definita e caratteristica reattività chimica

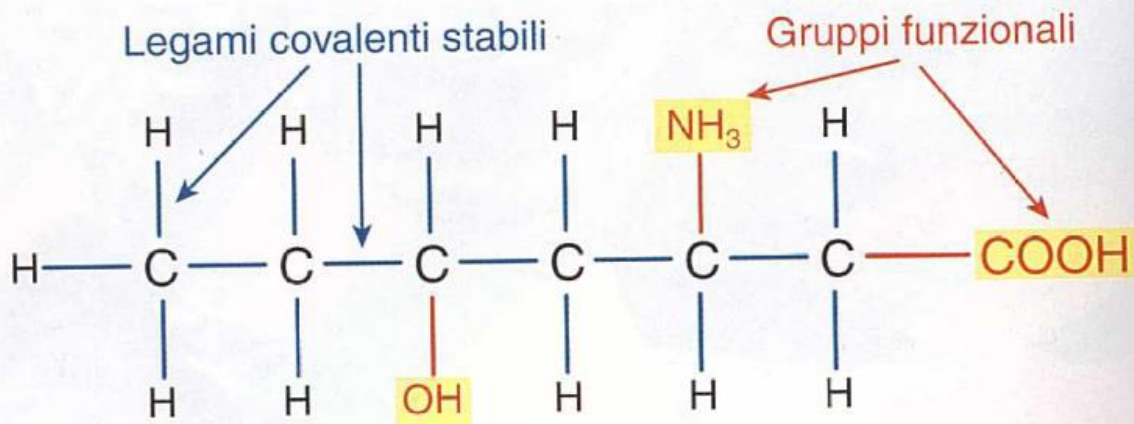
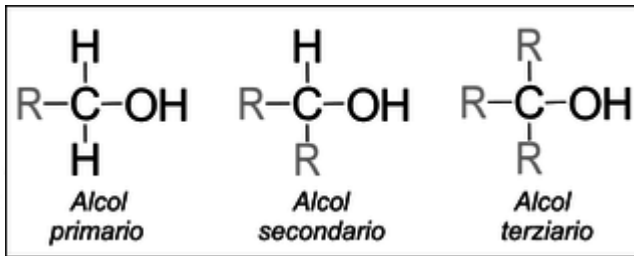


Figura 1. Struttura di un composto del carbonio caratterizzato da legami covalenti (C-H; C-C; C-O; C-N) e da gruppi funzionali (OH; COOH; NH₃).

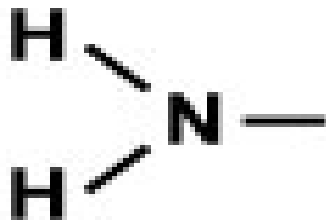
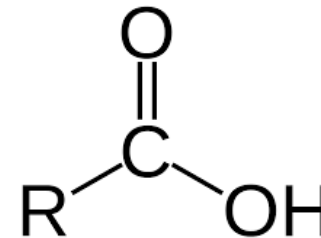
$-\text{CH}_2\text{OH}$ gruppo alcolico



$\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ -\text{C}=\text{O} \end{array}$ gruppo aldeidico

$\text{>C}=\text{O}$ gruppo chetonico

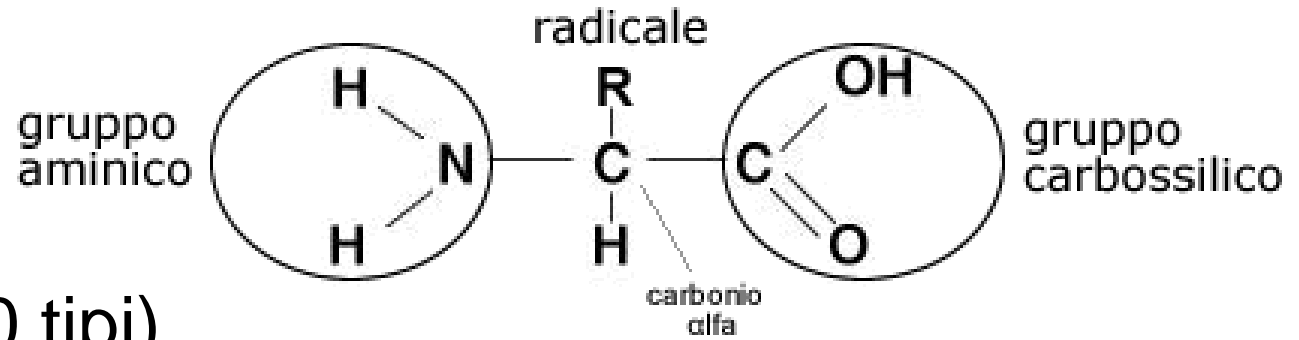
$-\text{COOH}$ gruppo carbossilico o carbossile



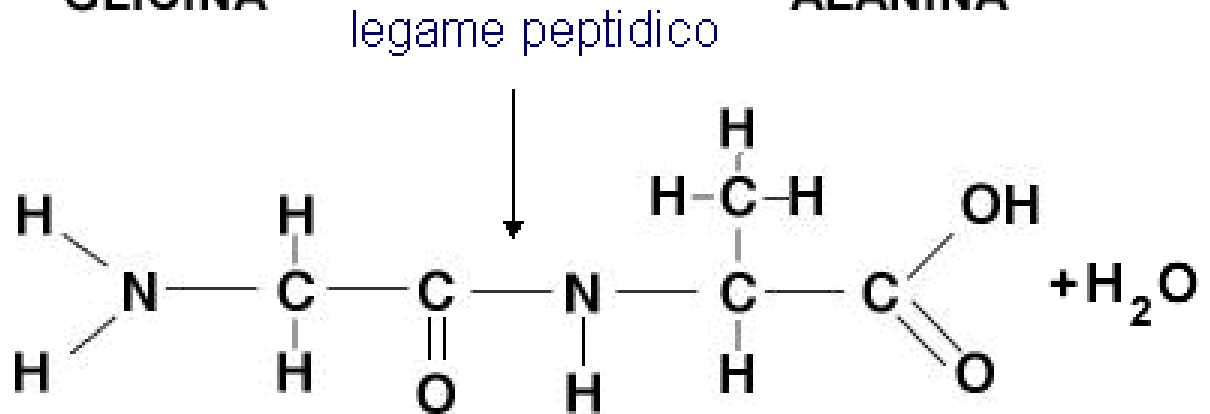
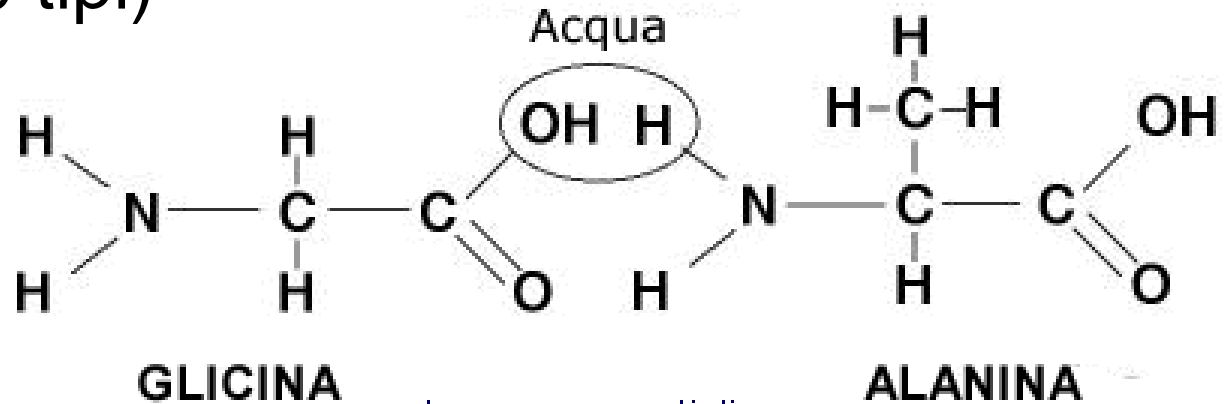
gruppo
amminico

- SH gruppo sulfidrilico

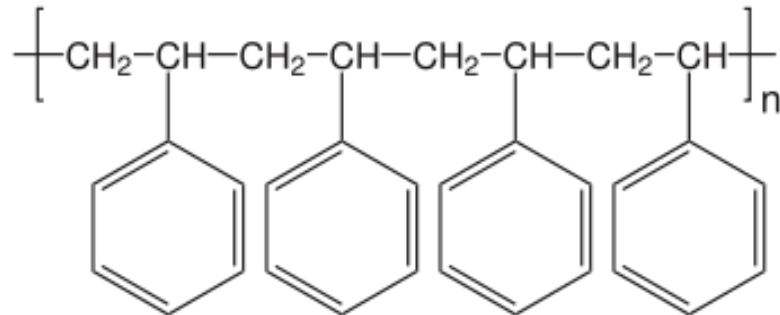
Le proteine: polimeri lineari non ramificati



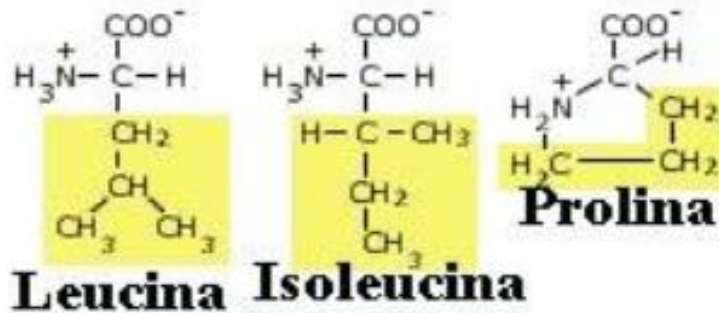
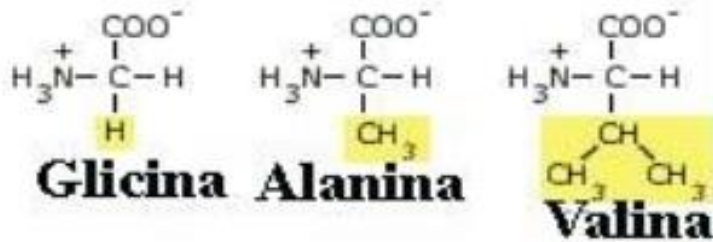
α -aminoacidi (20 tipi)



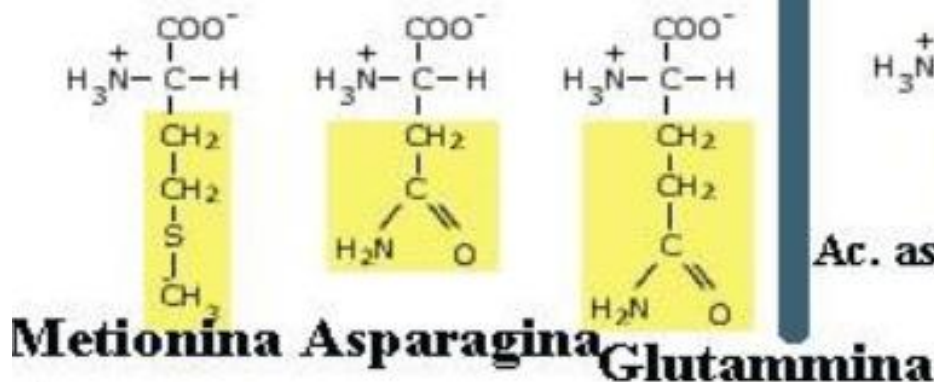
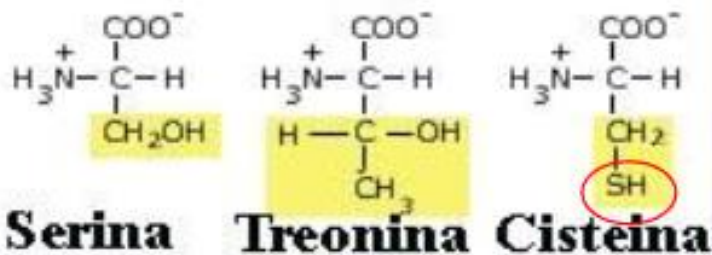
Polimero: Un polimero è una macromolecola, ovvero una molecola dall'elevato peso molecolare, costituita da un gran numero di molecole sottomultiple (dette unità ripetitive o monomeri), uguali o simili tra loro, unite "a catena" mediante la ripetizione dello stesso tipo di legame covalente.



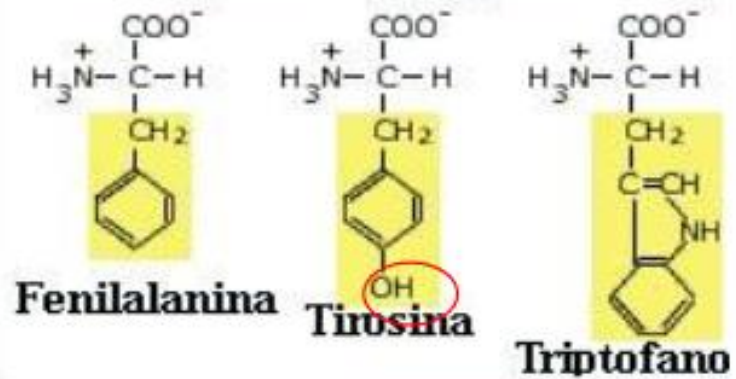
Aminoacidi con R non polare



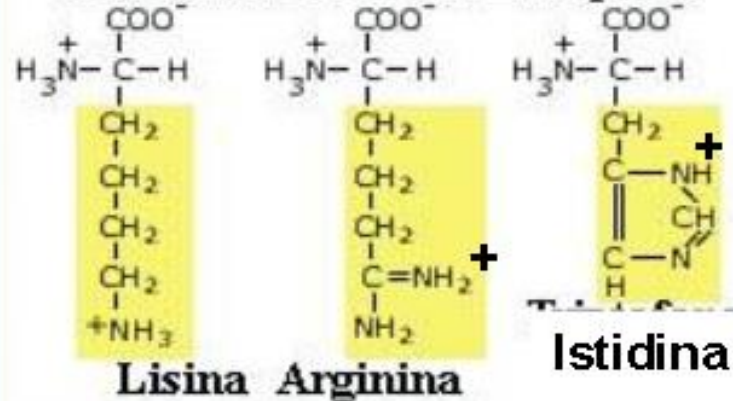
Aminoacidi con R polare



Aminoacidi con gruppi aromatici



Aminoacidi con R carico posit.



R carico Negativ.

Ac. aspartico

Ac. glutammico

Tabella 3.1
Abbreviazioni degli aminoacidi.

Amino acidi	tre lettere (*)	una lettera
Alanina	Ala	A
Arginina	Arg	R
Asparagina	Asn	N
Aspartato	Asp	D
Cisteina	Cys	C
Glicina	Gly	G
Glutamina	Gln	Q
Glutammato	Glu	E
Istidina	His	H
Isoleucina	Ile	I
Leucina	Leu	L
Lisina	Lys	K
Metionina	Met	M
Fenilalanina	Phe	F
Prolina	Pro	P
Serina	Ser	S
Treonina	Thr	T
Triptofano	Trp	W
Tirosina	Tyr	Y
Valina	Val	V

RUOLO DELLE PROTEINE IN UN ORGANISMO (estremamente versatili)

Catalizzatori (enzimi)

specie chimica che interviene durante lo svolgimento di reazione chimica aumentandone la velocità, rimanendo comunque inalterato al termine della stessa (a differenza dei reagenti, che si consumano al procedere della reazione)

Funzione strutturale

Sono le principali componenti del tessuto connettivo, cartilagine, ossa, si trovano in tutti i tessuti dell'organismo negli spazi extracellulari (matrice extracellulare-Collagene, elastina), si trovano sulla membrana cellulare e in quella di tutti gli organelli cellulari.

Trasporto

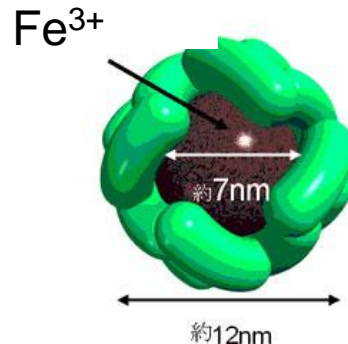
Dentro e fuori una cellula (proteine di membrana)

Da un compartimento cellulare all'altro

Da un tessuto all'altro attraverso il sangue (emoglobina-ossigeno, lipoproteine-grassi)

Deposito

Ferritina: ferro



Funzione contrattile

Muscolo: actina e miosina

Regolazione ormonale

Insulina, glucagone, paratormone (cellule ad attività endocrina, gli ormoni agiscono su cellule bersaglio. Poste anche su tessuti molto distanti dal sito di produzione dell'ormone)

Protezione

Gli anticorpi sono immunoglobuline ovvero proteine che legano il corpo estraneo che deve essere fagocitato dalle cellule del sistema immunitario.

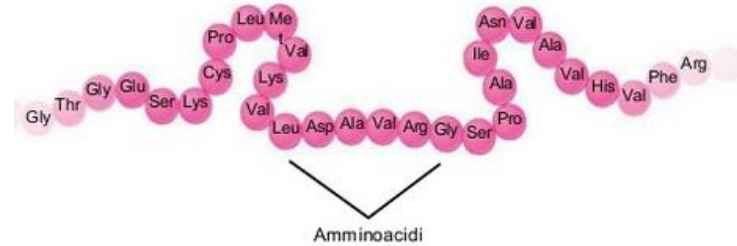
Regolazione dell'espressione genica

Fattori di trascrizione

Trasduzione del segnale

La **trasduzione intracellulare del segnale** è la catena di reazioni che, ricevendo segnali da molecole messaggere (es. ormoni) tramite recettori proteici della superficie cellulare, interagisce con bersagli molecolari intracellulari di vario tipo per attivare o disattivare l'espressione genica di fattori di trascrizione, i quali sono essenziali per la regolazione dell'espressione genica di altri geni.

Una catena lineare di amminoacidici è chiamata "**polipeptide**" (ovvero una catena di più amminoacidi legati da legami peptidici). Polipeptidi brevi, contenenti meno di circa 20-30 amminoacidi, sono comunemente chiamati **peptidi** o talvolta **oligopeptidi**.



Per proteina si intende il polimero FUNZIONALE: o da singola catena polipeptidica o da più catene polipeptidiche.

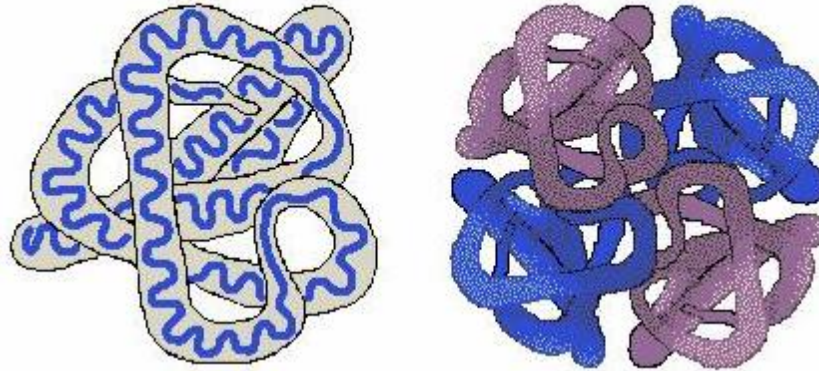
Quanto può essere lunga la catena polipeptidica di una proteina? Da qualche centinaio a qualche migliaio di a.a.

Quante proteine diverse possono essere espresse in una cellula?

19000-20000 geni ciascuno codifica per una (o più) catene polipeptidiche.

Cosa rende una proteina «funzionale»: l'assunzione di una
specifica e caratteristica **CONFORMAZIONE**

struttura tridimensionale data dal ripiegamento nello spazio della catena polipeptidica e, per alcune proteine, dall'associazione di due o più catene polipeptidiche ripiegate



La **conformazione** di una proteina è in stretta relazione con la sua **funzione**....

Il cambiamento o perdita della conformazione comporta perdita della funzionalità

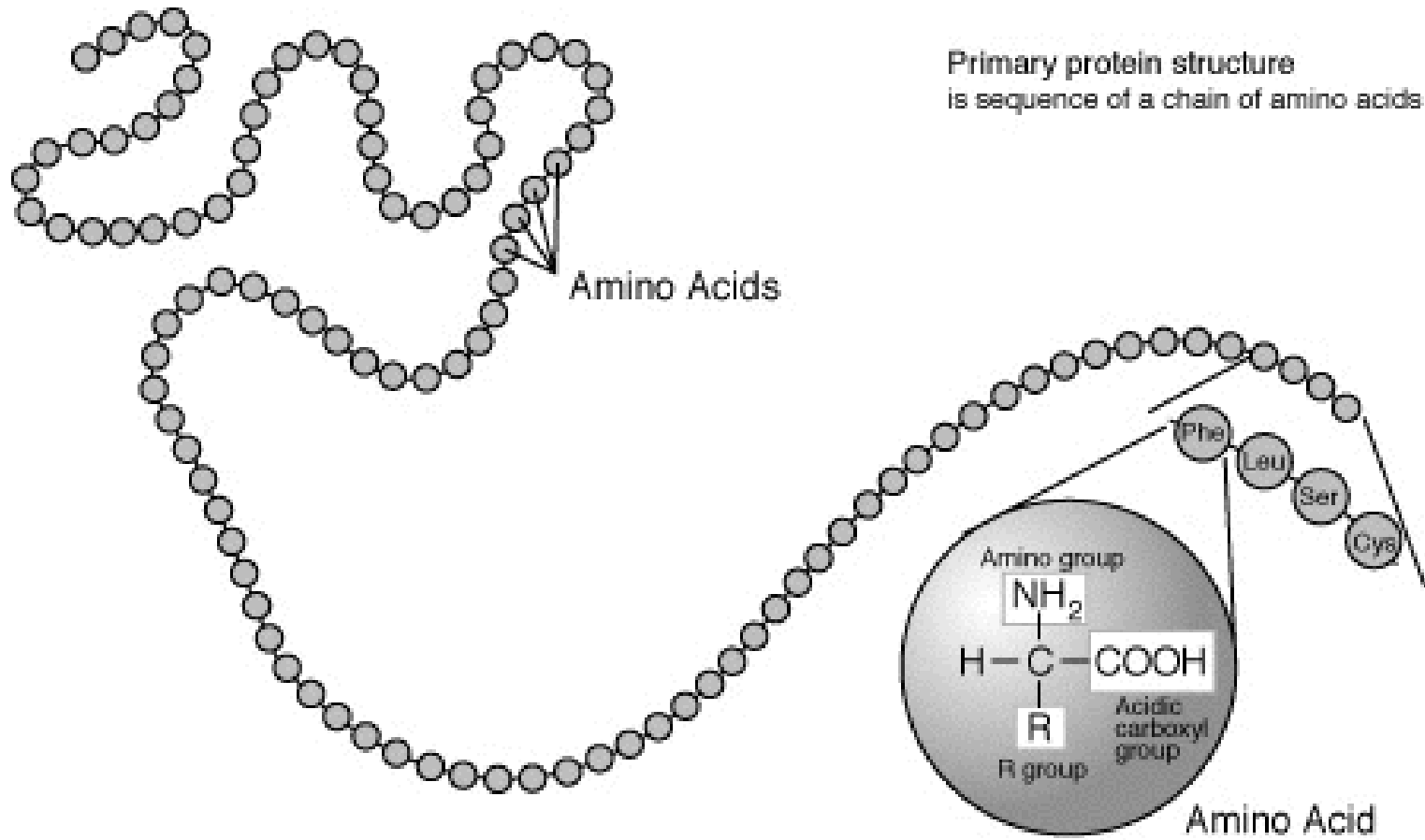
Nella **conformazione** di una proteina si possono distinguere quattro livelli gerarchici di strutturazione

Struttura primaria

Struttura secondaria

Struttura terziaria

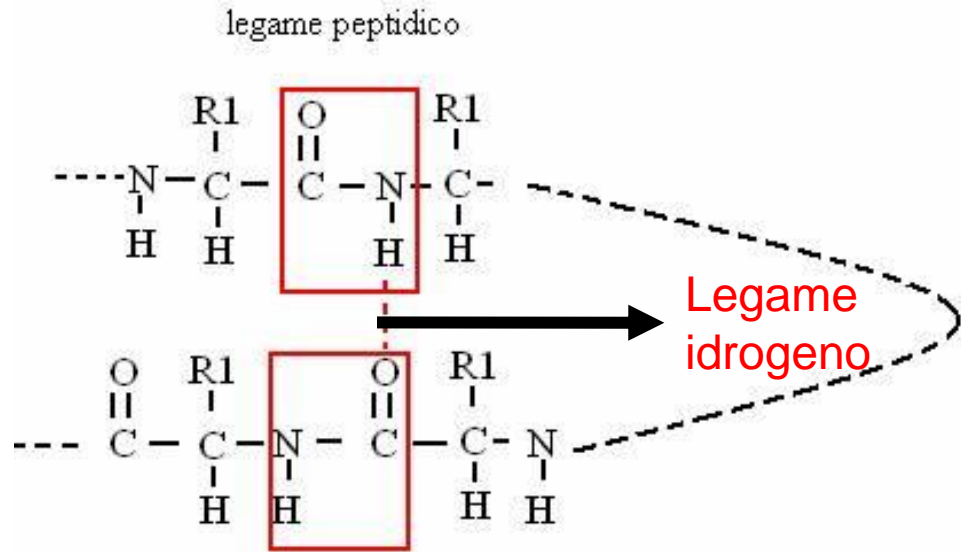
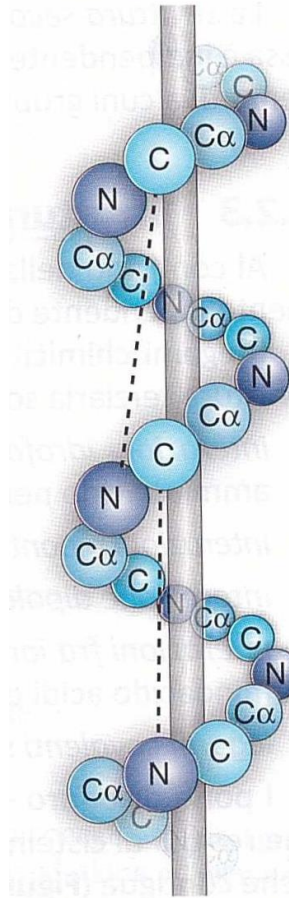
Struttura quaternaria



Struttura primaria: è definita dalla semplice catena lineare di aminoacidi

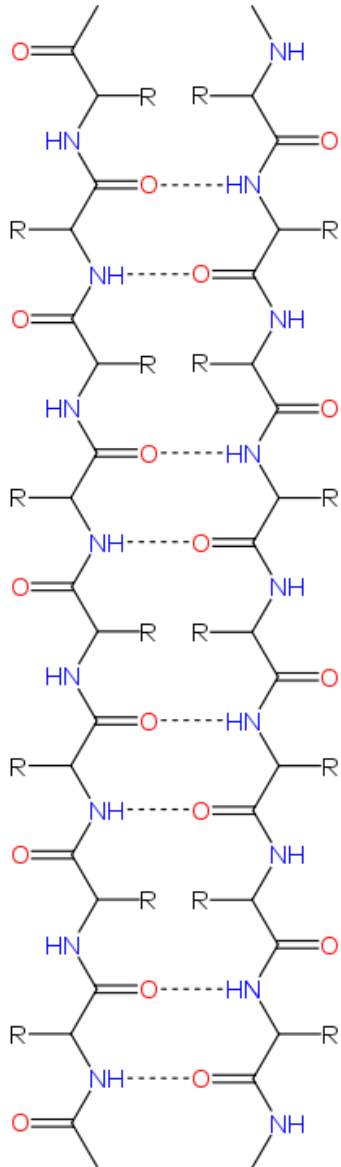
struttura secondaria: può avere due diverse conformazioni:

α -elica

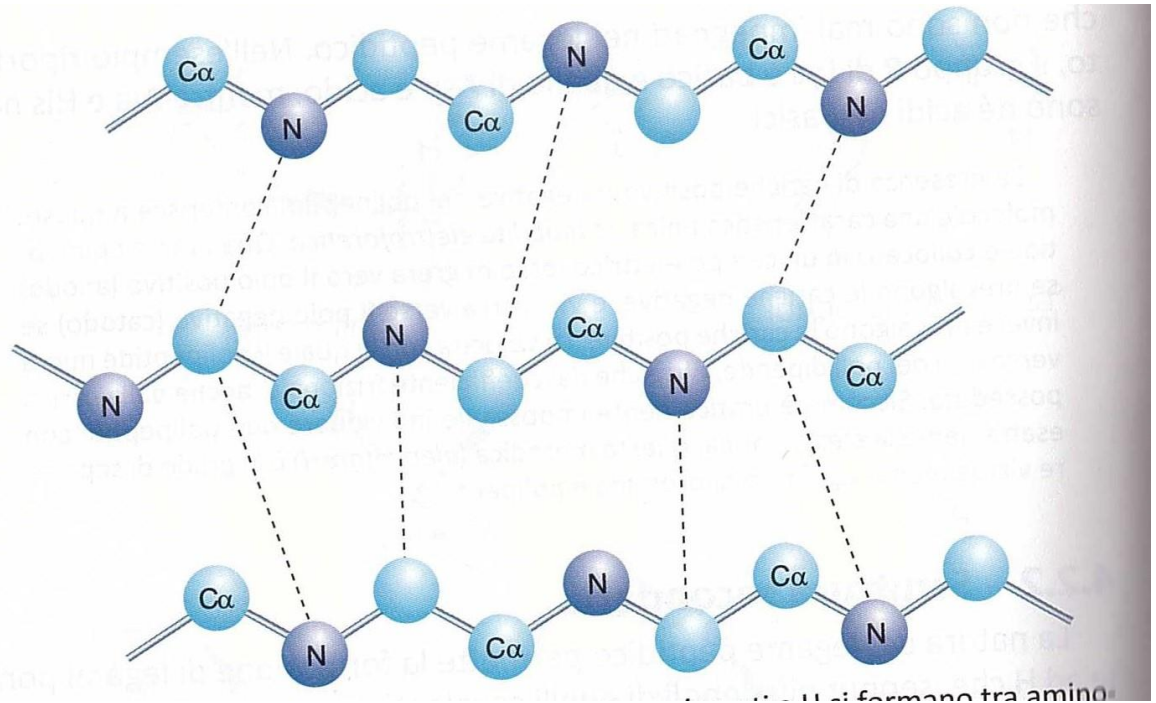


Il legame idrogeno si forma tra l'idrogeno del N del gruppo amminico di un a.a e l'O del gruppo carbonilico del quarto più avanti nella stessa catena a.a.

β -foglietto

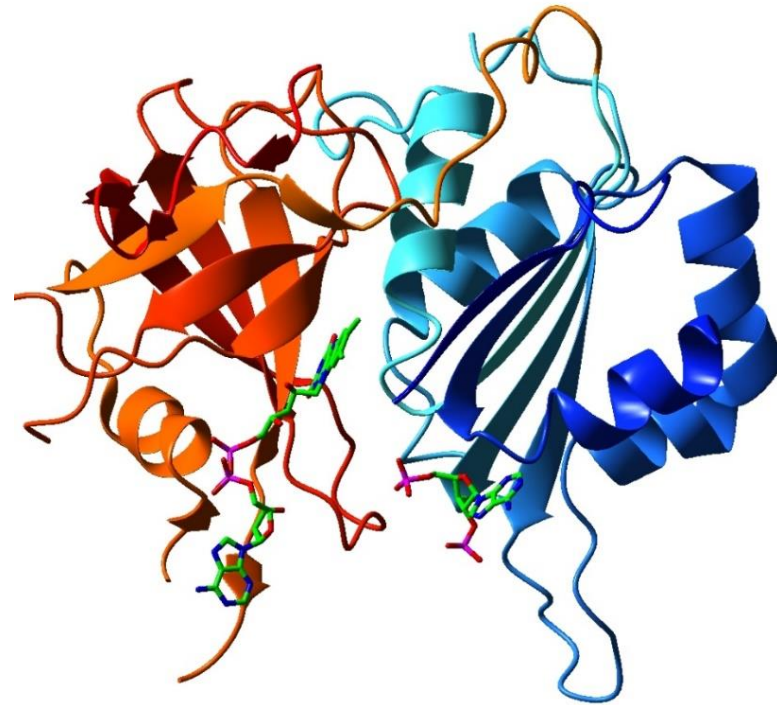


Struttura planare da cui
i residui R
sporgono
alternativamente al di
sotto ed al di sopra del
piano

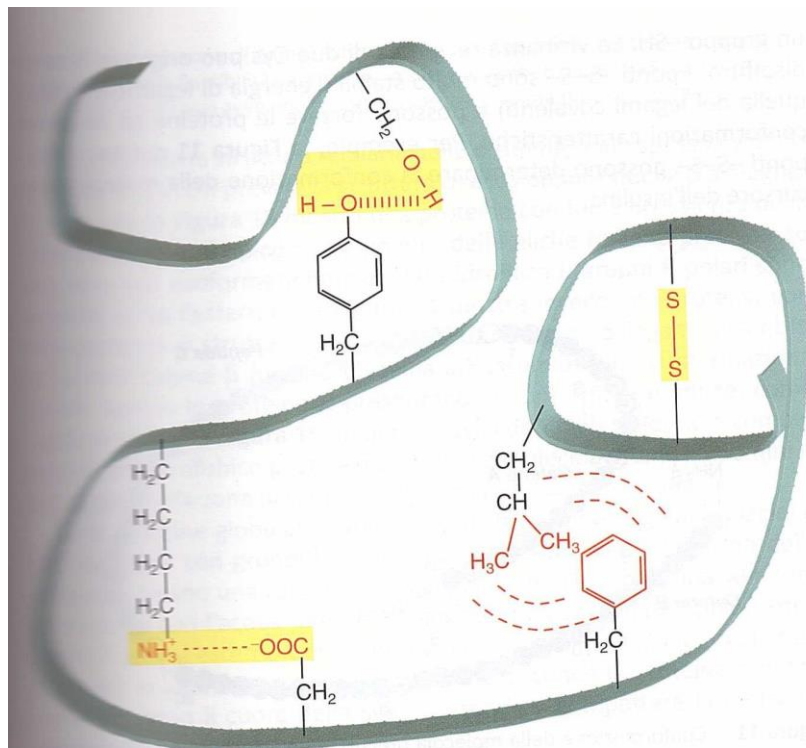


Struttura terziaria

Si combinano regioni della proteine ad alfa elica, con regioni a beta foglietto collegate da regioni random coil (avvolgimento casuale)



Gruppi prostetici, gruppi molecolari di tipo non proteico che nelle **proteine**, cosiddette **coniugate**, sono uniti alla parte proteica della molecola

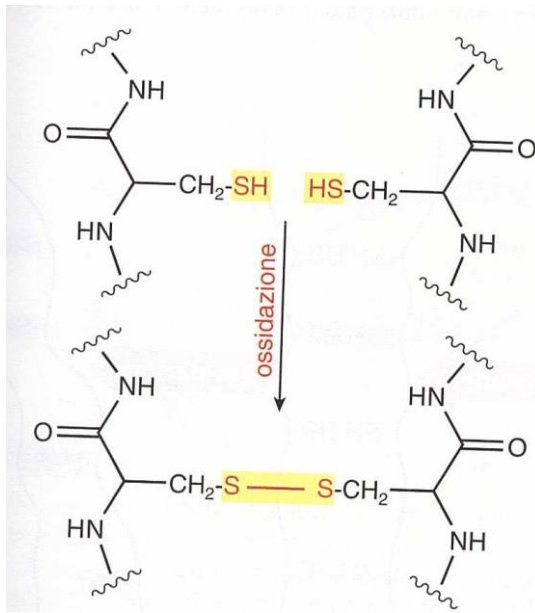


Stabilizzata da interazioni deboli fra i gruppi laterali di a.a. anche distanti tra loro lungo la catena ma vicini a seguito del ripiegamento.

Legami idrogeno

Interazioni elettrostatiche

Interazioni di van der Waals (dipolo-dipolo o interazioni idrofobiche)



Ponte disolfuro tra due amminoacidi di cisteina

I gruppi $-SH$ dei 2 a.a si condensano con un processo di ossidazione ed eliminazione di 2 atomi di H

Struttura quaternaria

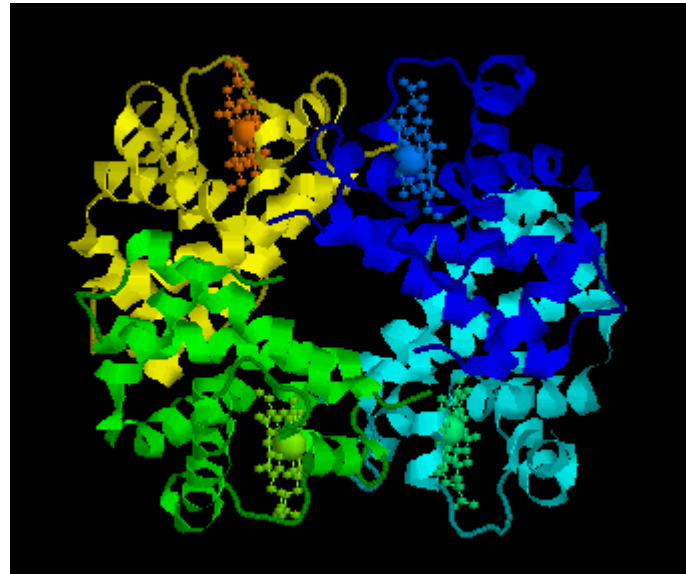
Dall'associazione di due o più catene polipeptidiche, ciascuna delle quali dotata di struttura terziaria.

Catena polipeptidica: subunità

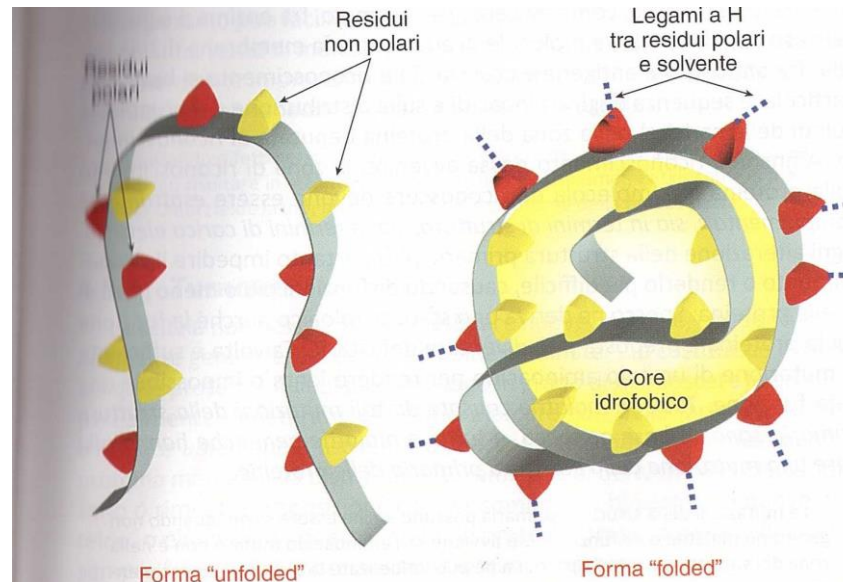
Dimero, trimero, tetramero.....

Le subunità possono essere identiche OMO-

Le subunità possono essere diverse ETERO-



- Il ripiegamento della proteina dopo la sua traduzione (**folding**) **processo spontaneo**, che porta la proteina ad assumere la conformazione dal punto di vista **ENERGETICO più stabile**
- ogni proteina, data la sua sequenza di amminoacidi, può assumere **UNA SOLA** conformazione finale, funzionale
- stabilità energetica: massimizzare il numero di interazioni deboli tra a.a. + distribuzione degli a.a. polari ed apolari



Perdita della conformazione di una proteina- DENATURAZIONE

Processi fisici o chimici (agenti denaturanti) :

Temperatura: energia termica rompe i legami deboli che stabilizzano la conformazione

Agenti riducenti : rompono i legami disolfuro

Variazioni di pH (acidi o basi) : rottura legami elettrostatici

Concentrazione di sali: rottura legami elettrostatici

Reversibile (se tolto l'effetto denaturante la proteina torna alla conformazione iniziale)

Irreversibile

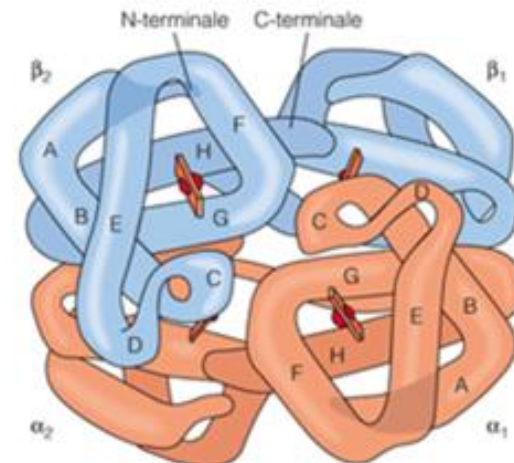
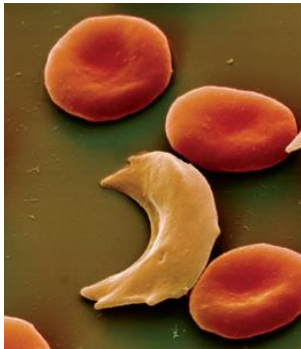
Perdita della conformazione: mutazioni genetiche

La struttura primaria di una proteina determina la conformazione quindi la funzione che essa svolge

Anche una piccola variazione nella sequenza a causa di una mutazione genetica può renderla inattiva perché la proteina potrebbe assumere una nuova conformazione non funzionale – stato patologico

L'anemia falciforme è una malattia molto grave del sangue causata da un'alterazione dell'emoglobina che la rende meno capace di trasportare ossigeno. Tale alterazione è dovuta alla sostituzione di un solo amminoacido

EMOGLOBINA (Hb)



Piccole variazioni reversibili della conformazione di una proteina sono sfruttate in condizioni fisiologiche per modularne la funzione

Proteine di trasporto

Enzimi

Interazione actina-miosina

Interazione antigene-anticorpo

Interazioni ormone-recettore

I legami deboli che mantengono la conformazione della proteina possono essere rotti e riformati al variare di condizioni fisiologiche come pH, concentrazioni di ioni come Ca^{2+} , legame alla proteina di altre piccole molecole, con conseguenze sulla sua conformazione e quindi sulla sua funzione

Modulazione del metabolismo

1. La cellula è in grado di regolare il proprio metabolismo modificando la conformazione delle proteine

2. Modulazione della concentrazione:

§ a livello dei meccanismi di sintesi e degradazione delle proteine

(turnover delle proteine)

Più dispendioso dal punto di vista energetico più lento (meno immediato)

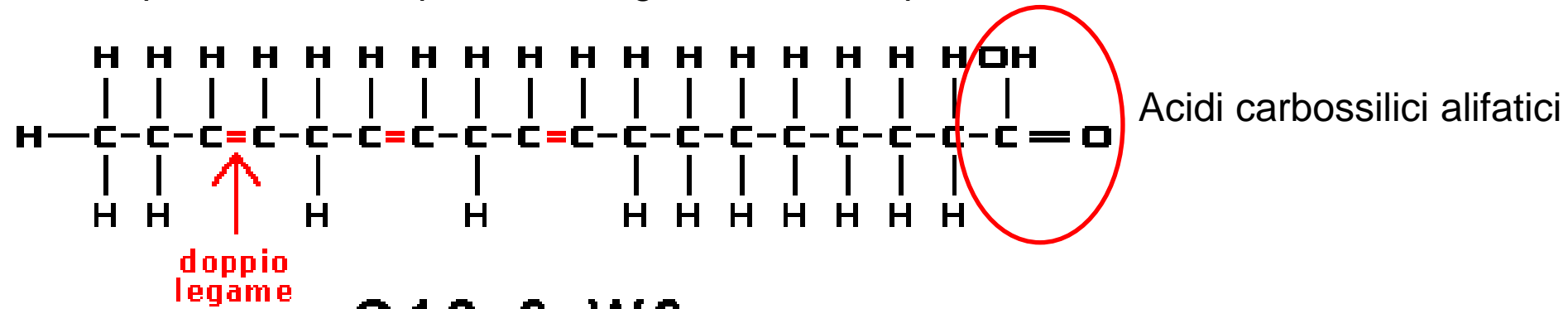
ma più duraturo nel tempo

Lipidi: costituiti da carbonio, idrogeno, ossigeno, sono costituiti da un'ampia gamma di classi di composti tutti insolubili in acqua e solubili in solventi apolari

Acidi grassi, trigliceridi, colesterolo, fosfolipidi, vitamine liposolubili (A, E, D, K)

ACIDI GRASSI

- Funzione energetica
- Componenti di altri lipidi come trigliceridi , fosfolipidi etc

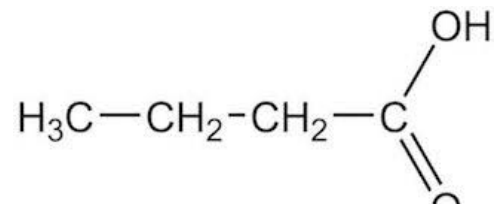


- I più abbondanti numero pari di atomi di C (da 4 a 24 massimo- i più abbondanti più di 14 C)
- **Saturi** e **Insaturi**

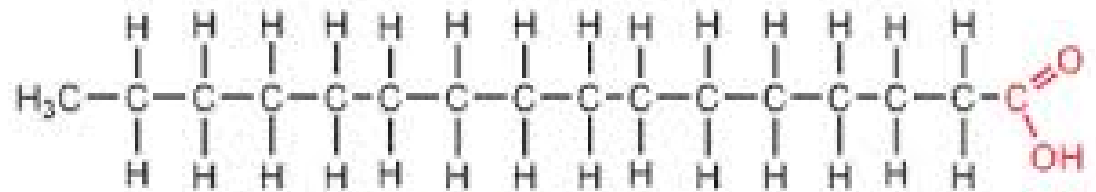
I principali acidi grassi (essenziali e non essenziali)

Saturi

Acido butirrico

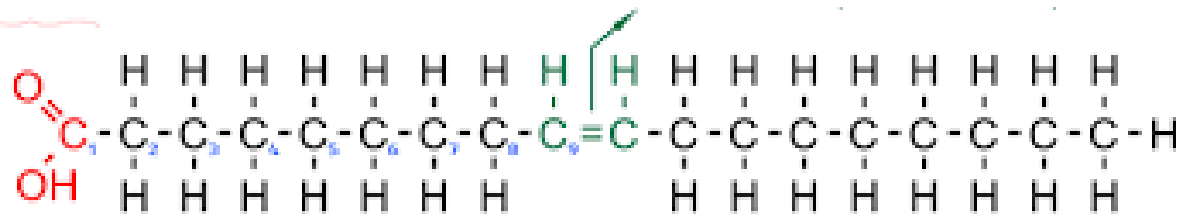


Acido palmitico



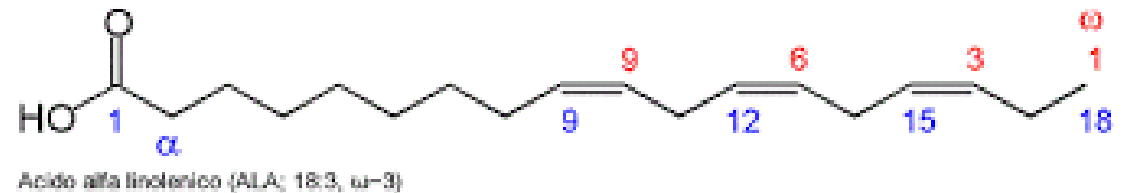
Monoinsaturi

Acido oleico

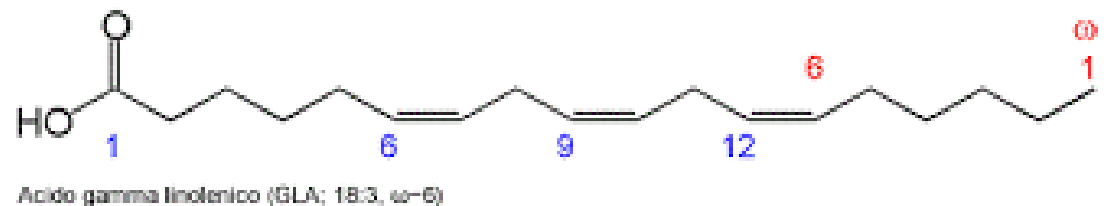


Polinsaturi

Acido linolenico ($\omega 3$)



Acido linoleico ($\omega 6$)



Trigliceridi o Triacilgliceroli

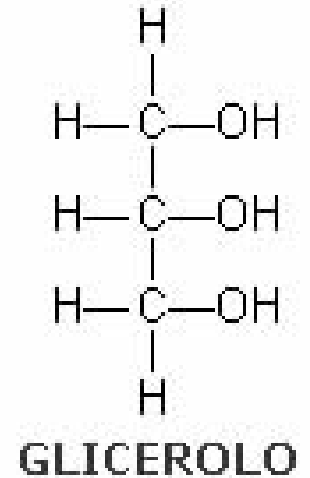
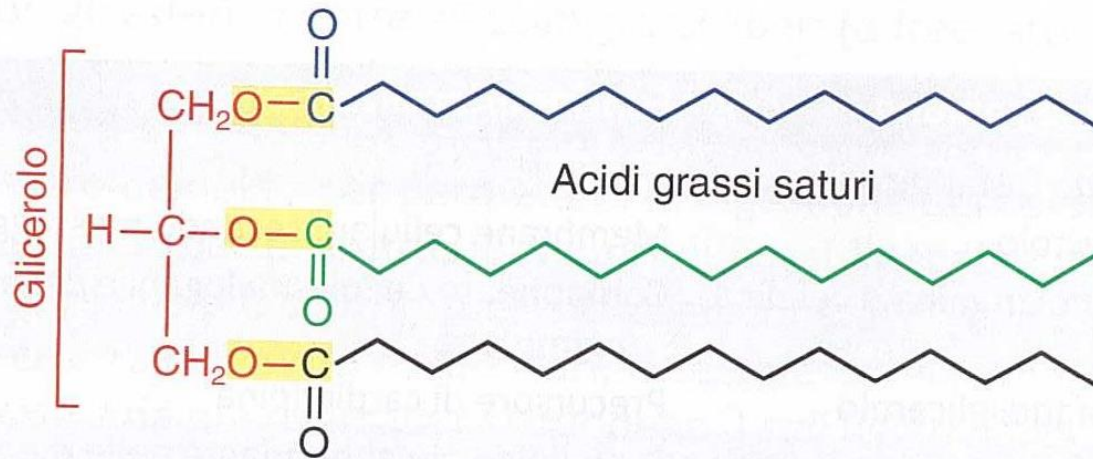


Figura 4. Struttura di un trigliceride, risultato della esterificazione dei gruppi alcolici $-\text{OH}$ del glicerolo con i gruppi $-\text{COOH}$ degli acidi grassi (il legame estereo è evidenziato dal riquadro giallo). Gli acidi grassi sono rappresentati in colori diversi ad indicare che ogni molecola di trigliceride può essere formata da 3 acidi grassi diversi in varie composizioni, anche insaturi.

Forma in cui acidi grassi immagazzinati nel tessuto adiposo e trasportati nel sangue

Funzione di protezione termica

Funzione di protezione meccanica di alcuni organi

FOSFOLIPIDI

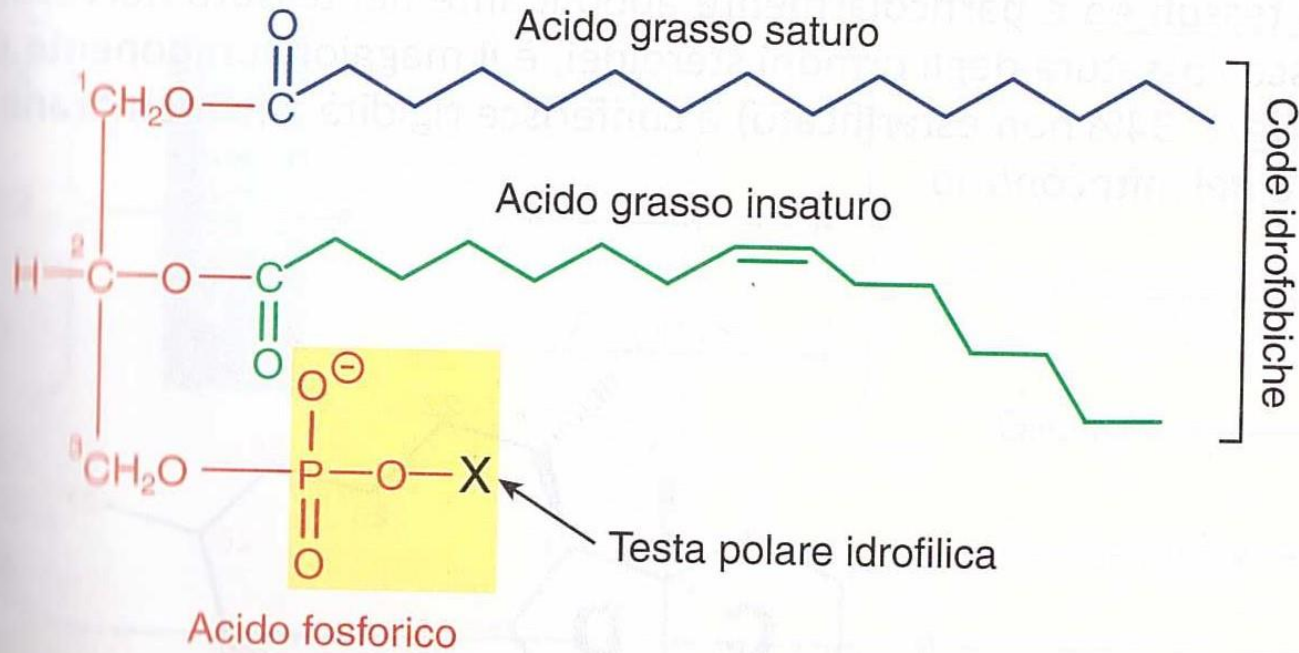
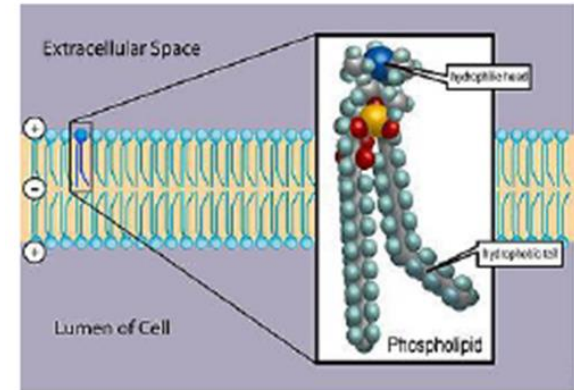


Figura 9. Fosfolipide, risultato della sostituzione dell'acido grasso combinato con P_i nei trigliceridi con un gruppo fosfato, che può a sua volta essere legato ad un'altra molecola o base X, dando origine a diversi tipi di fosfolipidi.

- X gruppo carico o polare

§ MOLECOLA ANFIPATICA

§ Ruolo Strutturale - membrane



§ Precursori della sintesi di regolatori metabolici

Quelli della serie ω 3 e ω 6 precursori della sintesi per esempio degli **eicosanoidi** quali prostaglandine, trombossani, prostacicline, leucotrieni che mediano importanti funzioni biologiche come pressione sanguigna, aggregazione piastrinica, processi infiammatori, immunoregolazione

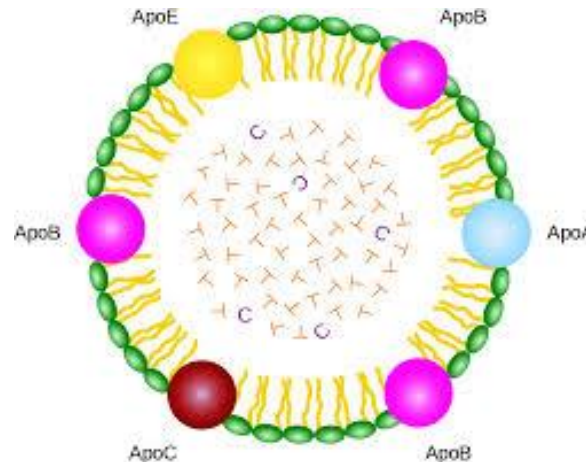
§ Trasporto plasmatico dei lipidi

I lipidi trasportati nel sangue in forma di aggregati sovramolecolari chiamati

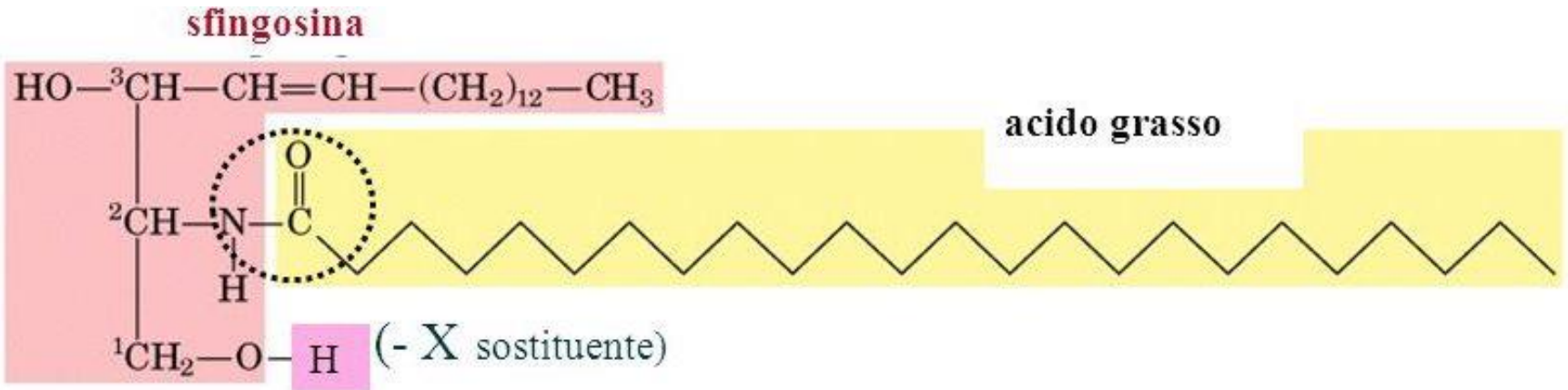
LIPOPROTEINE

- Le *Very Low Density Lipoproteins* (**VLDL**), lipoproteine a bassissima densità;
- Le *Intermediate Density Lipoproteins* (**IDL**), lipoproteine a densità intermedia;
- Le *Low Density Lipoproteins* (**LDL**), lipoproteine a bassa densità
- Le *High Density Lipoproteins* (**HDL**), lipoproteine ad elevata densità

Formate da trigliceridi, colesterolo, fosfolipidi e proteine



Sfingolipidi

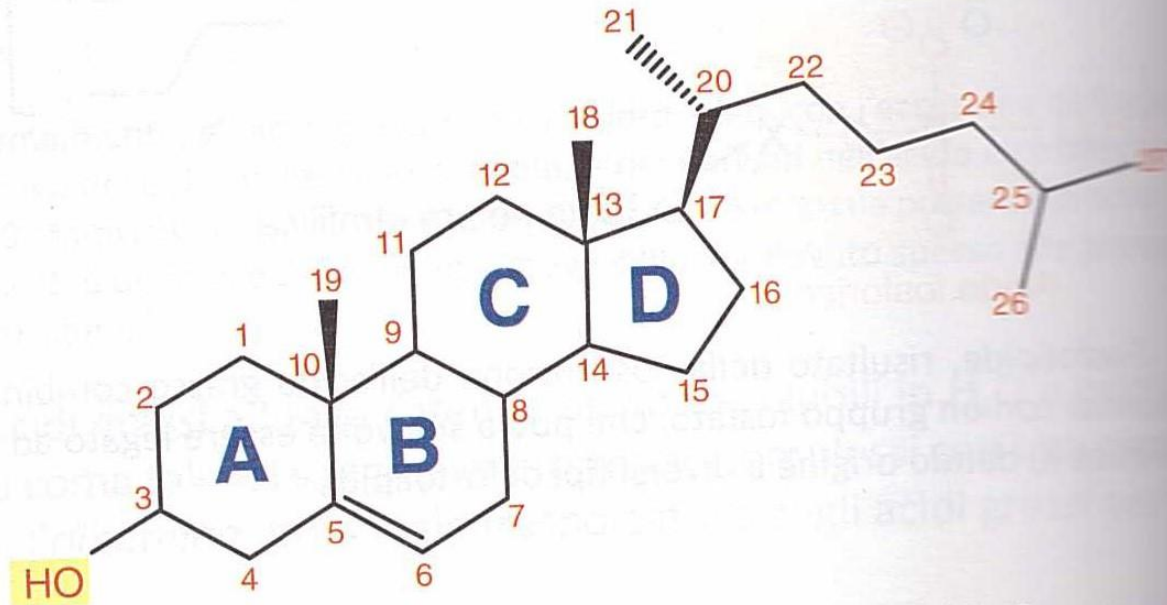


SFINGOMIELINE (gruppo polare: fosfocolina o fosfoetanolamina)

CEREBROSIDI (gruppo polare: monosaccaride),
GANGLIOSIDI (gruppo polare: oligosaccaridi)

Costituenti delle membrane dove la parte polare sporge e svolge funzione di riconoscimento per altre sostanze (recettore)

Alcuni gangliosidi definiscono i gruppi sanguigni



Capostipite della classe degli steroidi

Ruolo strutturale membrane

Sintesi acidi biliari

Sintesi ormoni steroidei (cortisolo, aldosterone, ormoni sessuali)

Sintesi vitamina D

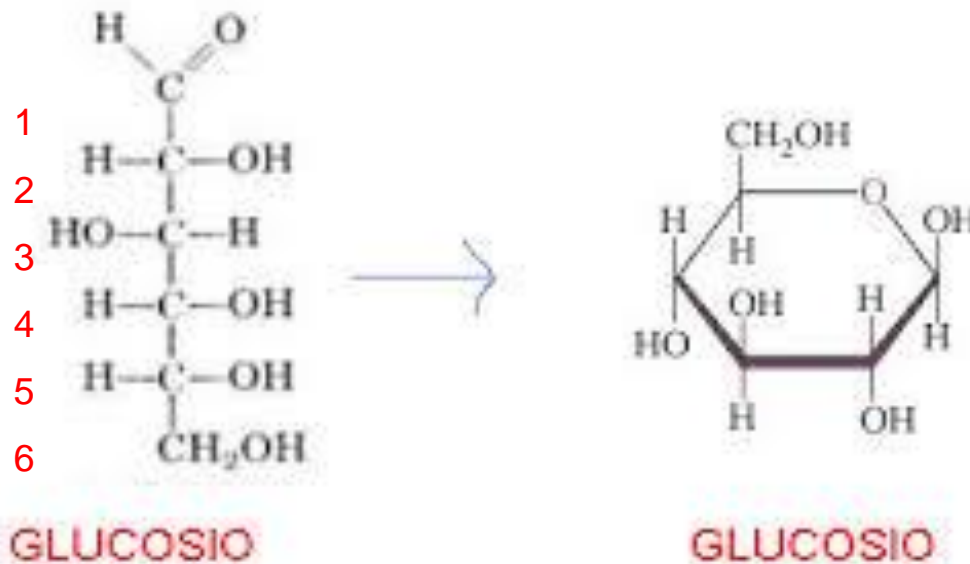
CARBOIDRATI (zuccheri, glucidi, saccaridi)

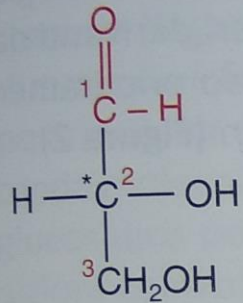
Semplici (monosaccaridi)

Dal punto di vista chimico: derivato aldeidico o chetonico di un alcool polivalente

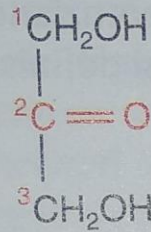
Le loro caratteristiche strutturali e la loro reattività chimica sono determinate dai gruppi funzionali che presentano, e cioè il gruppo alcolico $-\text{CH}_2\text{-OH}$ e il gruppo aldeidico $-\text{CHO}$ o il gruppo chetonico $-\text{C=O}$.

A seconda del numero di atomi di carbonio, si suddividono in triosi, tetrosi, pentosi, esosi

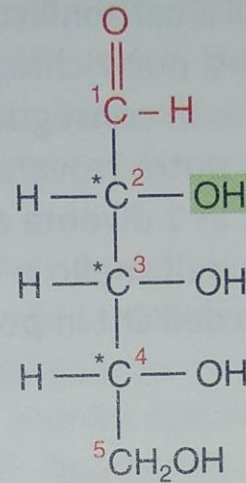




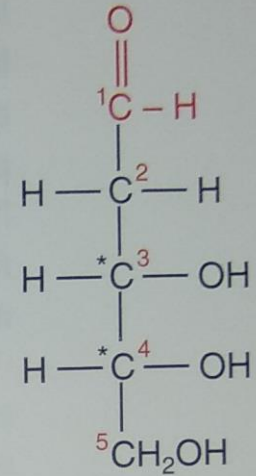
Aldeide D-glicerica



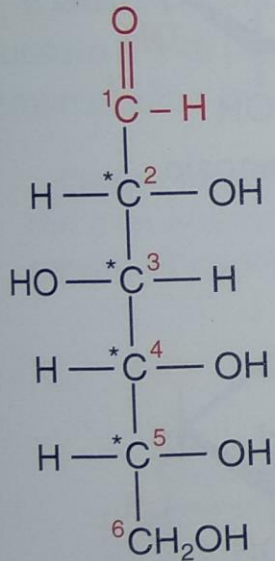
Diidrossiacetone



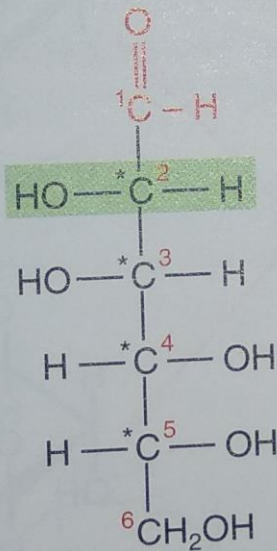
D-ribosio



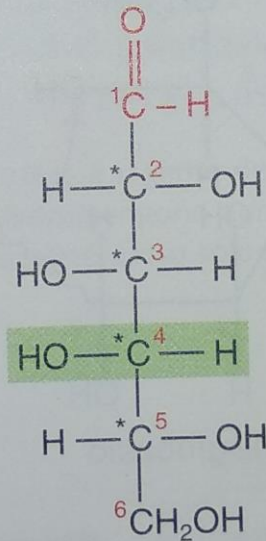
D-2-desossiribosio



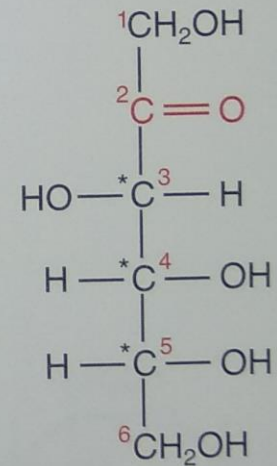
D-glucosio



D-mannosio

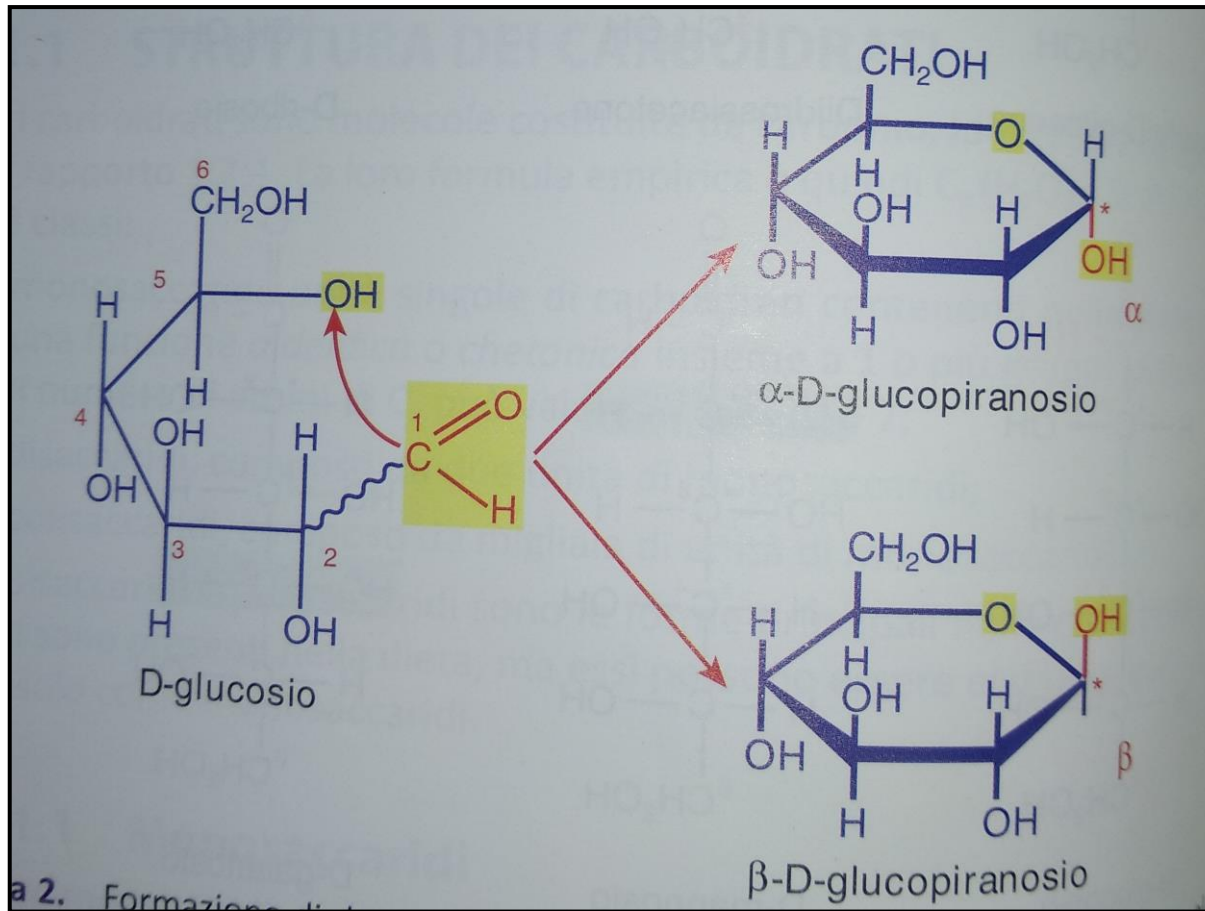


D-galattosio



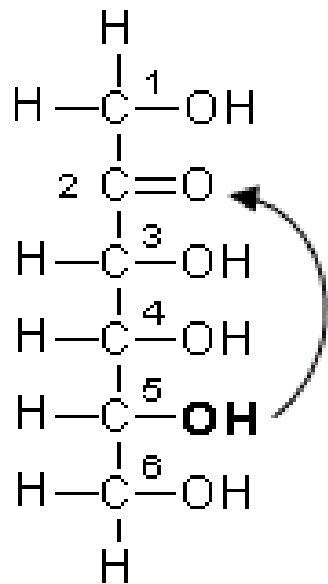
D-fruttosio

... importanti monosaccaridi: aldeide glicerica a 3 atomi di C con un

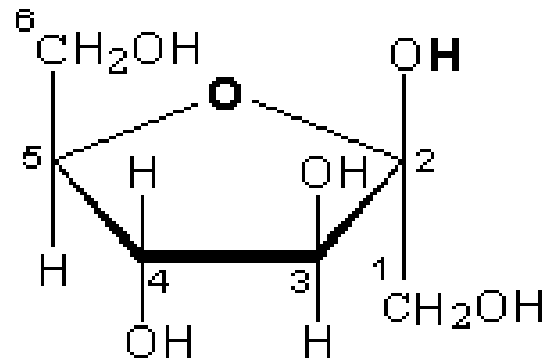
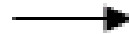


Ciclizzazione degli zuccheri e formazione di **anomeri** (α e β)

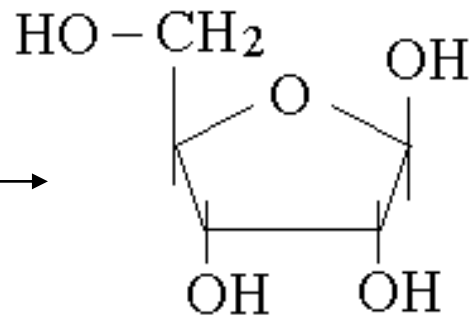
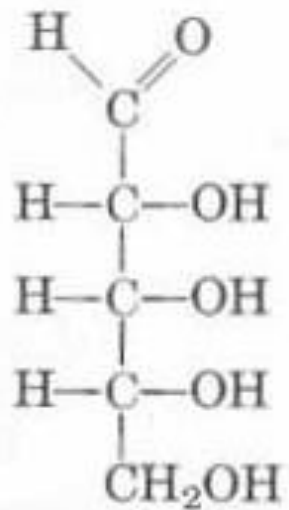
In soluzione acquosa le tre forme in equilibrio, nettamente spostato verso le due forme anomeriche che sono prevalenti



Fruttosio

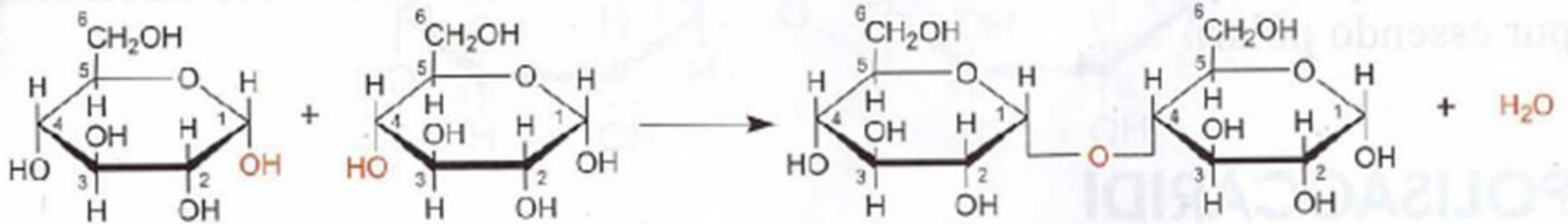


Fruttofuranosio



ribosio

Legame glicosidico



Disaccaridi (in alimentazione col termine **zucchero** si fa comunemente riferimento a questa classe)

Lattosio - zucchero del latte

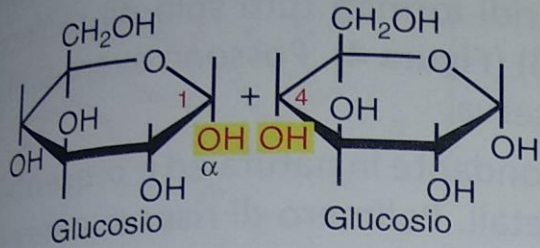
Saccarosio - zucchero di canna

Maltosio - scissione dell'amido

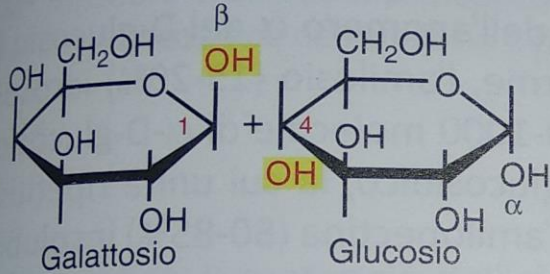
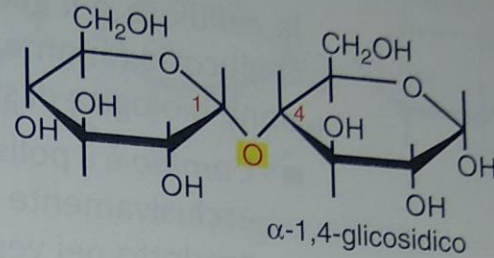
Cellobiosio - scissione della cellulosa

Complessi – più monosaccaridi legati chimicamente insieme (polimeri lineari e ramificati)

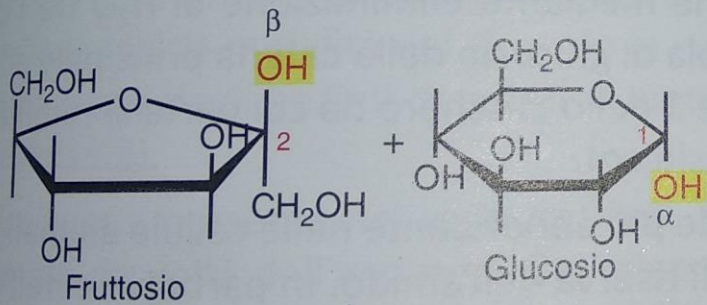
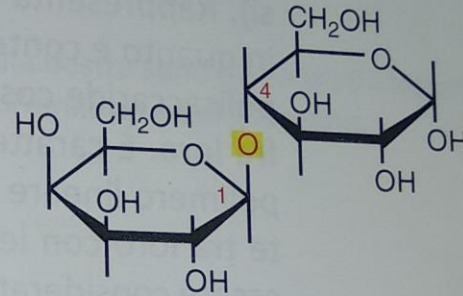
Oligosaccaridi (da 3 a 10 monomeri) e **polisaccaridi** (da 10 a migliaia di monomeri)



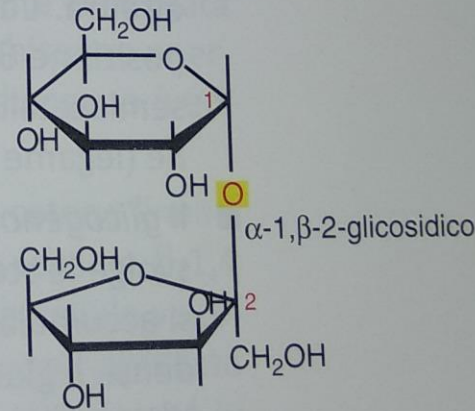
H₂O



H₂O

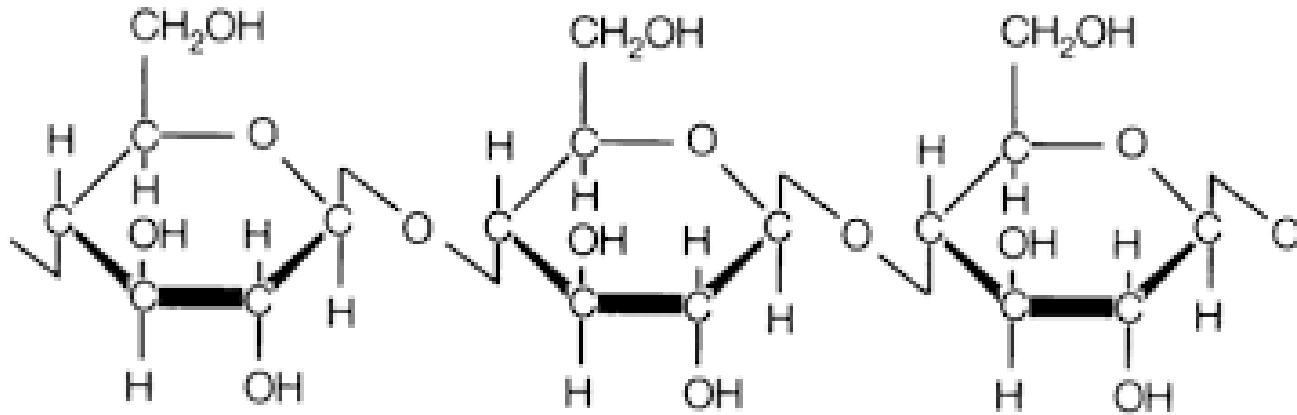


H₂O

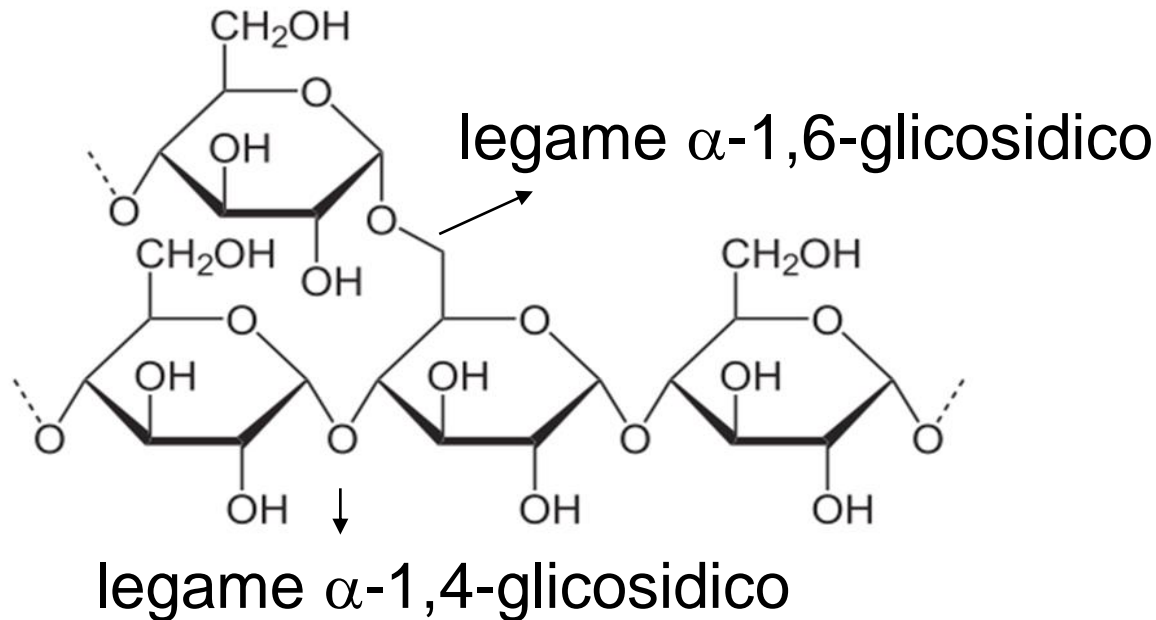


... composto da due unità di glucosio legate con legame o

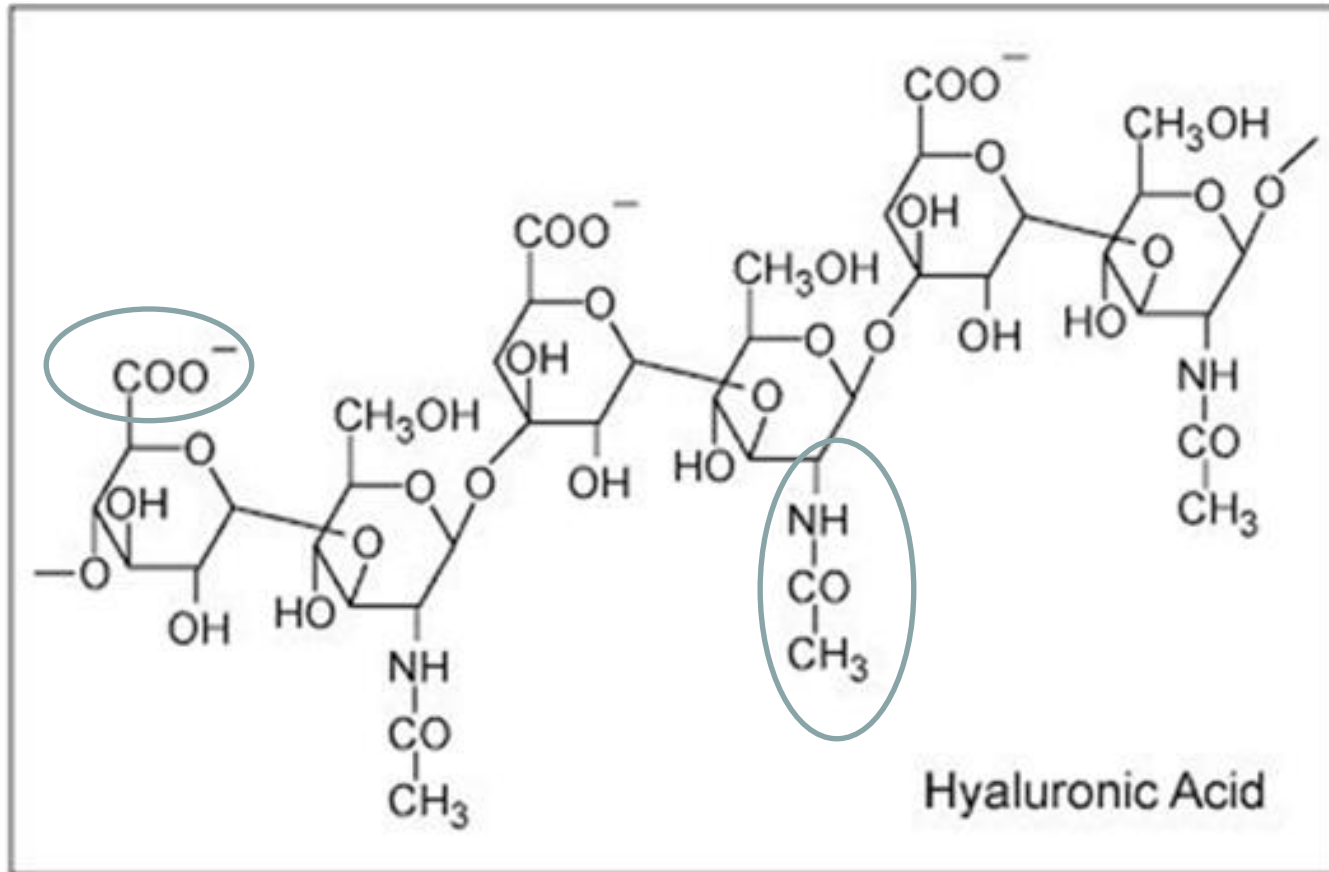
Cellulosa (legame β -1,4-glicosidico)



Amilopectina e glicogeno (**RAMIFICATI**)



Acido ialuronico (matrice extracellulare)



Formato da acido glucuronico e N-acetilglucosammina

FUNZIONI DEI CARBOIDRATI

Ruolo energetico: glucosio è la fonte energetica preferenziale per tutti le cellule
tutti i disaccaridi e polisaccaridi digeribili scissi in unità
monomeriche che vengono utilizzate per produrre energia (80%
glucosio, fruttosio e galattosio)

Polisaccaridi non digeribili: fibre (per esempio cellulosa, inulina, FOS, GOS)

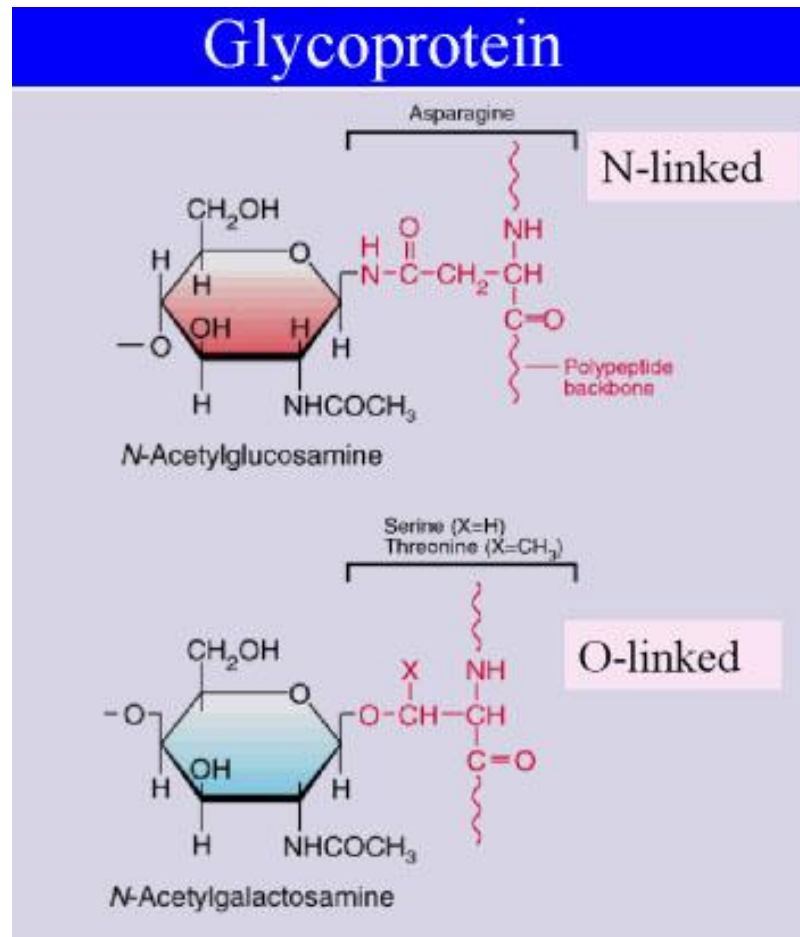
Ruolo strutturale: sono componenti della matrice extracellulare
(GLICOSAMMINOGLICANI per es. acido ialuronico, condroitin solfato,
cheratansolfato, eparansolfato)

Ruolo di riconoscimento : sono legati covalentemente alle proteine di membrana,
agli anticorpi, a proteine secrete (matrice extracellulare e seriche) dove codificano
un segnale

Glicoproteina (Proteina glicosilata)

Proteina è legata mediante legame chimico una catena oligosaccaridica (definita glicano).

Il glicano è attaccato mediante una modificazione post-traduzionale della proteina, attraverso un processo genericamente definito glicosilazione (R.E. e Apparato Golgi).



Trasporto dei gas respiratori: **PROTEINE CHE LEGANO L'OSSIGENO**

EMOGLOBINA

MIOGLOBINA

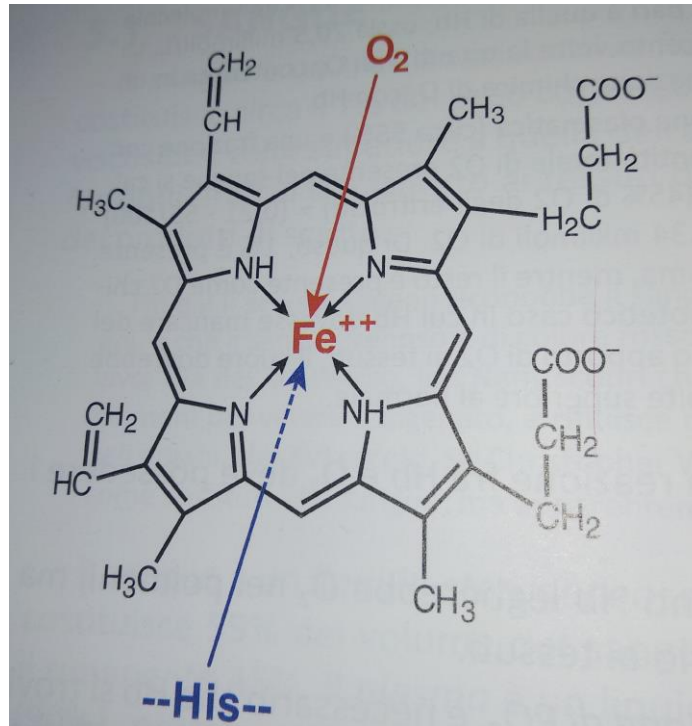
PROTEINE CONIUGATE AD UN GRUPPO PROSTETICO

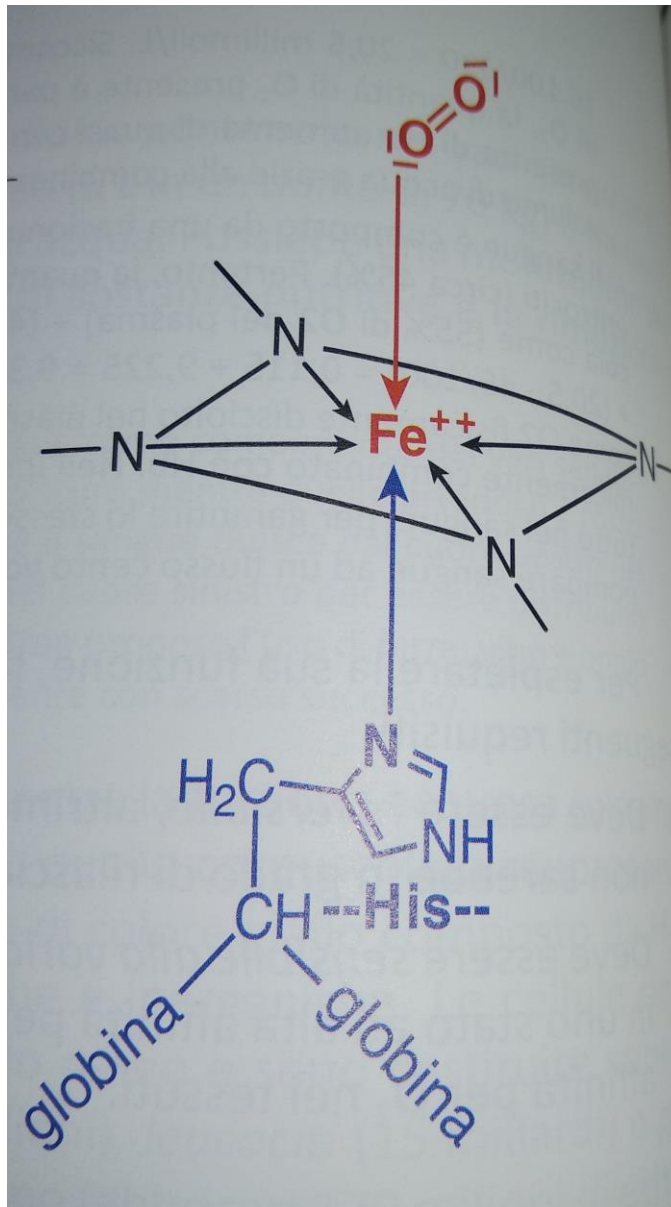
Per esercitare la loro funzione il legame con l'ossigeno deve essere **REVERSIBILE**

EME

Ferroprotoporfirina IX

Sia nella Hb che Mb il sito di legame per l'ossigeno è rappresentato dallo ione Fe (II)

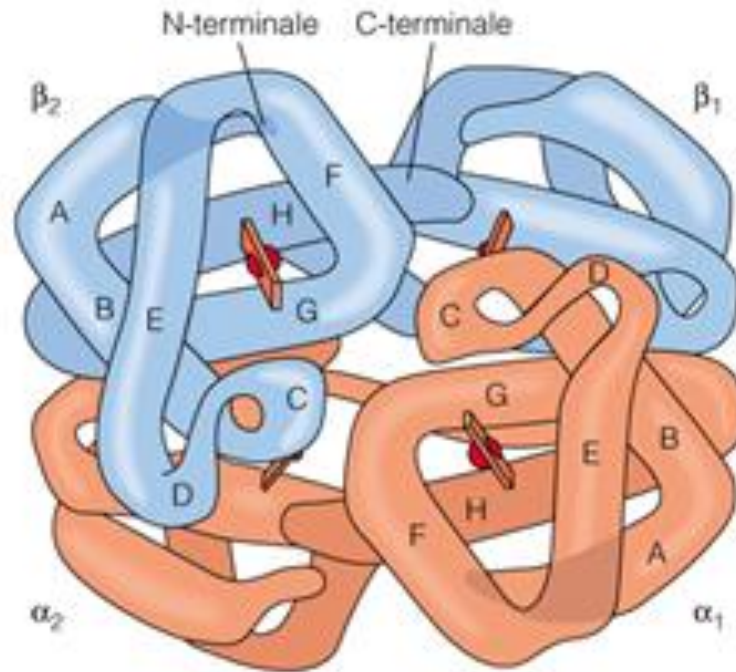




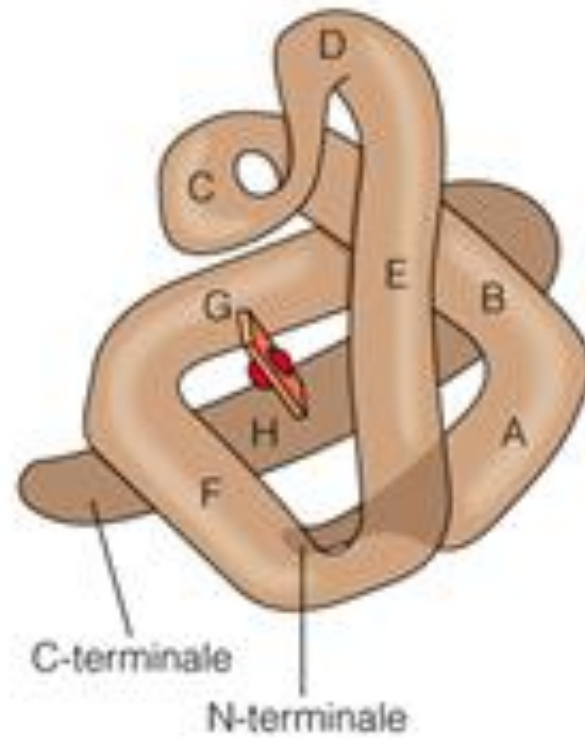
Lo ione ferroso Fe (II) deve avere sei ligandi. 4 ligandi sono forniti dagli azoti dell'anello porfirinico e restano disponibili altri due siti di legame (legami di coordinazione): uno è rappresentato dall' N di una istidina del Hb; il **sesto legame di coordinazione** è realizzato con **una molecola di ossigeno (OSSIEMOGLOBINA)**

Nella **deossiemoglobina** con una molecola di acqua

EMOGLOBINA (Hb)



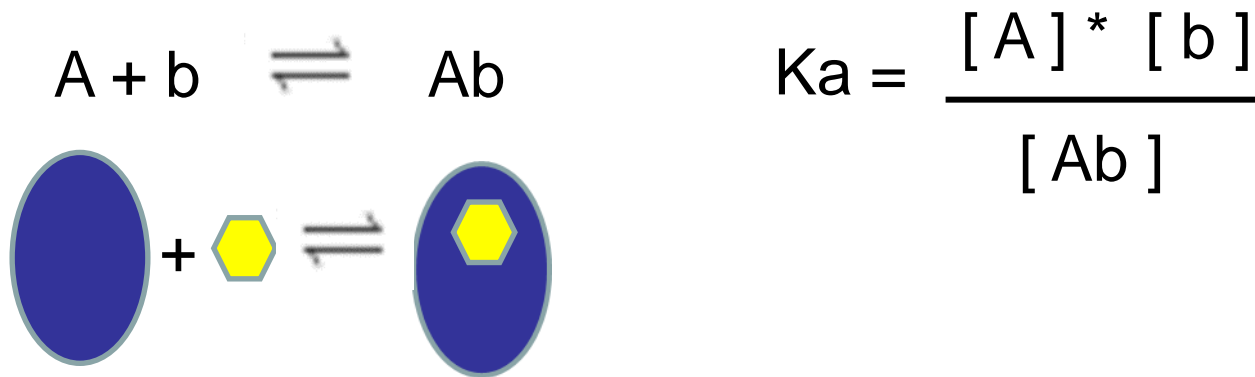
MIOGLOBINA (Mb)



Le funzioni di molte proteine richiedono il legame con altre molecole: il **ligando**

- è una molecola che si lega **reversibilmente** ad una proteina
- può essere qualsiasi tipo di molecola, anche una proteina
- modificazioni conformazionali influenzano l'affinità e la specificità

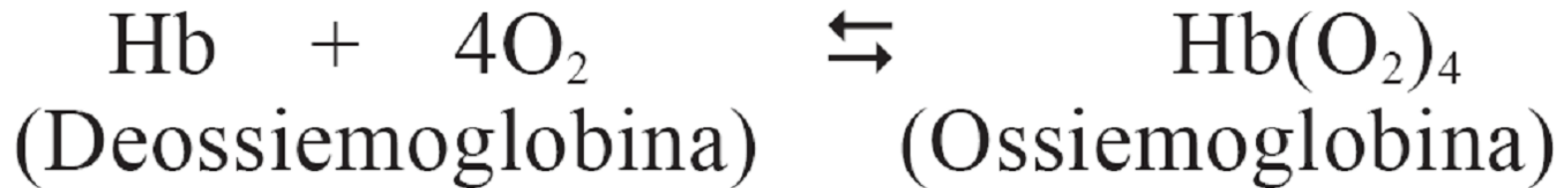
La costante di associazione è una costante che **esprime la tendenza dei due composto ad associarsi**

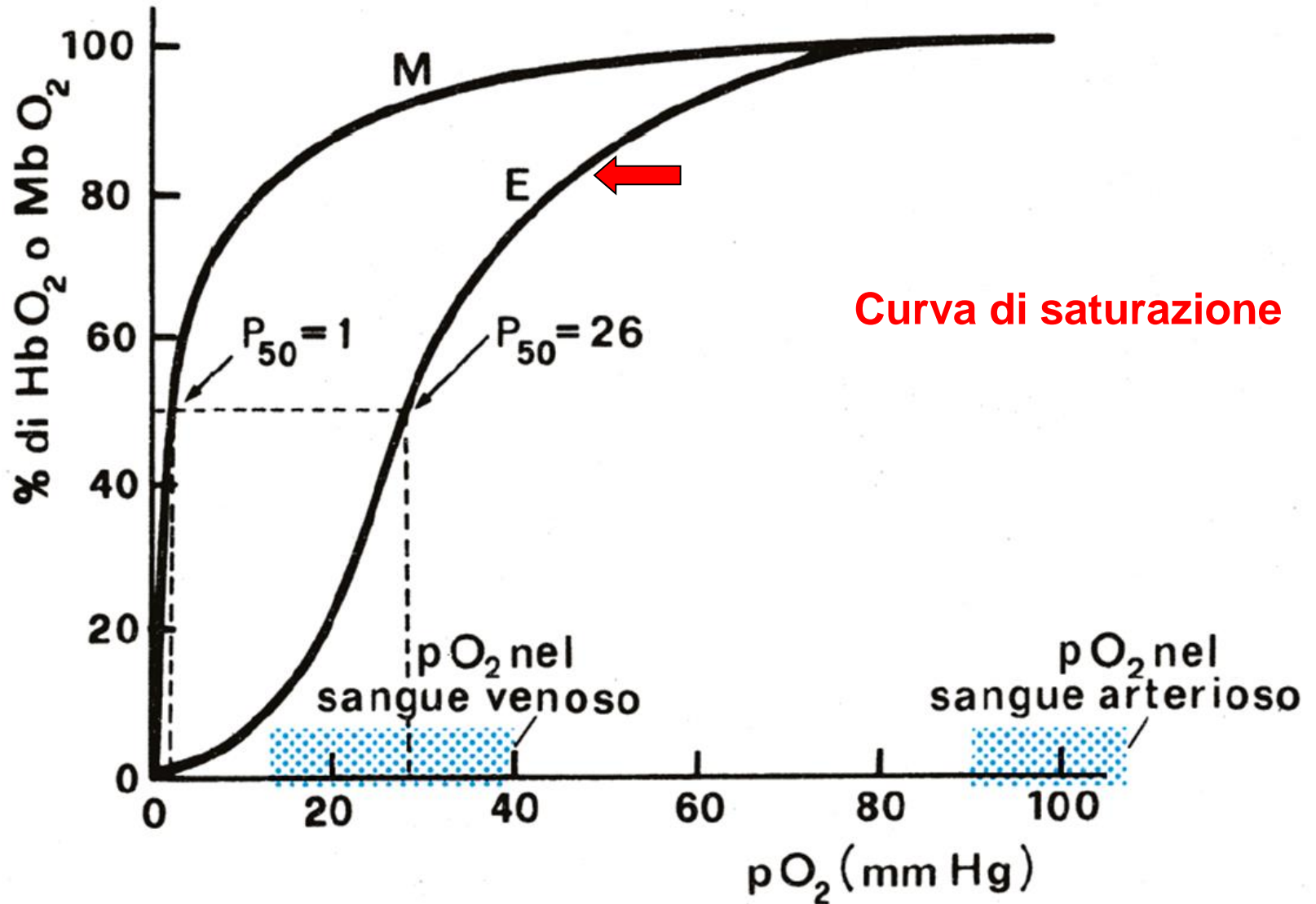
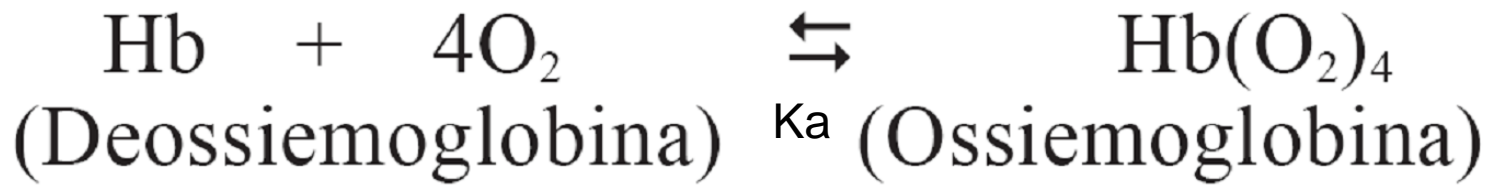


$1/K_a = K_d$ costante di dissociazione. K_d = esprime l'affinità di una proteina per il suo substrato. Valore basso di K_d corrisponde a una elevata affinità della proteina per il Ligando e viceversa

Meccanismo di legame con l'ossigeno

$$K_a = \frac{[\text{Hb} (\text{O}_2)_4]}{[\text{Hb}] * [\text{O}_2]^4}$$

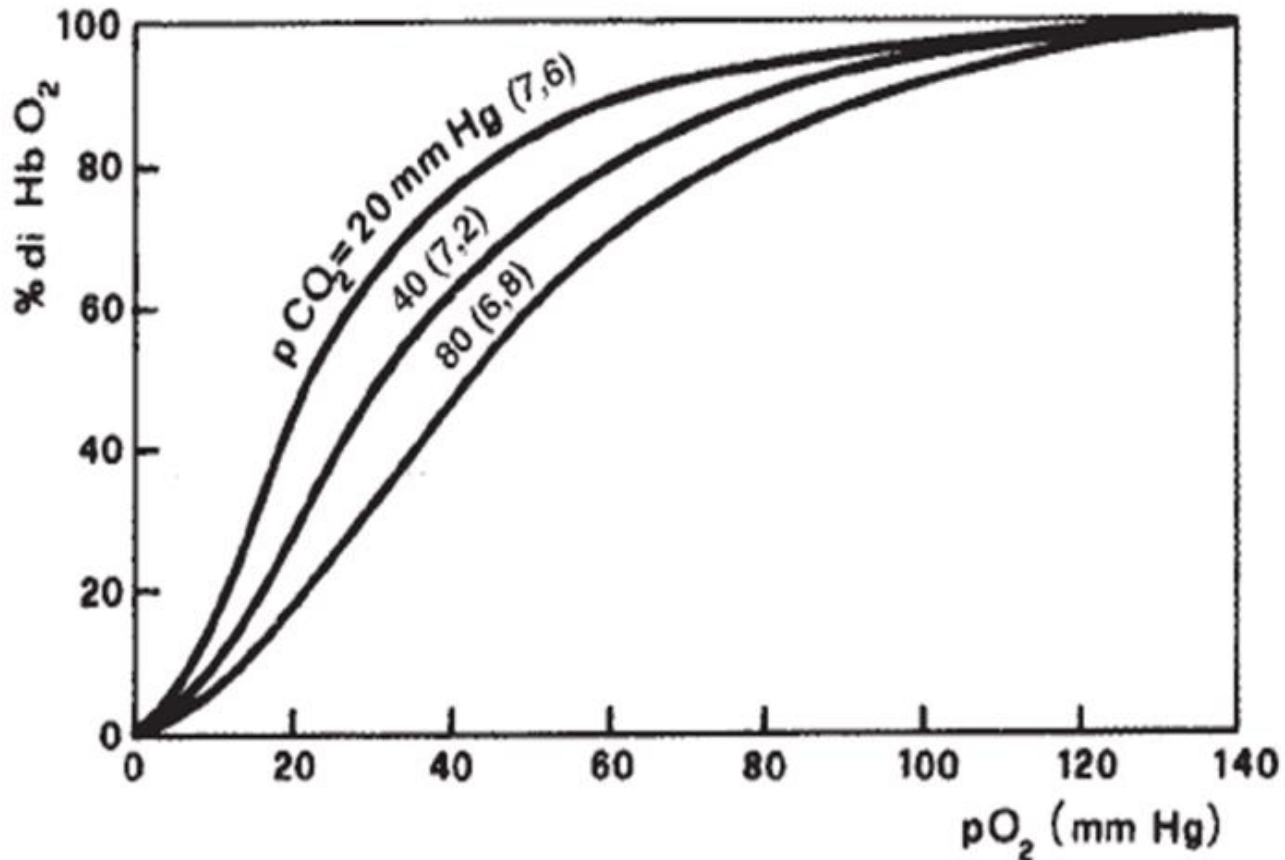




Fattori che diminuiscono l'affinità dell'Hb per l'ossigeno

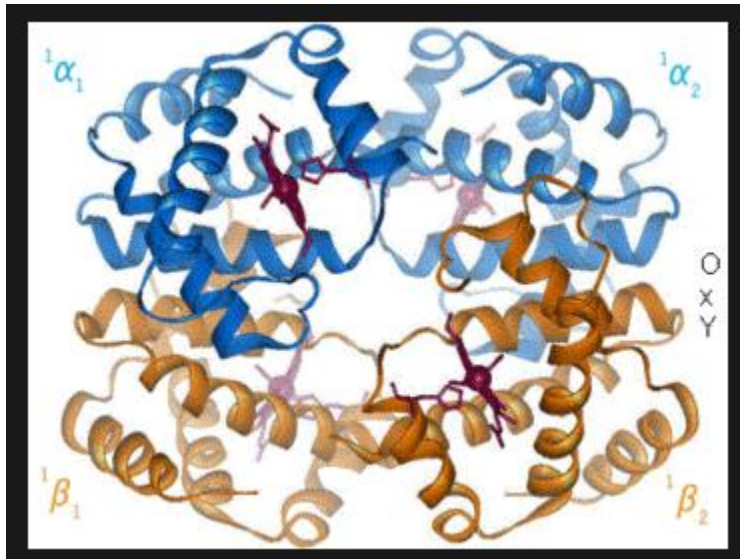
Pressione parziale della CO₂ e pH

Aumento della **pCO₂** determina una diminuzione della affinità per l'ossigeno- perché la CO₂ va a determinare una **diminuzione del pH**

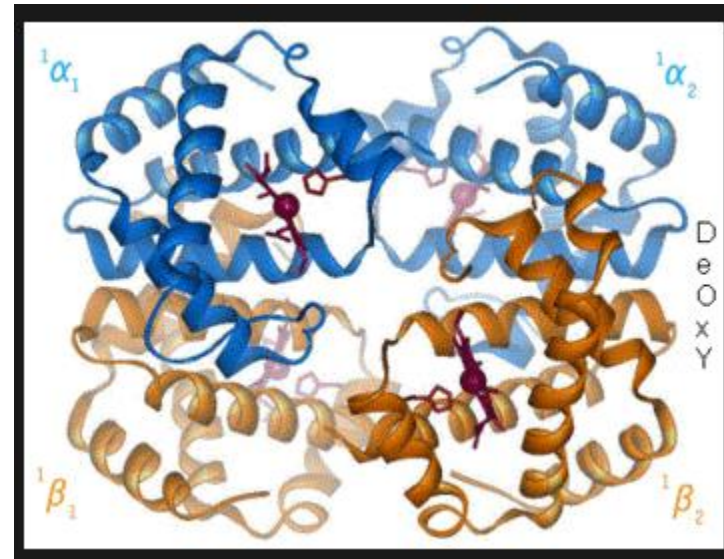




TESA



RILASSATA



La protonazione di alcuni a.a a pH bassi favorisce la conformazione tesa che ha minore affinità per l'ossigeno

In ambiente acido l'emoglobina rilascia più facilmente l'ossigeno perchè ha una costante K di affinità più bassa

Fattori che diminuiscono l'affinità dell'Hb per l'ossigeno

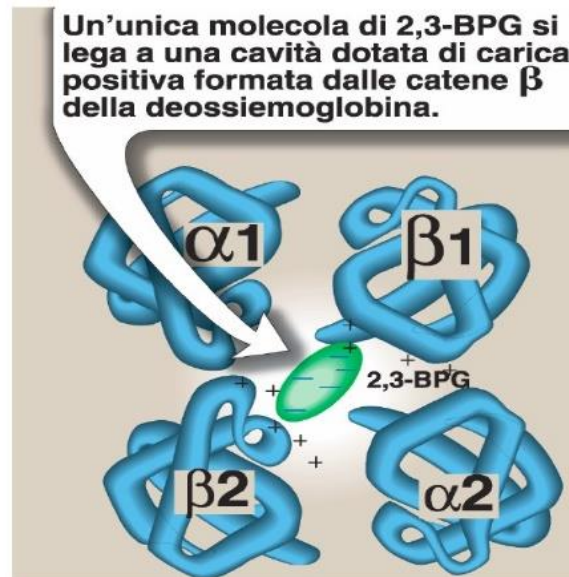
Il 2,3-bisfosfoglicerato (o 2,3-BPG o 2,3-DPG)

Presente nei [globuli rossi](#) in concentrazione simile a quella dell' [emoglobina](#)

Quando l'Hb è legata a tutti e quattro le molecole di ossigeno, non può legare il 2,3-BPG

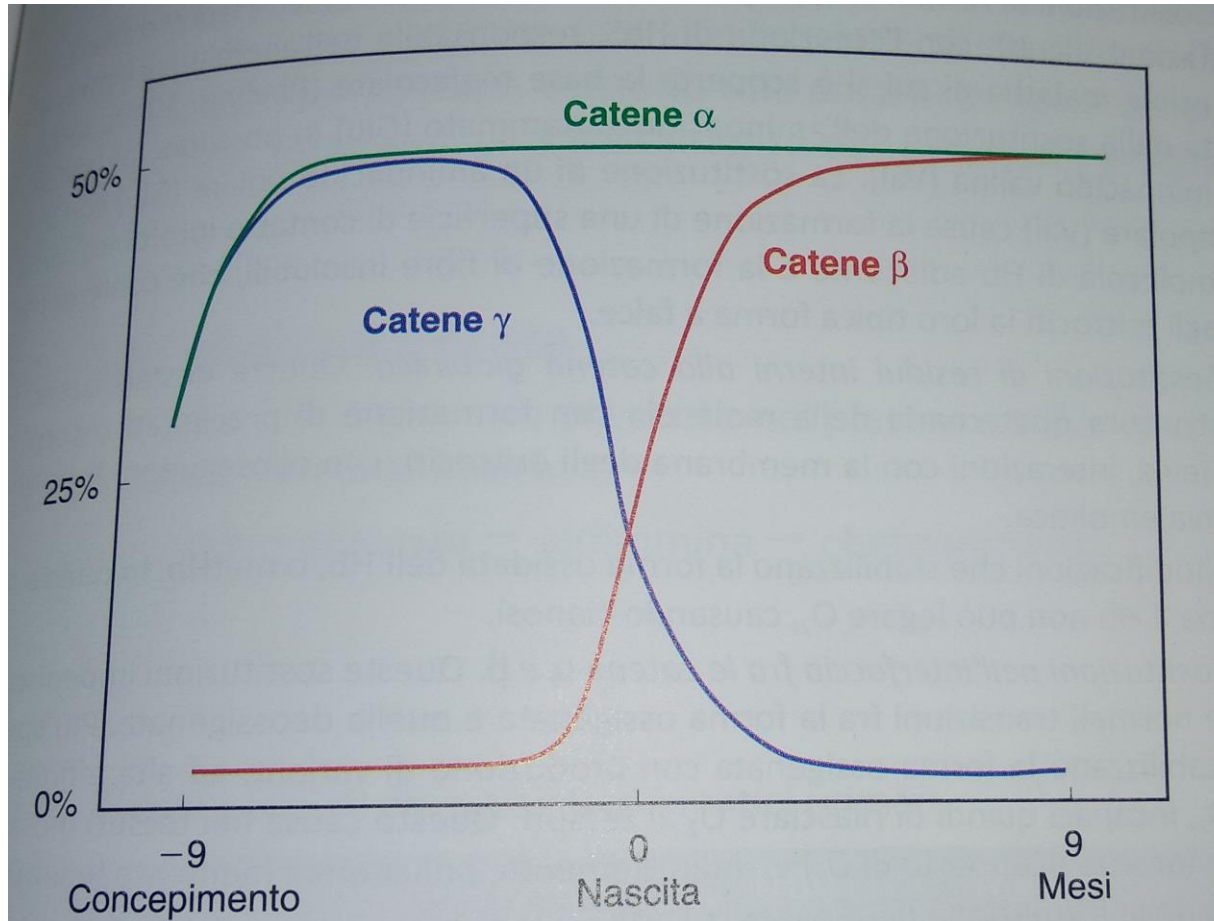
Quando l'**emoglobina** raggiunge i tessuti le catene β sono le prime a cedere l'**ossigeno** e tale perdita comporta uno spostamento dei monomeri. Si forma il sito di legame per il BPG che si lega al tetramero. La struttura così stabilizzata può rilasciare anche l'ossigeno delle due catene α .

Ad **alta pressione di ossigeno** le catene α sono le prime a legarlo ed il BPG viene "spremuta" ed espulso dal tetramero, consentendo un più facile legame dell'ossigeno alla catena β .



EMOGLOBINA FETALE

L'emoglobina fetale ricava lega l'ossigeno «ceduto» dalla emoglobina materna a livello della placenta



L'emoglobina fetale ha una affinità per l'ossigeno **molto più alta** dell'Hb materna

Metabolismo

Tutte le pathways metaboliche hanno i seguenti protagonisti:

1.SUBSTRATI le molecole di partenza della pathway metabolica

1.INTERMEDI DI REAZIONE che si formano tra l'inizio e la fine della catena

1.ENZIMI catalizzano ognuna delle reazioni chimiche

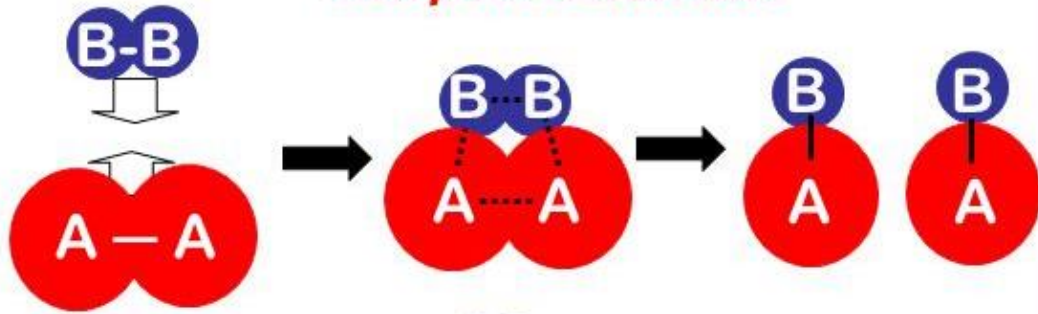
1.TRASPORTATORI di ENERGIA (ATP) donano energia a reazioni che ne hanno bisogno (per formare legami chimici) o accumulano energia (chimica) quando viene prodotta (rilasciata) durante una reazione chimica (per rottura di legami chimici)

1.PRODOTTI: composti chimici generati al termine della catena metabolica

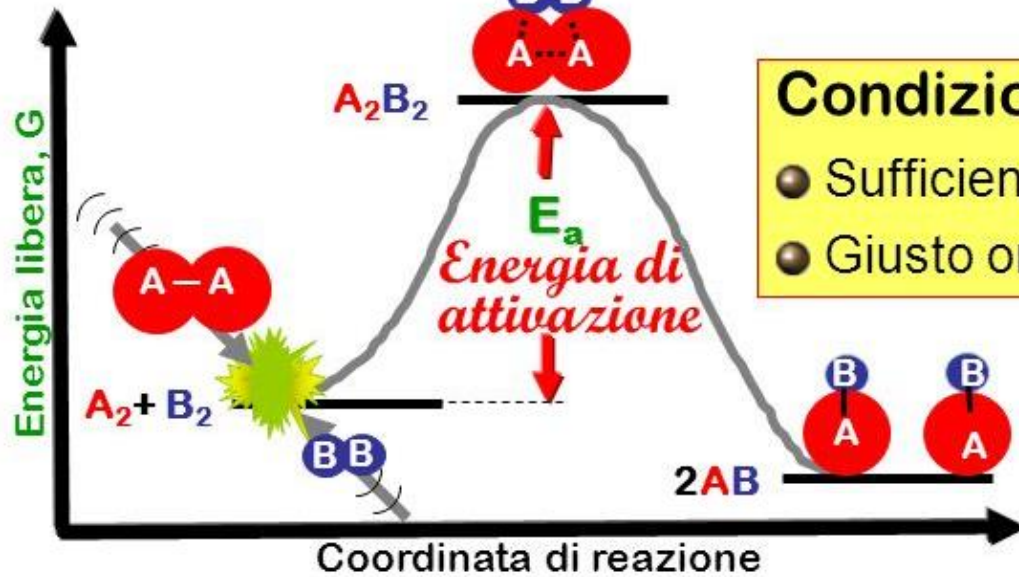
Gli enzimi: catalisi enzimatica

Biocatalizzatori specifici di natura proteica

Innalzano enormemente la velocità di reazioni chimiche, senza alterare la costante di equilibrio o la spontaneità della reazione.

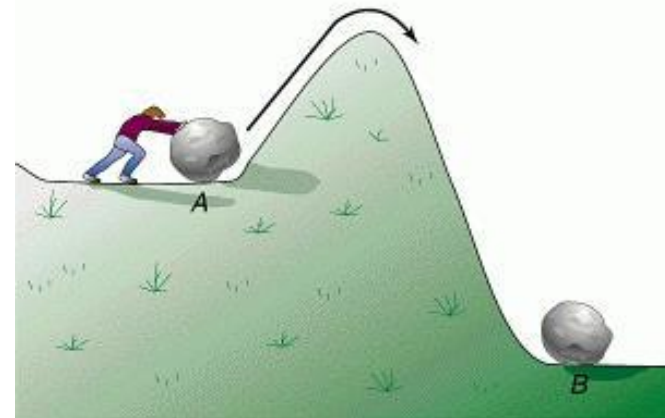


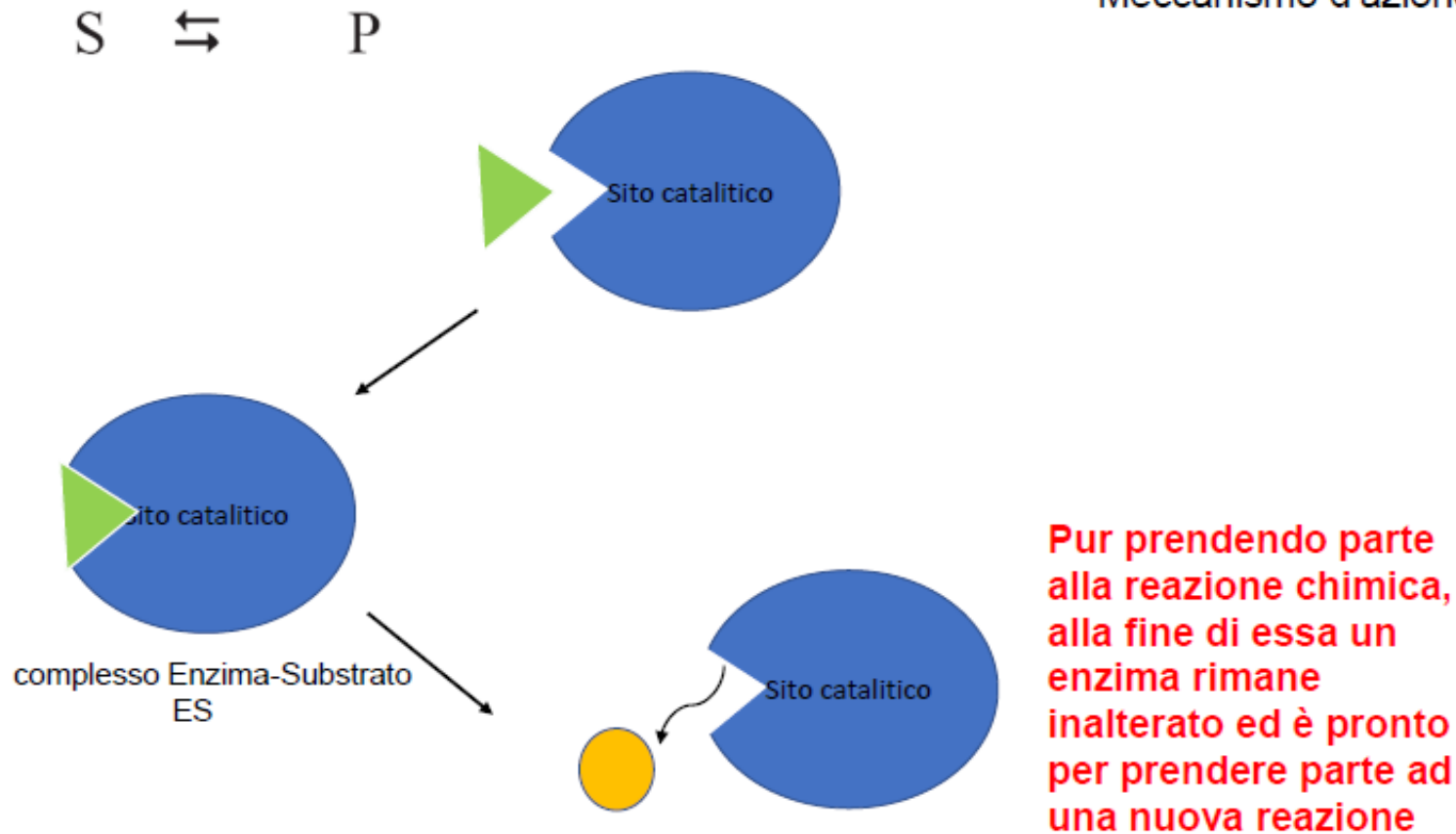
Ogni reazione chimica decorre attraverso la formazione di un "Complesso attivato" generato da un "urto efficace"



Condizioni per un "urto efficace":

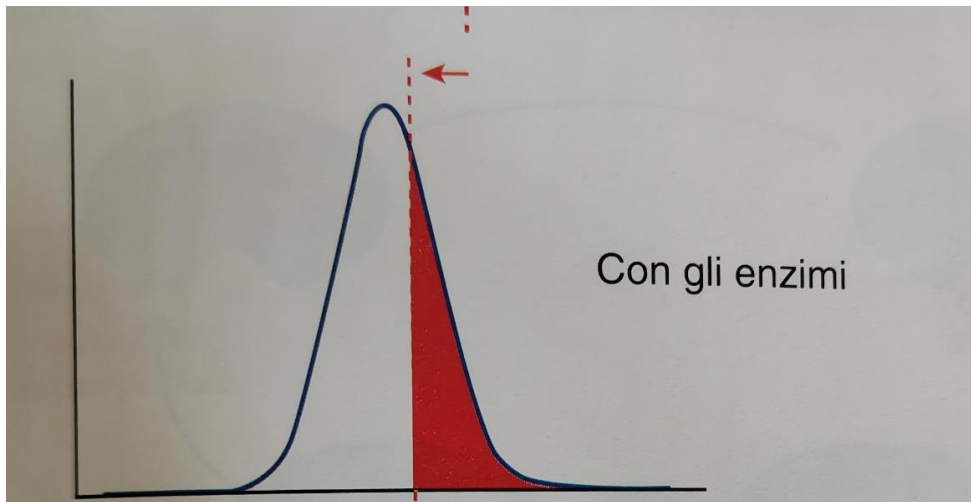
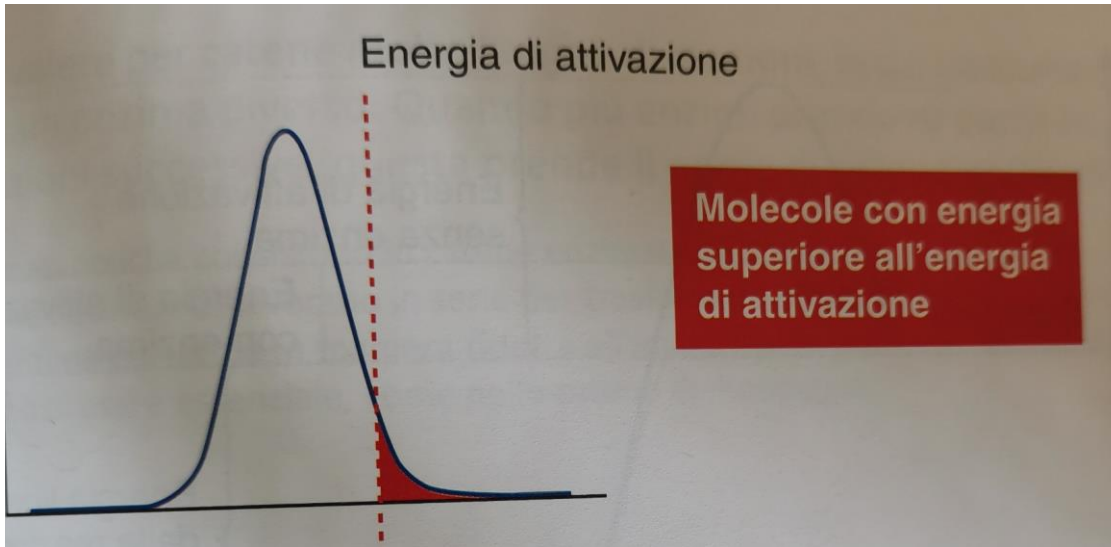
- Sufficiente energia (almeno pari a E_a)
- Giusto orientamento (Effetto sterico)





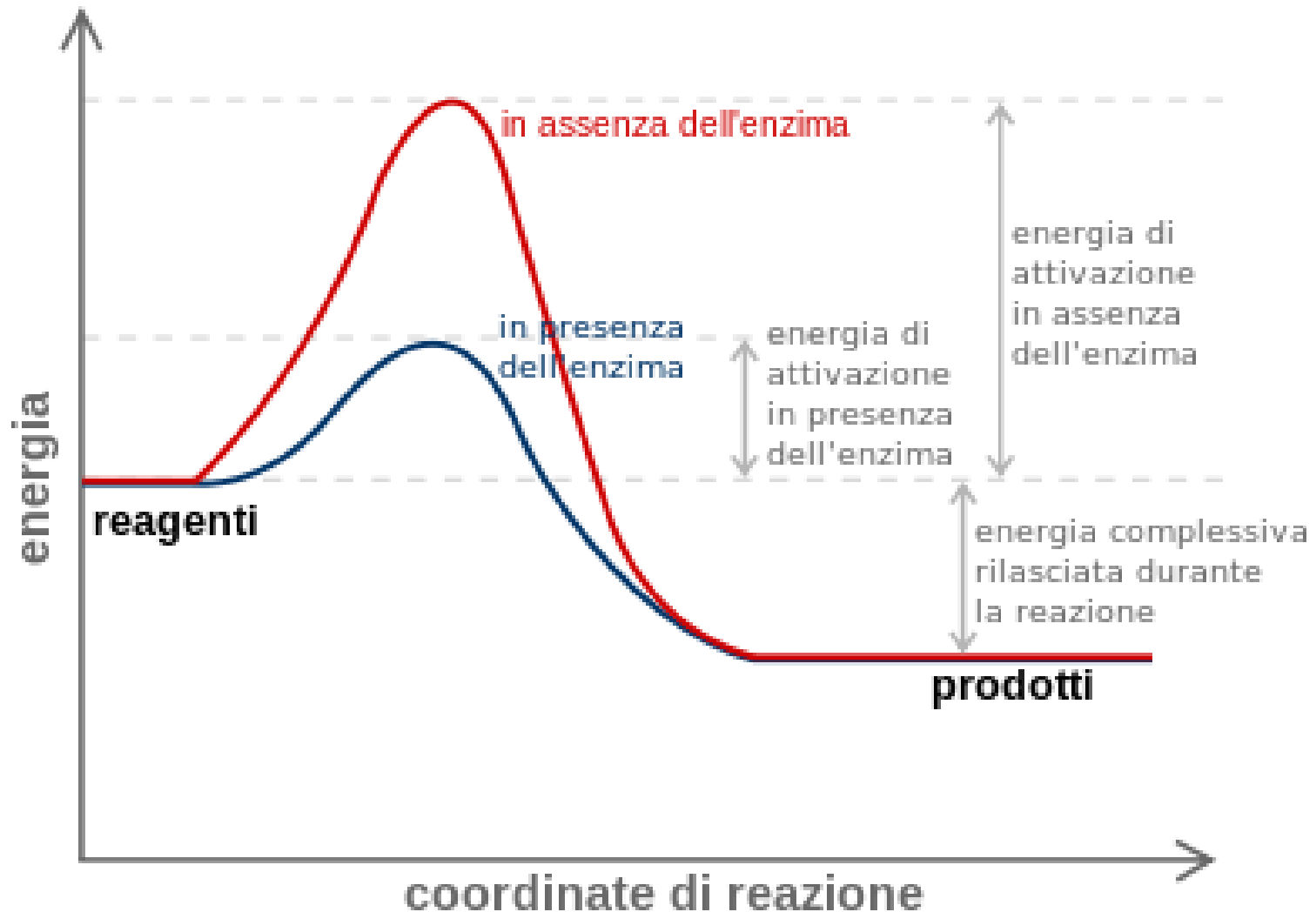
Gli enzimi aumentano la velocità di una reazione attraverso 3 meccanismi:

- 1. Favoriscono l'incontro dei substrati**
- 2. Favoriscono il loro corretto orientamento**
- 3. Partecipando essi stessi alla reazione chimica, questa si caratterizza dalla formazione di un complesso attivato a più bassa energia**



Una reazione chimica catalizzata **procede attraverso la formazione di un complesso attivato che ha una energia di attivazione inferiore** a quella del complesso attivato che si forma in assenza di enzima

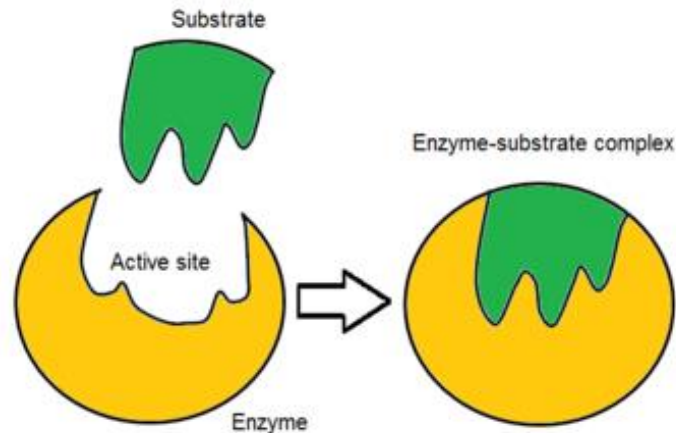
Gli enzimi, come tutti i catalizzatori, accelerano la velocità di reazione *abbassando l'energia di attivazione*.



Specificità: ogni enzima catalizza generalmente una ben determinata reazione a carico di un substrato specifico per generare uno specifico prodotto

MODELLO CHIAVE-SERRATURA

Il riconoscimento deve soddisfare criteri rigorosi di **complementarietà** di **struttura chimica e carica** tra sito attivo dell'enzima e substrato per consentire la formazione dei legami chimici non covalenti tra i due e l'avvio della reazione



Regolabilità: possibilità di variare il suo stato da normale a nulla attività, con meccanismo di regolazione modulato in vivo da specifici effettori intracellulari (prodotti e metaboliti finali), ormoni, variazioni chimico-fisiche del mezzo

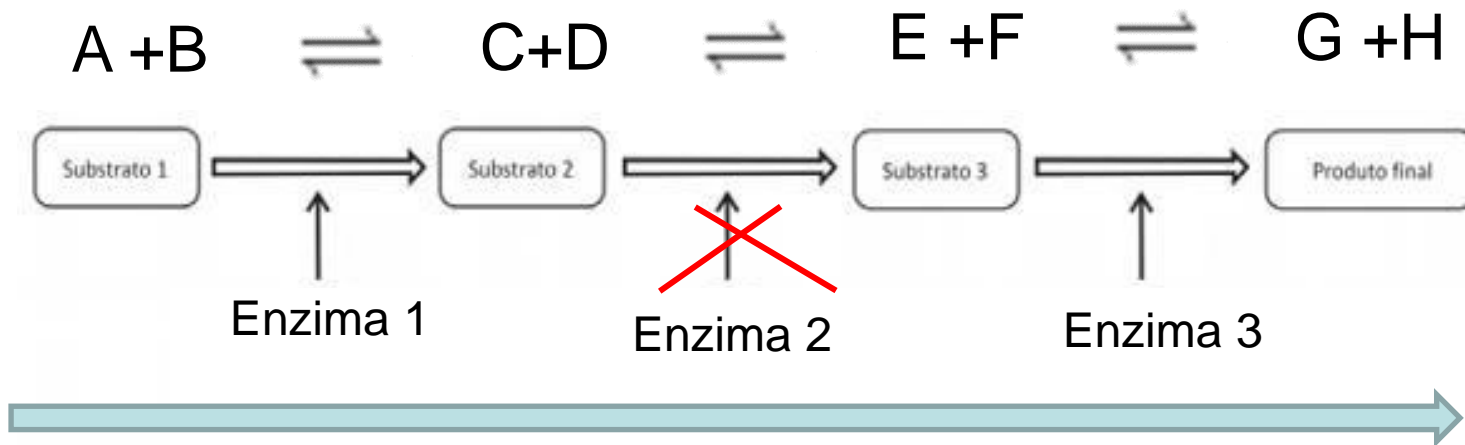


La regolazione si basa su modificazioni conformazionali reversibili



La regolazione degli enzimi sta alla base della regolazione delle vie metaboliche

Regolazione dell'attività enzimatica



Flusso unidirezionale della via metabolica perché il prodotto di ogni reazione funge da substrato per la reazione successiva

Le vie metaboliche non sono sempre attive, ma **possono essere bloccate reversibilmente** sulla base delle esigenze della cellule. Processo molto rapido – basato sulla regolazione degli enzimi

REGOLAZIONE ATTIVITA' ENZIMI

Enzimi a regolazione allosterica

Gli enzimi allosterici hanno **struttura quaternaria** (più subunità polipeptidiche). Le subunità possono essere uguali o diverse.

Gli enzimi allosterici possiedono:

un **sito catalitico** al quale si lega il substrato/i;

un **sito regolatore** o **allosterico** al quale si lega il modulatore/i (effettore/i).

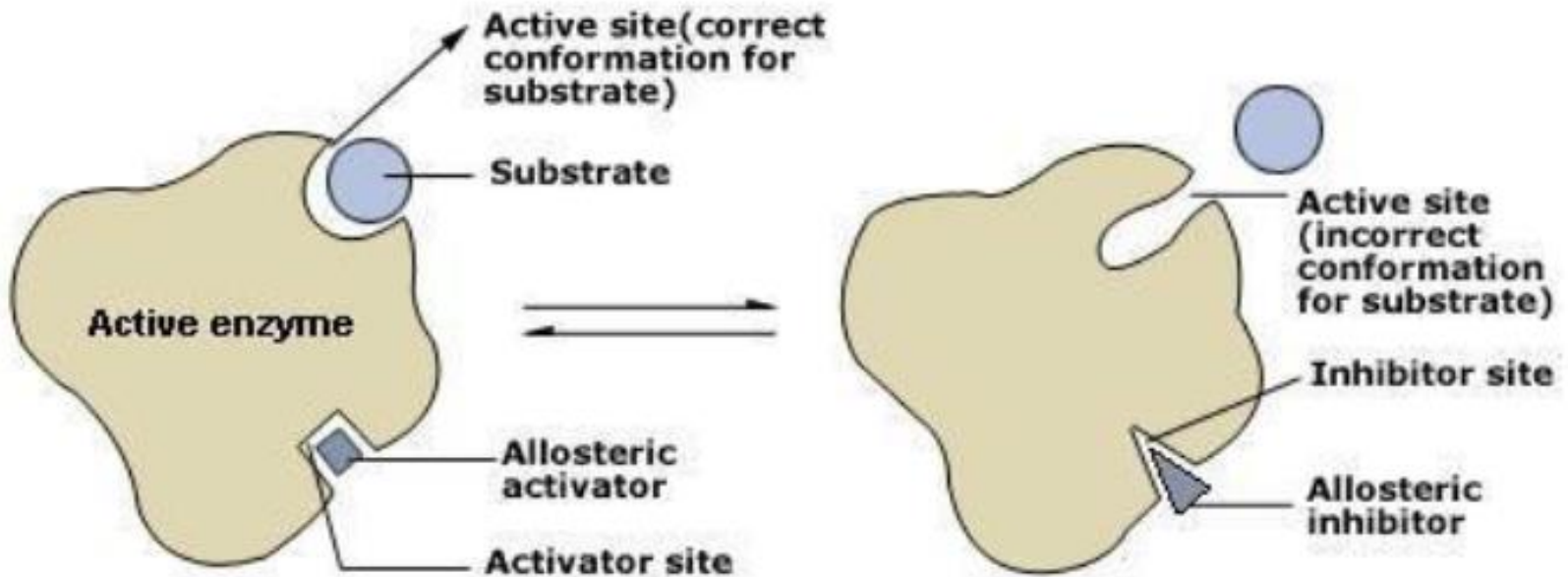
Il legame dell'effettore presso tali siti è in grado di modificare leggermente la

struttura terziaria dell'**enzima** e quindi di variare la sua capacità di legare il

substrato, consentendo cambiarne l'attività catalitica a seconda delle

esigenze della cellula.

Regolazione allosterica è una regolazione da metaboliti

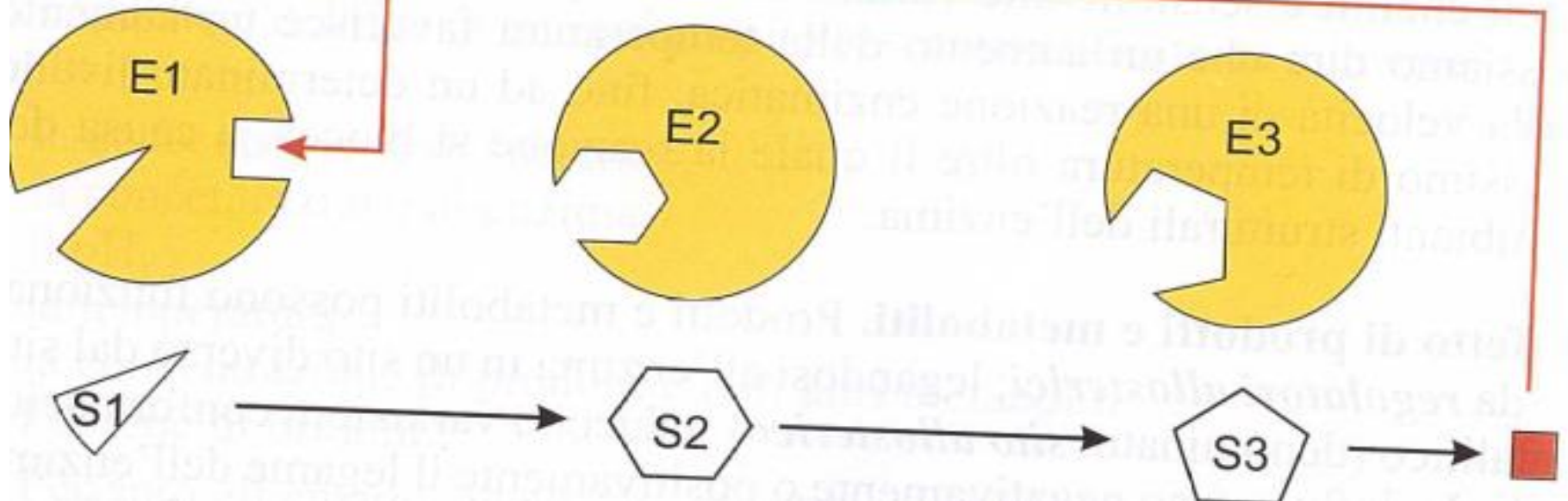


Schematic representation of allosteric enzyme activity

Attivatori: fanno assumere una conformazione in cui sito attivo può legare il substrato

Inibitori: fanno assumere una conformazione in cui sito attivo può legare il substrato

RETROINIBIZIONE



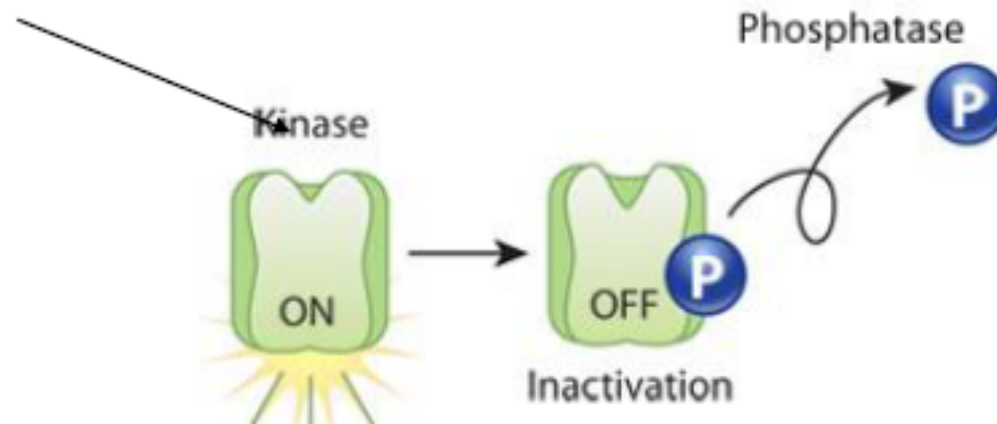
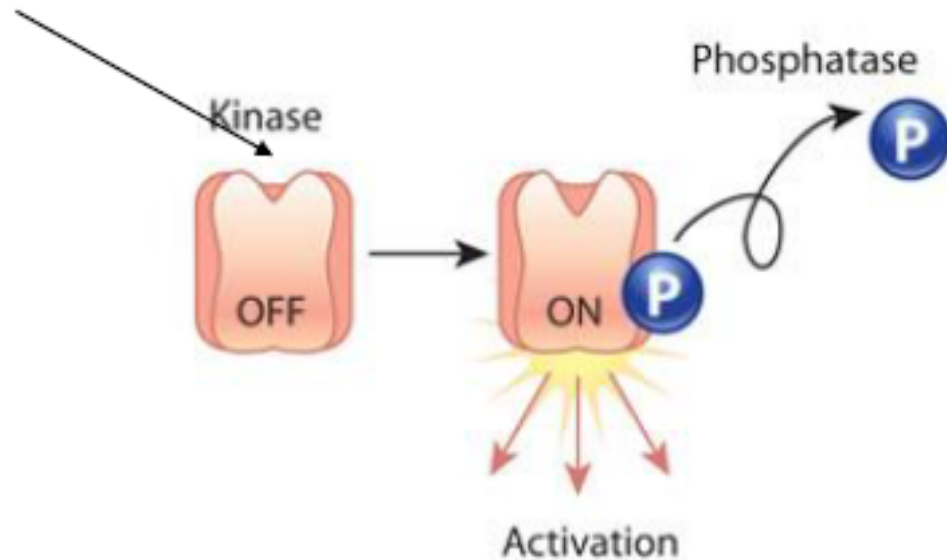
Prodotto
finale

Enzimi regolati mediante modificazioni covalenti reversibili- processo di solito controllato dagli ormoni

La modificazione covalente reversibile consiste nell'aggiunta o rimozione di alcuni gruppi chimici su determinati residui amminoacidici della molecola di enzima.

I gruppi chimici sono il fosfato, l'adenosina monofosfato, l'uridina monofosfato e i gruppi metilici.

Questi gruppi possono legarsi all'enzima ed essere rimossi mediante l'azione di specifici enzimi



NB: uno stesso enzima ha di solito più modulatori e siti di modificazione

covalente - Diversi stimoli metabolici lo possono regolare

Oltre che attraverso la modificazione conformazionale di un enzima un meccanismo con cui una cellula regola il suo metabolismo:

Modulazione dei livelli enzimatici (la cellula regola la velocità di degradazione e sintesi dell'enzima)

In una stessa via metabolica sono molto spesso operativi

CONTEMPORANEAMENTE

vari meccanismi di regolazione

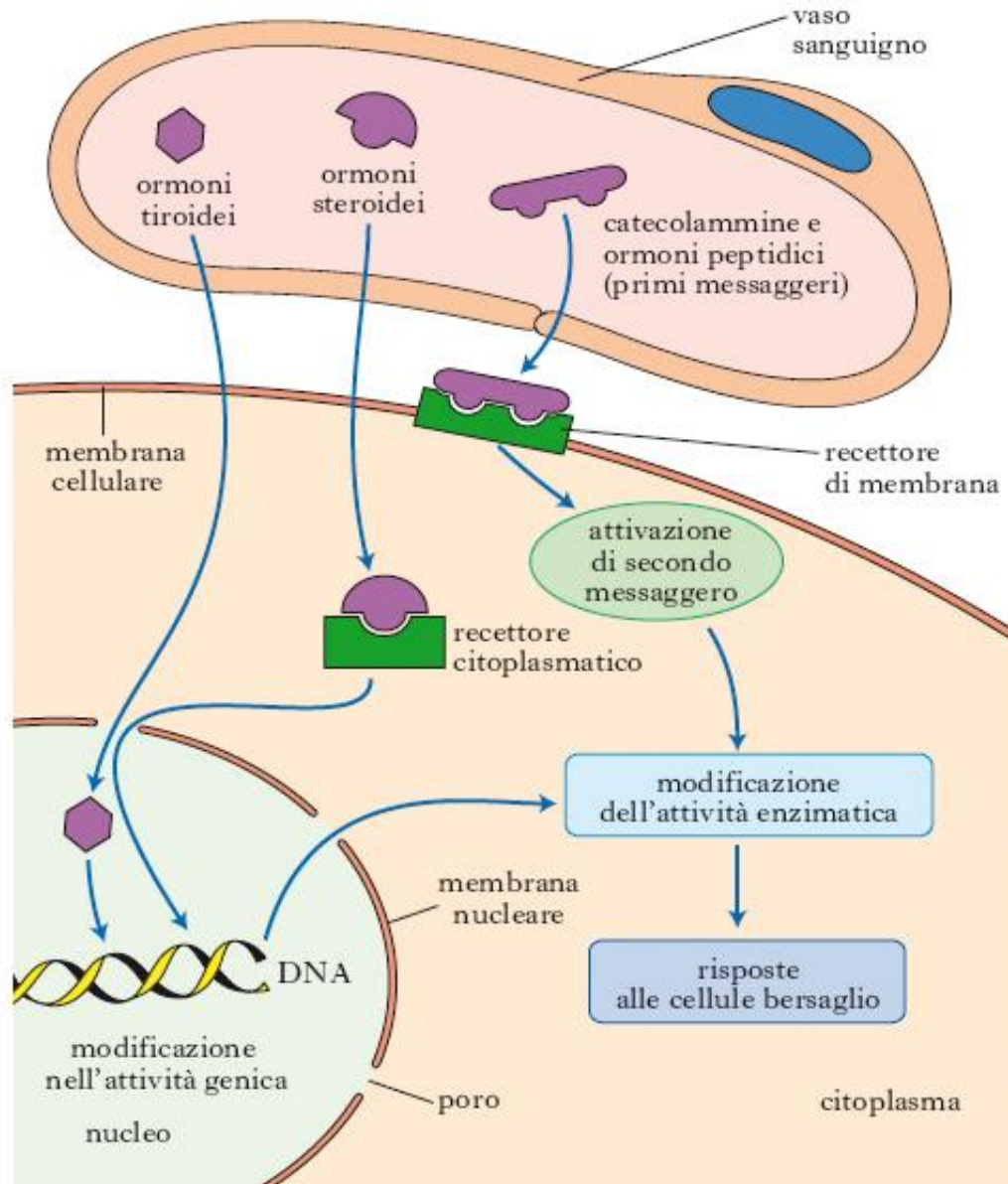
ORMONI

Negli organismi superiori **integrano funzionalmente** i vari organi in modo che agiscano in concerto (in associazione al sistema nervoso) agendo come **trasportatori di informazione**

Sistema nervoso ed umorale sono coordinati dall'ipotalamo

Sintetizzati dalle cellule endocrine (ormoni paracrini ed autocroni)

Nessun ormone viene escreto in maniera costante ma secondo cicli (ormoni sessuali femminile) o a seguito di stimoli (metabolici o neuronali)



Sono messaggeri chimici che agiscono solo su cellule bersaglio che hanno i **RECETTORI** per quell'ormone.

I recettori sono quasi sempre proteine che fanno parte di un complesso molecolare che traduce lo stimolo ormonale in modificazioni metaboliche e funzionali – **TRASDUZIONE** del segnale

Cofattori: coenzimi e metalli

Cofattori: molecole non proteiche (coenzimi) o ioni metallici associati agli enzimi, sono essenziali alla loro attività

Coenzimi: molecole organiche (vitamine), spesso legate covalentemente all'enzima.

Mediano il legame tra enzima e substrato, e possono partecipare alla reazione chimica, determinano la **specificità** della reazione chimica catalizzata

ATP Adenosin trifosfato
NAD ⁺ , Nicotinammide dinucleotide fosfato
FAD ⁺ Flavina adenina dinucleotide
CoA Coenzima A

Metalli di transizione (ioni di Fe, Zn, Cu, Mn)

Stabilizzano l'enzima, donano e accettano gli elettroni nelle reazioni di ossidoriduzione

Nomenclatura degli enzimi

Decine di migliaia enzimi diversi, uno diverso per ogni reazione chimica nella cellula

Per «nominarli» esiste un sistema di denominazione comunemente utilizzato:

1. Nome del substrato
2. Nome del Coenzima
3. Nome del tipo di reazione catalizzata

- ✓ Deidrogenasi o ossidoriduttasi: reazioni di ossido-riduzione
- ✓ Transferasi: trasferimento di gruppi chimici da una molecola all'altra
- ✓ Idrolasi: rottura di un legame covalente con aggiunta di una molecola d'acqua
- ✓ Liasi: reazione di addizione a doppi legami di una molecola d'acqua, ammoniacca o anidride carbonica o di loro rimozione

“SETTORI”

ANABOLISMO (montaggio)

SINTESI delle molecole biologiche che costituiscono una cellula e servono al suo funzionamento (proteine, lipidi, glucidi) come componenti strutturali, riserva di energia, molecole segnale

Le reazioni anaboliche **RICHIEDONO** energia (endoergoniche)

Da dove deriva questa energia?

CATABOLISMO (metabolismo di tipo ossidativo)

Insieme delle reazioni chimiche in cui vengono scissi i legami chimici dei composti organici ingeriti (zuccheri, lipidi e proteine) e l'energia liberata (**reazioni esoergoniche**) immagazzinata ed utilizzata per sostenere le reazioni dell'anabolismo.

L'energia liberata è accumulata sotto forma **di ENERGIA DI LEGAME IN ATP**

ATP libera questa energia per sostenere le reazioni anaboliche

È un processo che richiede ossigeno e che trasforma i prodotti iniziali (nutrienti- proteine, grassi, zuccheri) in molecole molto semplici come **CO₂**, **H₂O** e **NH₃**. Molte reazioni del catabolismo sono reazioni di ossidoriduzione. I nutrienti vengono **ossidati** per liberare energia ed accumularla nell'ATP.

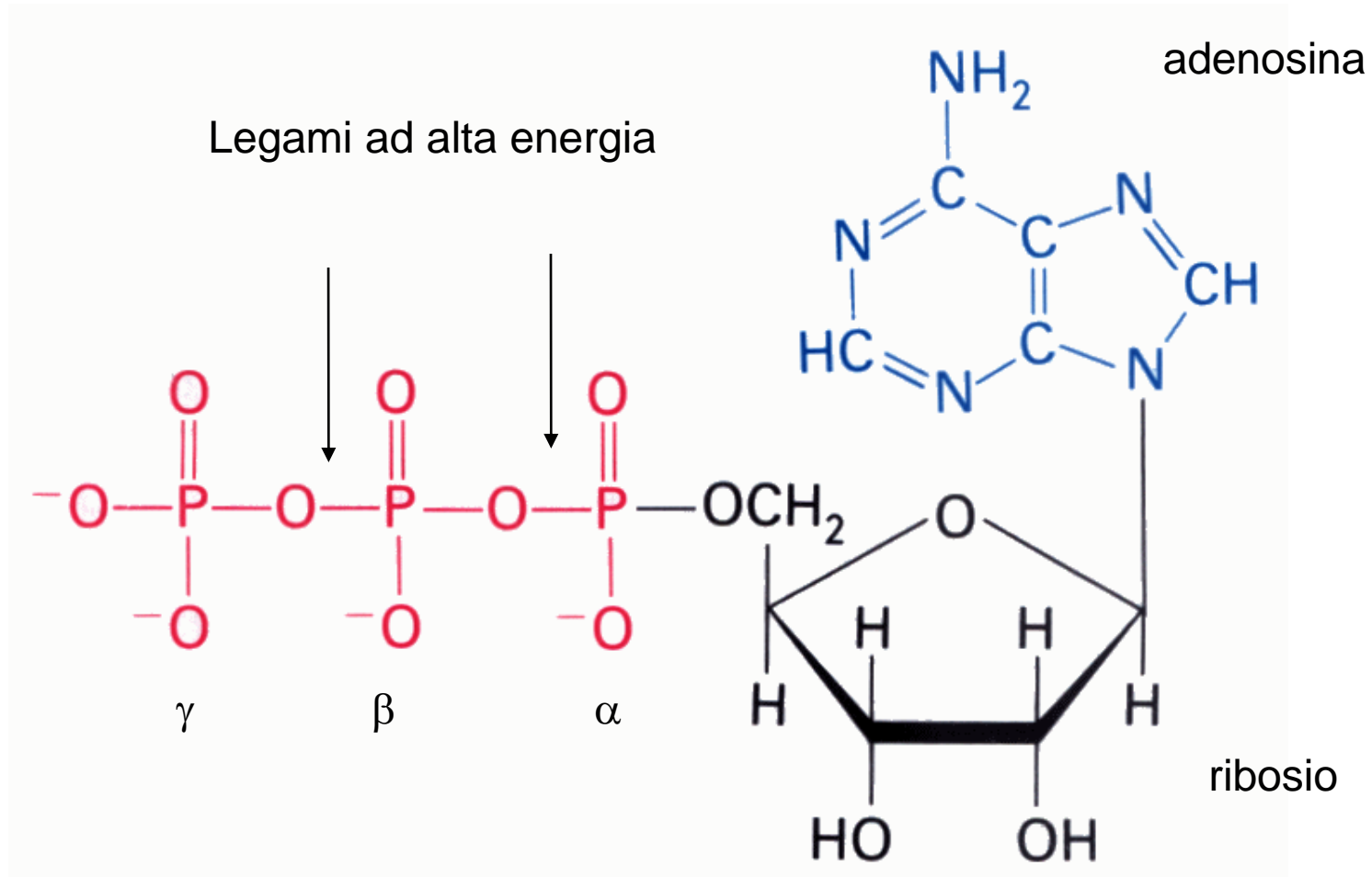
Le reazioni di ossidoriduzione sono quelle reazioni in cui si ha uno scambio di elettroni tra due specie chimiche; una specie cede elettroni (si ossida), l'altra acquista gli elettroni (si riduce)

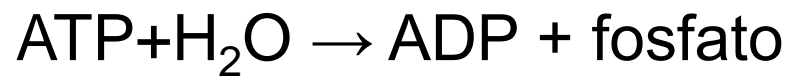
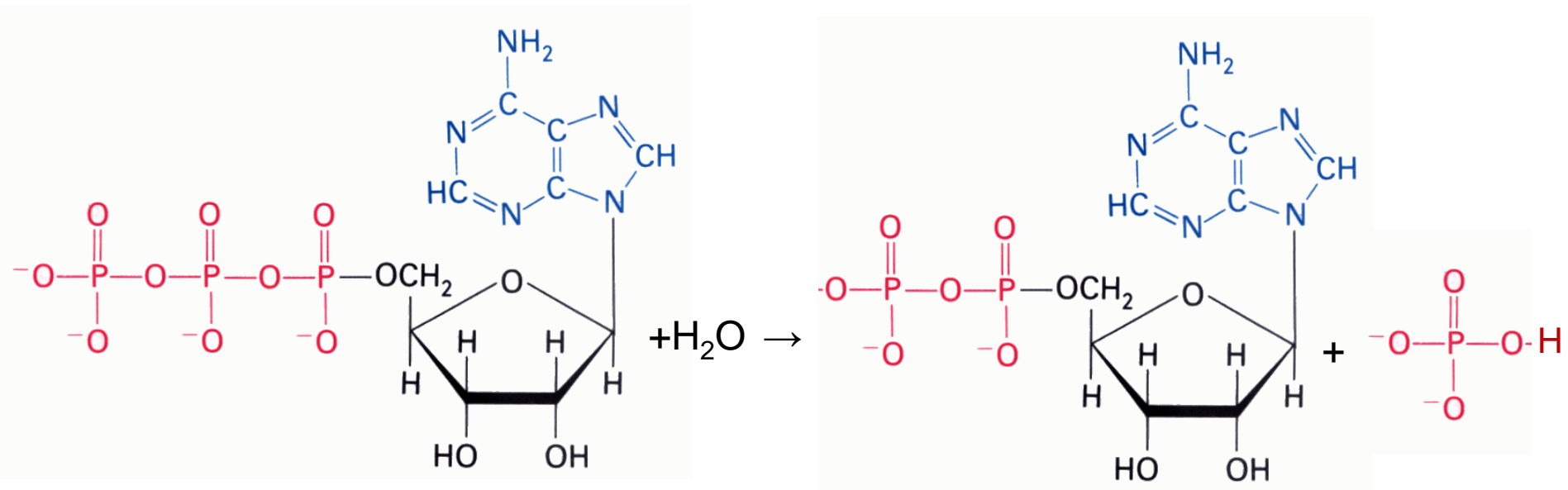
E' chiaro che se in una reazione chimica un elemento si ossida perdendo elettroni, dovrà esistere un altro elemento che, acquistando gli elettroni, si riduce. Pertanto le reazioni di ossidazione e di riduzione devono avvenire contemporaneamente. Si parla quindi di reazioni di ossidoriduzione o di reazioni redox.

Nel catabolismo il substrato cede i suoi elettroni o la NAD^+ che si riduce a NADH
o
al FAD^+ che si riduce a FADH_2

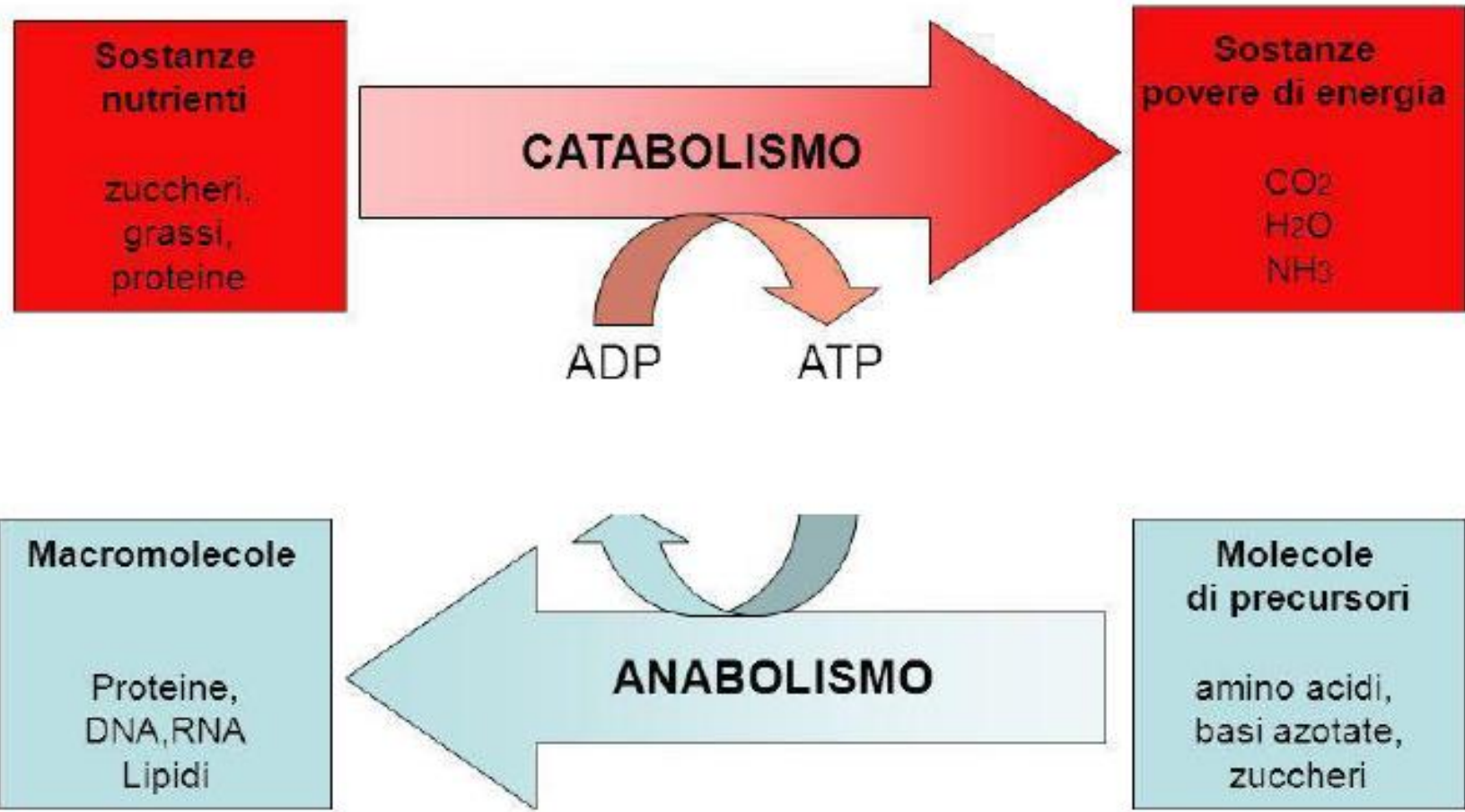
Come fa l'ATP ad essere usato come moneta energetica?

Struttura dell'ATP (adenosina trifosfato)

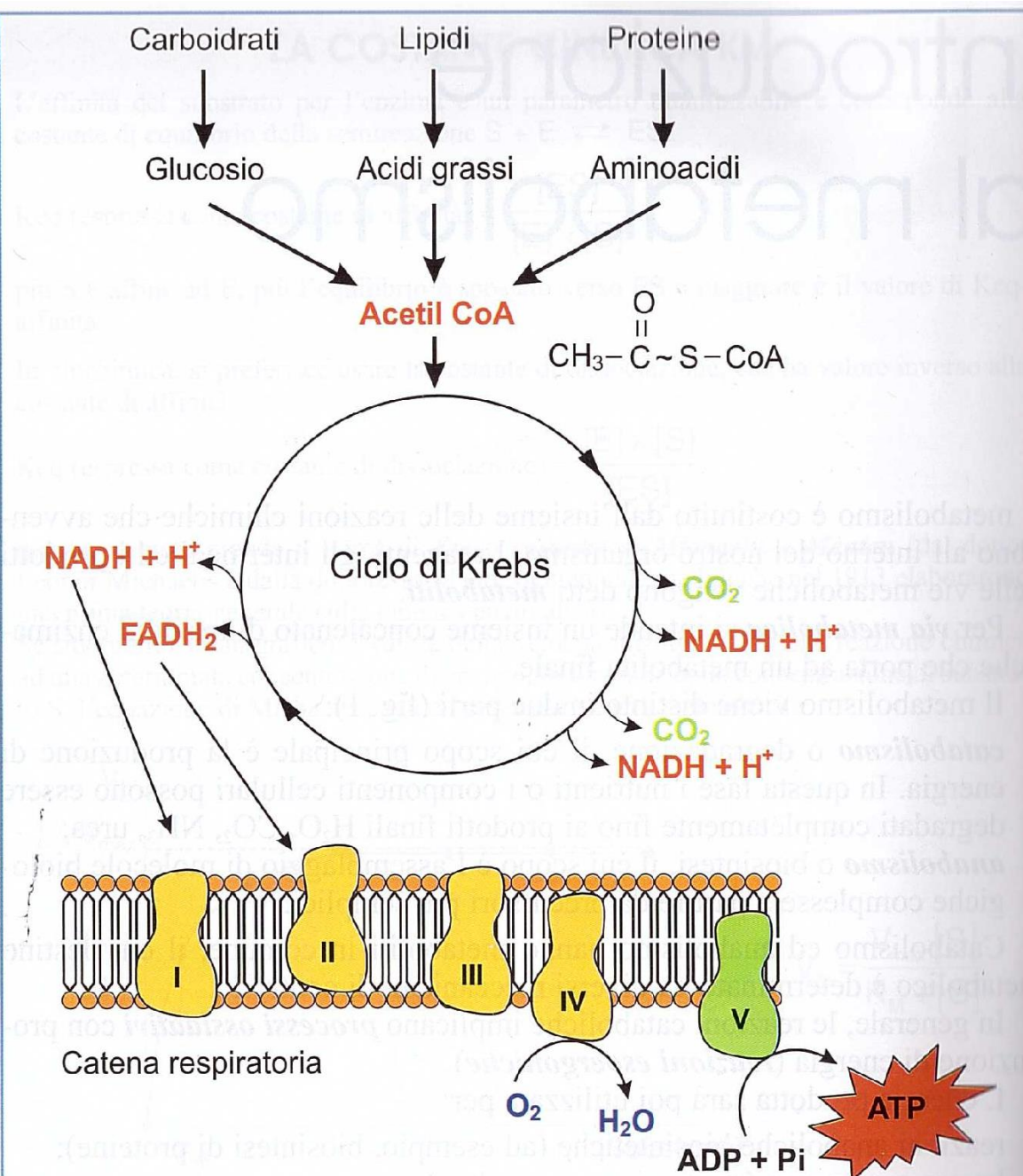




Funghi da deposito e trasportatore di energia



Come viene prodotto l'ATP?



Fosforilazione ossidativa: ha luogo nei mitocondri, quantitativamente è il processo più rilevante nella formazione dell'ATP

Utilizzo dell'ATP

1. Energia per la biosintesi
1. Energia per il trasporto attivo di molecole attraverso le membrane plasmatiche
1. Energia per la contrazione muscolare
1. Fornisce il gruppo fosfato per la fosforilazione degli enzimi
1. Prende parte alla trasduzione dei segnali (attraverso fosforilazione di proteine di membrana che traslocano il segnale)

Il glucosio è la più importante fonte energetica per tutte le cellule

Assunto dalla dieta principalmente in forma di amido

Per l'organismo è importante mantenere costante la **glicemia** (concentrazione di glucosio nel sangue -1000-1200 mg/mL)

Il fegato è l'organo principale deputato al mantenimento della glicemia

- **GLUCONEOGENESI**: via metabolica di sintesi del glucosio a partire da acetil-CoA derivante dagli acidi grassi e dagli amminoacidi

- E' in grado di accumulare glucosio sotto forma di **GLICOGENO**



INSULINA: prodotta da cellule beta del pancreas – azione ipoglicemizzante,

stimola la captazione di glucosio da parte delle cellule, stimola la glicogenosintesi nel fegato e nel muscolo, inibisce la glicogenolisi e la gluconeogenesi

GLUCAGONE : prodotto dalle alfa del pancreas - azione iperglicemizzante- attiva la glicogenolisi e la gluconeogenesi , inibisce la glicogenosintesi

CORTISOLO: dalle ghiandole surrenali- azione iperglicemizzante – attiva la gluconeogenesi

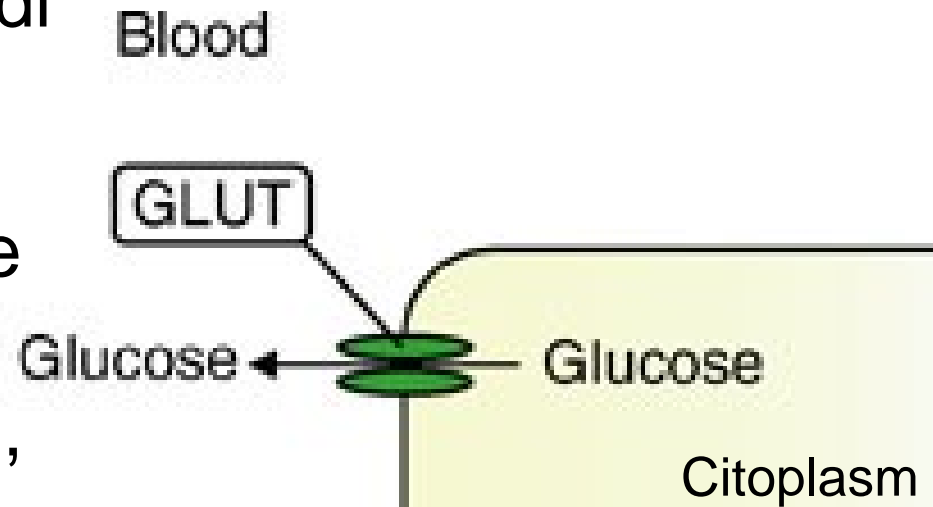
Ingresso del glucosio nella cellula

Diffusione facilitata: attraverso canali secondo gradiente di concentrazione

GLUT 1 e 3 : in tutte le cellule

GLUT 4: muscolo scheletrico, cardiaco, adiposo e fegato.

GLUT4 depositate nel citoplasma quando insulina assente, in risposta all'**insulina** trasferiti sulla membrana cellulare per aumentare la capacità di captazione del glucosio.



GLICOLISI

E' il processo attraverso il quale vengono degradati tutti gli zuccheri (monosaccaridi)

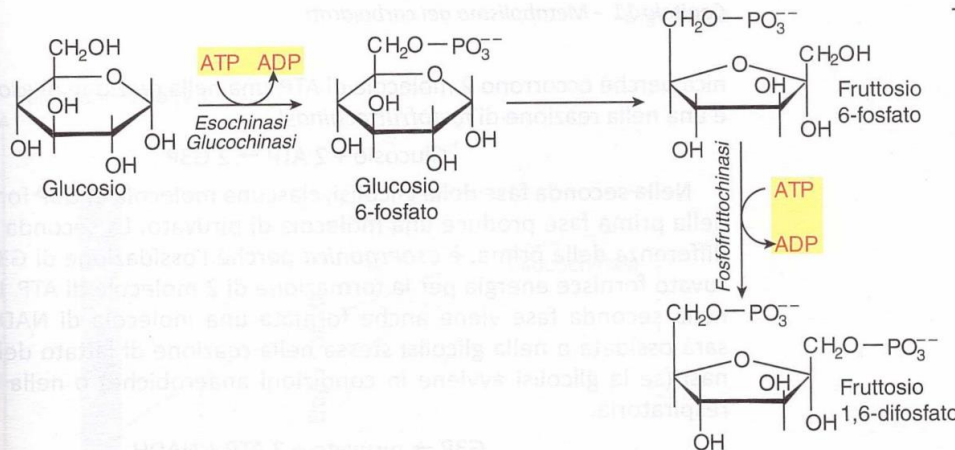
Produce:

1.ATP

2.NADH

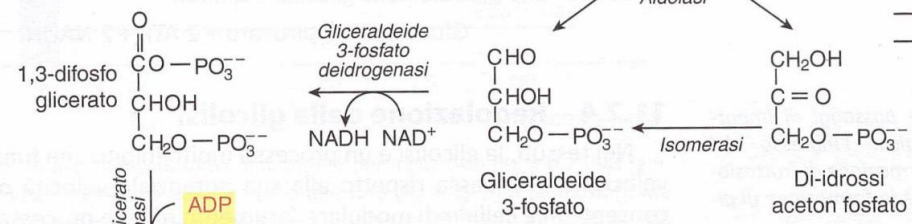
3. Intermedi metabolici utilizzabili per la biosintesi di composti non glucidici come aminoacidi e lipidi

Si svolge nel citoplasma e si compone di 10 reazioni metaboliche che si svolgono sequenzialmente



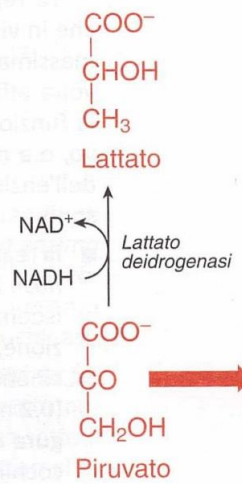
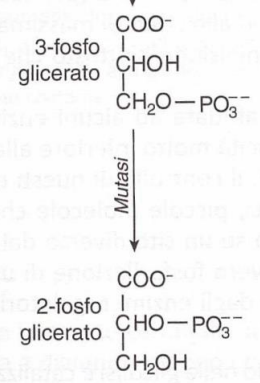
1a FASE

Preparatoria
o
endoergonica

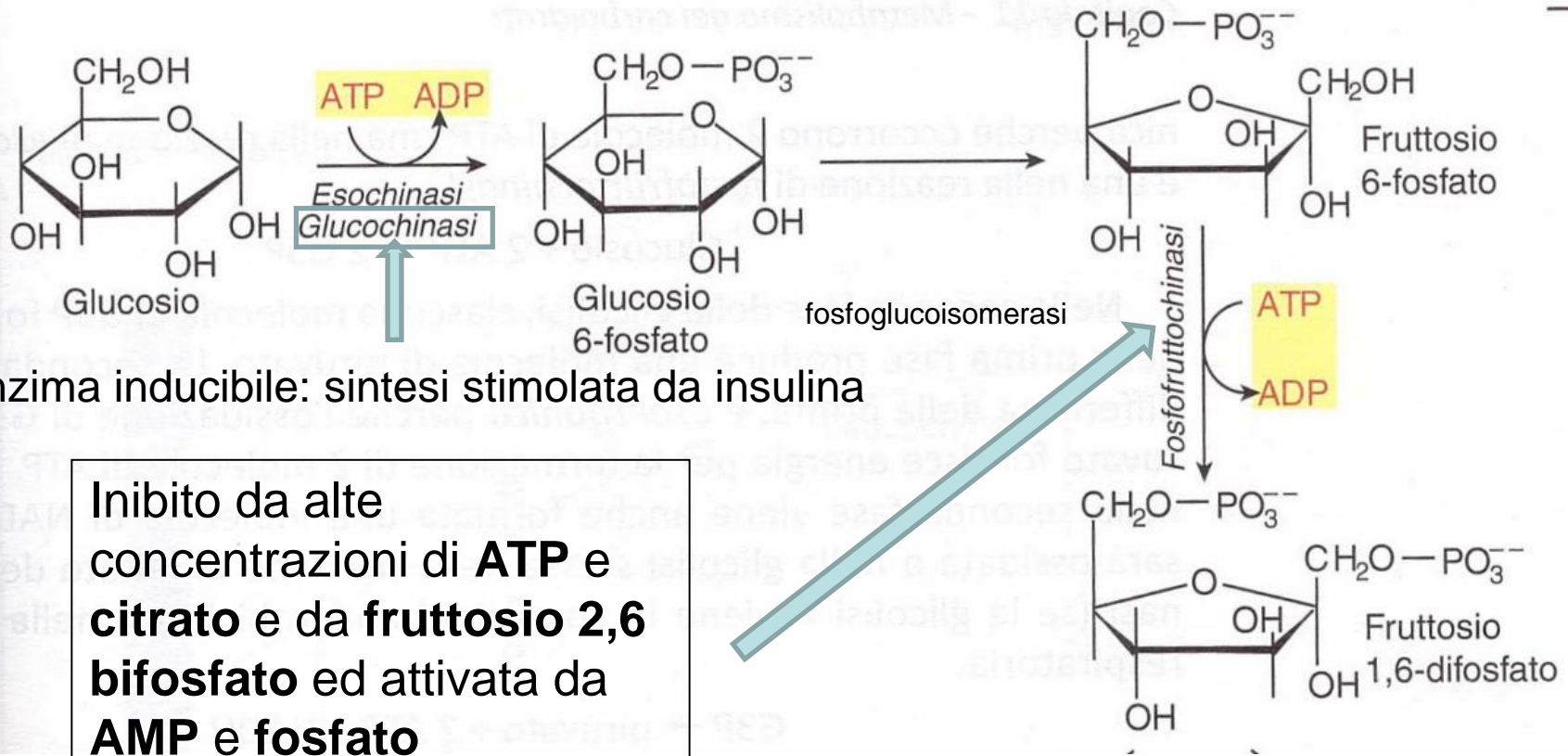


2a FASE

Esoergonica



CICLO DI KREBS



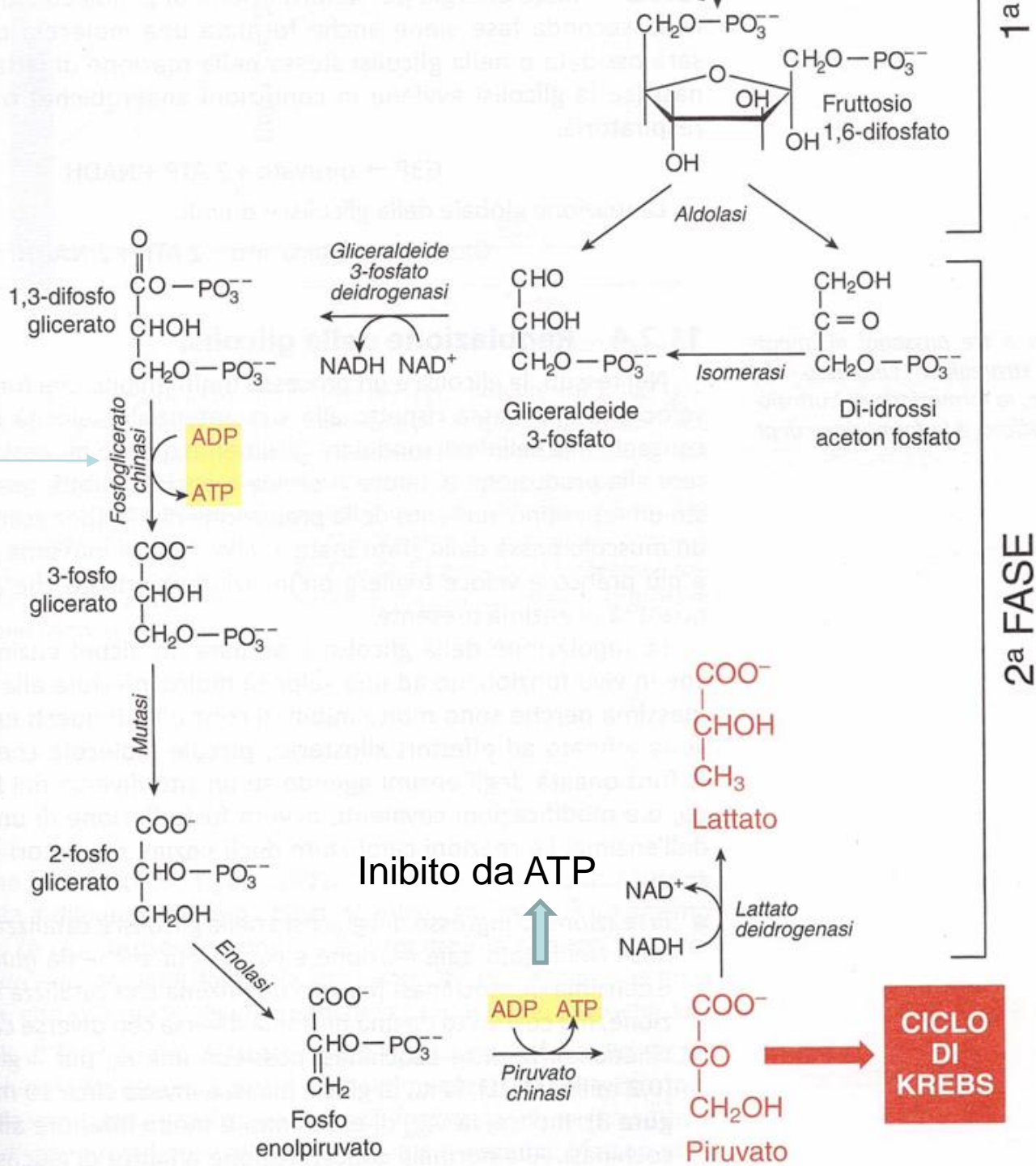
1a FASE

Enzima inducibile: sintesi stimolata da insulina

Inibito da alte concentrazioni di **ATP** e **citrato** e da **fruttosio 2,6 bifosfato** ed attivata da **AMP** e **fosfato**
Insulina –stimola
Glucagone - inibisce

Livelli energetici intracellulari sono elevati- glicolisi rallenta
 Livelli energetici intracellulari bassi- glicolisi accelera

Fosforilazione
a livello del
substrato



Bilancio energetico della glicolisi

Quanto ATP prodotto per molecola di glucosio

Tappa	ATP
1) glucosio → G-6-P	-1
2) F-6-P → F-1,6-dP	-1
3) 1,3-bifosfoglicerato → 3-fosfoglicerato	+2
3) PEP → piruvato	+2
	Netto +2
- = ATP consumato	
+ = ATP prodotto	

2 ATP

Fruttosio e galattosio nella glicolisi

FRUTTOSIO

Esochinasi bassa specificità : $\text{Fruttosio} + \text{ATP} \rightarrow \text{fruttosio-6-P} + \text{ADP}$

Fegato: $\text{Fruttosio} + \text{ATP} \rightarrow \text{fruttosio-1-P} + \text{ADP} \rightarrow \text{gliceraldeide} + \text{diidrossi aceton fosfato}$

GALATTOSIO

$\text{Galattosio} + \text{ATP} \rightarrow \text{glucosio-1-P} + \text{ADP}$

DESTINO del PIRUVATO

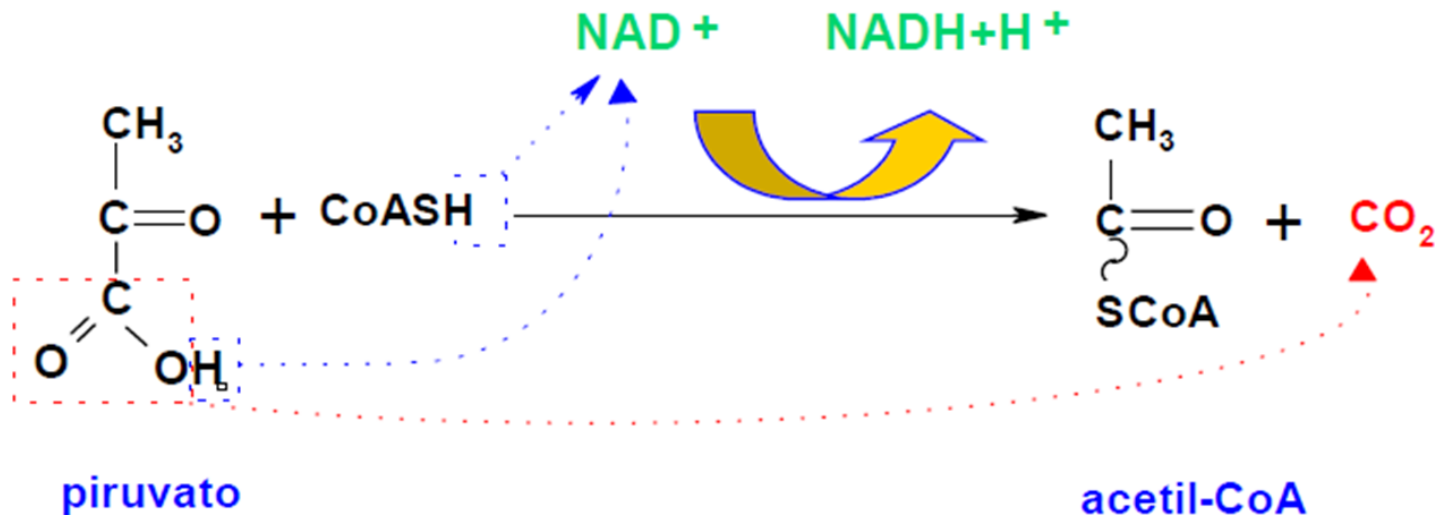
Il piruvato passa nella matrice mitocondriale dove viene trasformato in **acetil-CoA**

da **complesso multienzimatico della piruvato deidrogenasi**

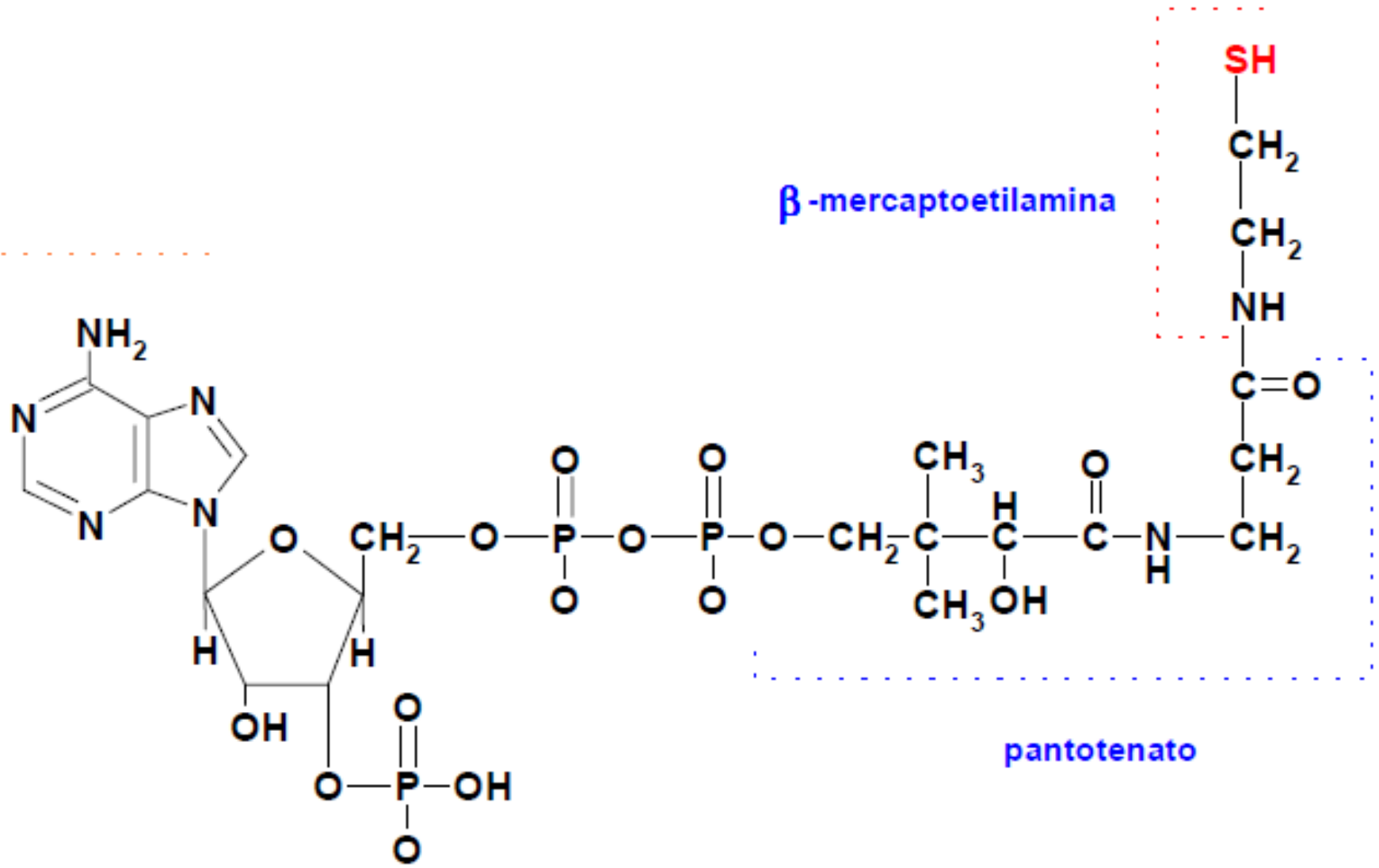
3 enzimi e loro cofattori (5) tra cui la vitamina B1 (tiamina) e l'acido folico



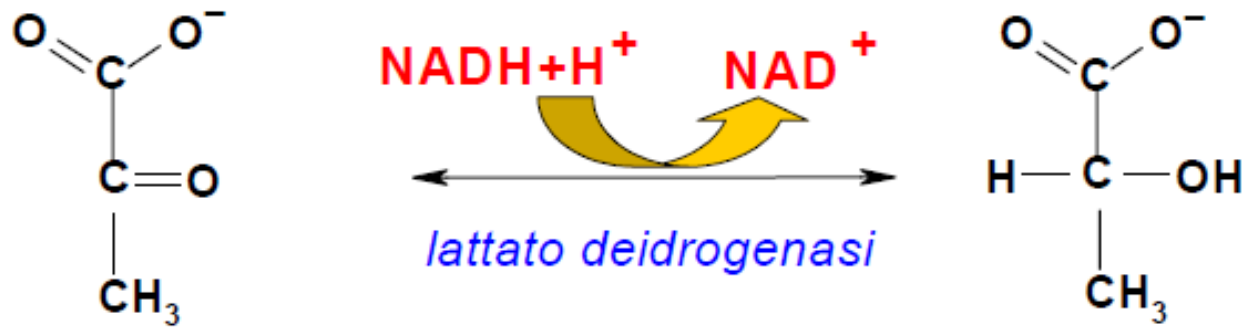
ciclo di Krebs



COENZIMA A



La glicolisi anaerobica e la riduzione del piruvato a lattato



Piruvato

Lattato

Eritrociti, cellule muscolari

↓
Fuori dalla cellula
da trasportatori
specifici

Captato da altri tessuti
per entrare nel ciclo
aerobico riconvertendolo
in piruvato
oppure per la *sintesi di
glucosio* (fegato)

Gluconeogenesi ←

Acetil-CoA, prodotto anche dal catabolismo degli acidi grassi e dal catabolismo di alcuni aminoacidi

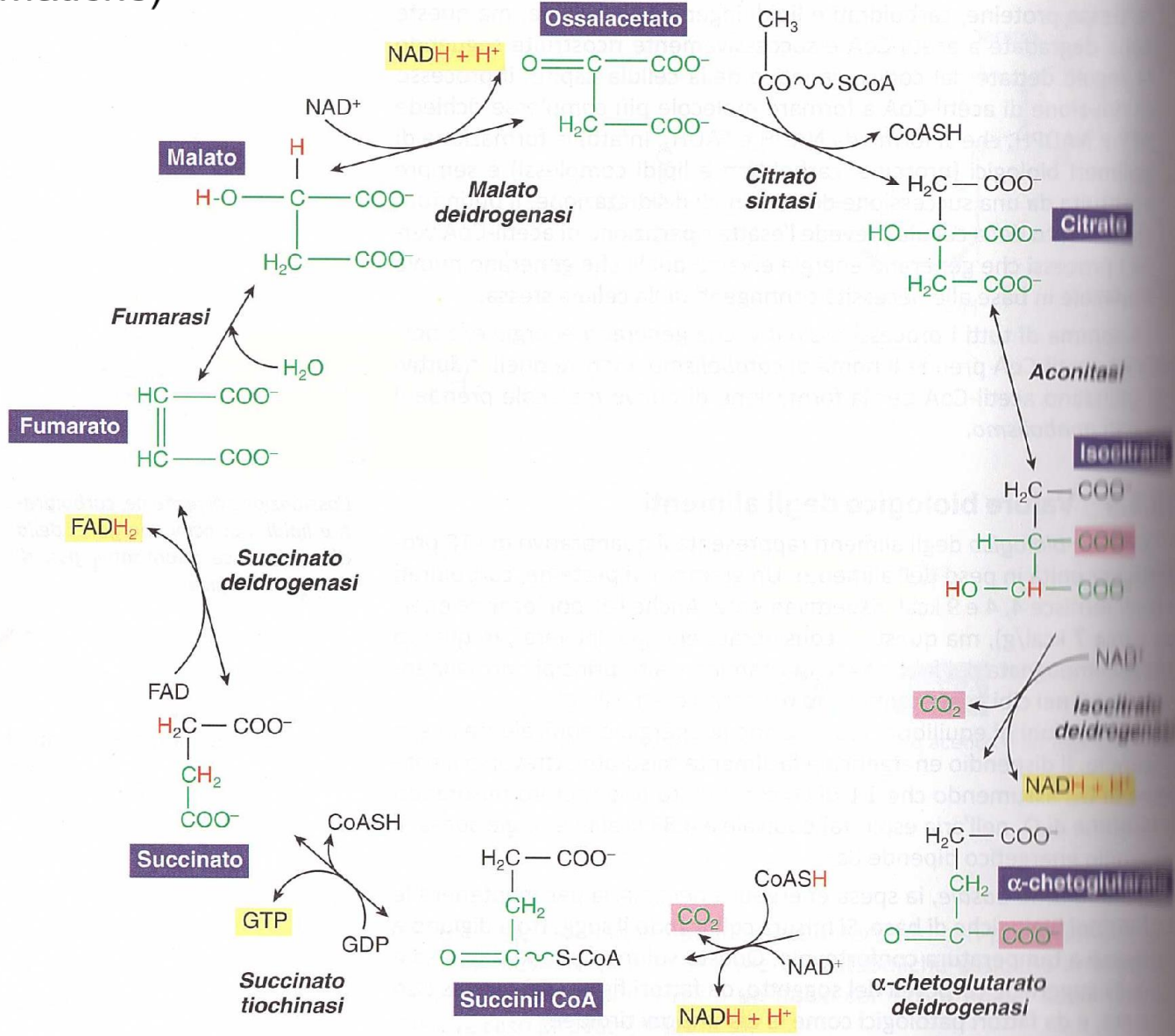
Passa al **ciclo di Krebs** (detto anche **ciclo degli acidi tricarbossilici** o **ciclo dell'acido citrico**) dove viene ossidato e degradato fino a CO_2

Ciclo di Krebs

200

Capitolo 10 – Bioenergetica

(8 reazioni enzimatiche)



Catena di trasporto degli elettroni e Fosforilazione ossidativa

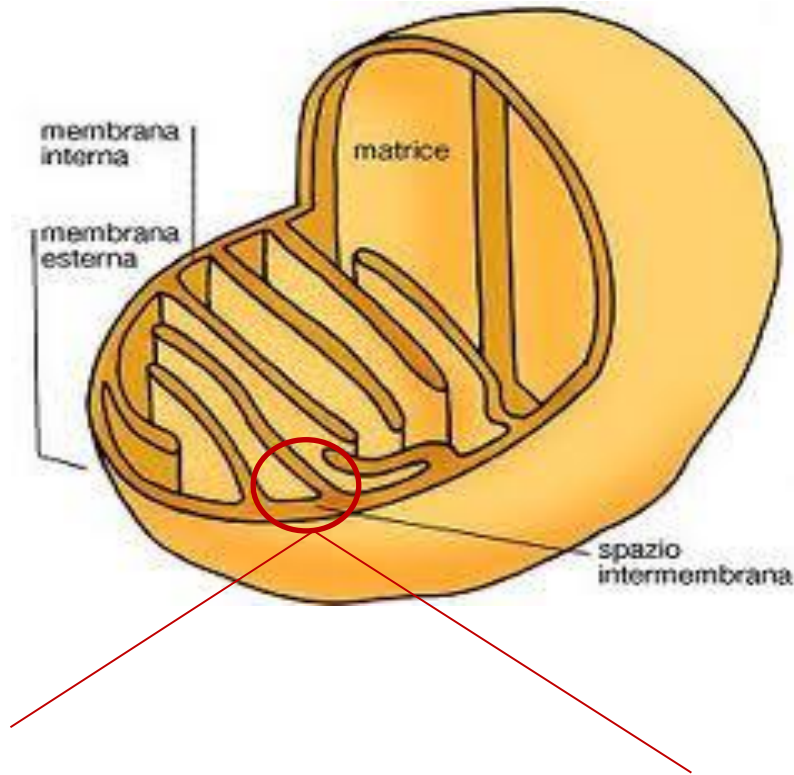
La catena di trasporto degli elettroni è costituita da una serie (catena) di reazioni di ossidoriduzione in sequenza in cui gli **elettroni vengono trasferiti da una molecola all'altra fino ad arrivare all'ossigeno che si riduce ad acqua**. Le molecole che acquistano e cedono elettroni sono dei gruppi prostetici di enzimi.



5 Complessi multienzimatici

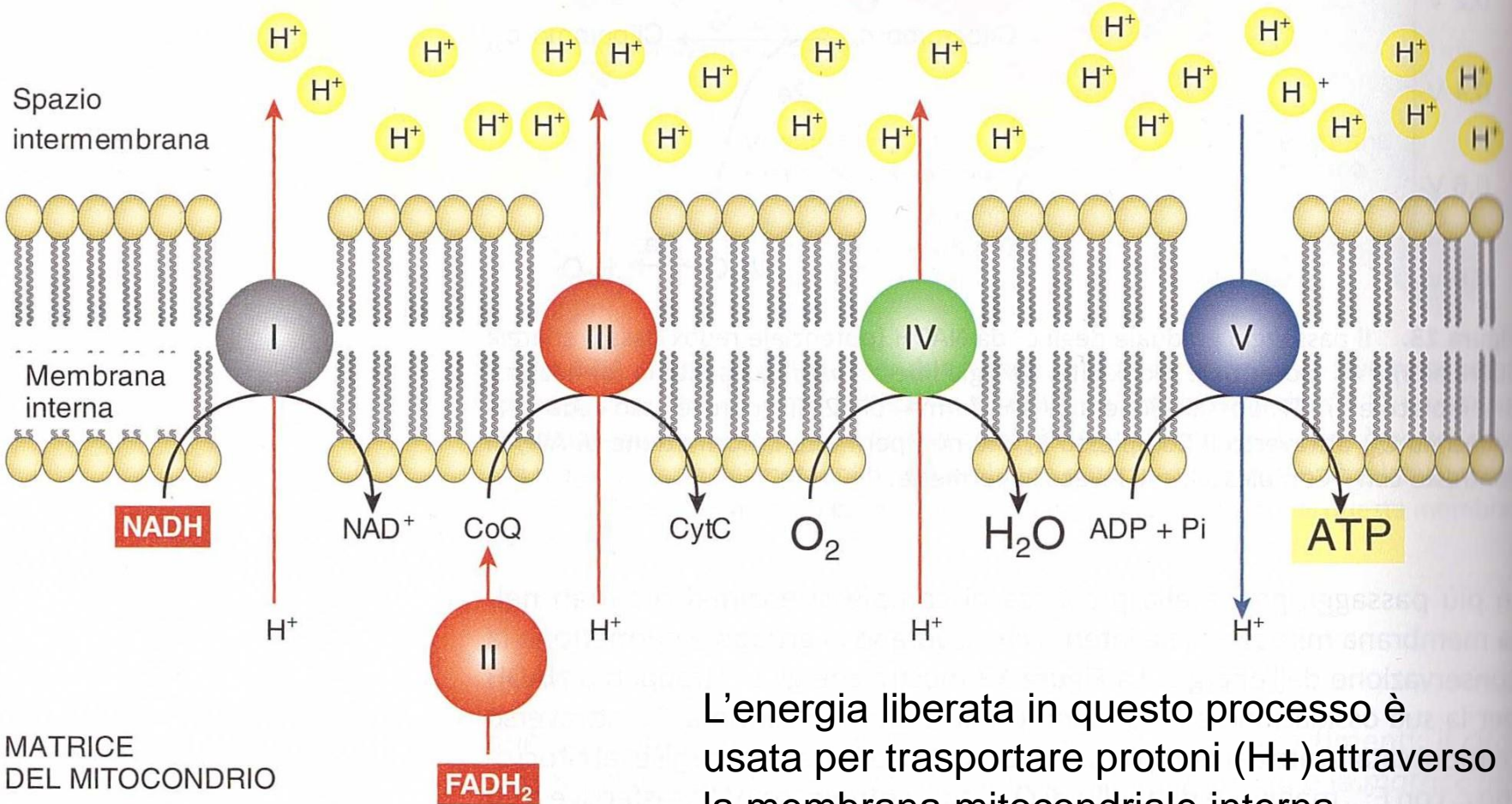
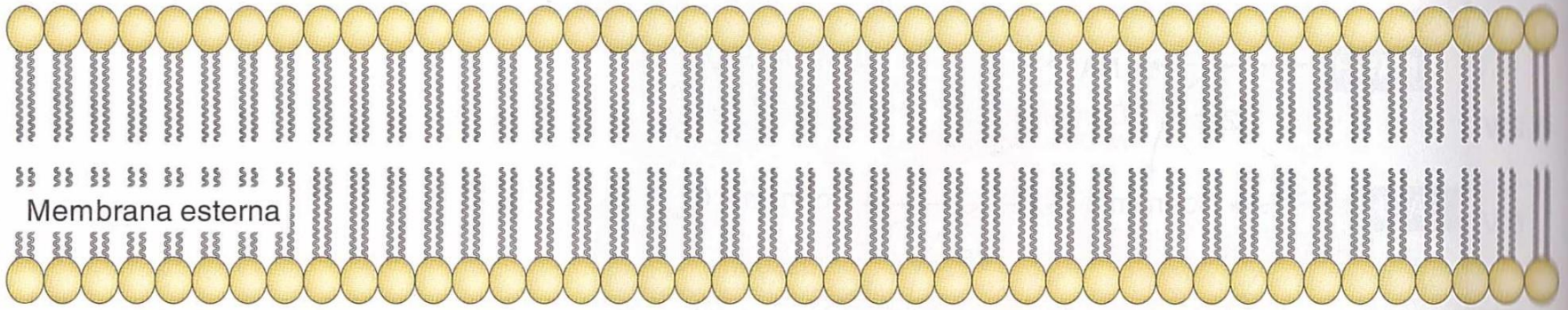
- (a) Flavin Mono Nucleotide (FMN) in flavoproteine
- (b) Ione Fe in gruppi Fe-S di proteine ferro/zolfo (il ferro oscilla tra Fe^{3+} e Fe^{2+})
- (c) Fe nell'Eme di citocromi (il ferro oscilla tra Fe^{3+} e Fe^{2+})
- (d) Cu in proteine che legano il rame

La mancanza di energia caratteristica delle anemie (carenza Ferro) è dovuta a una minor presenza di citocromi e proteine ferro/zolfo



5 complessi multienzimatici (complesso I,II,III,IV e V)

CITOPLASMA



MATRICE
DEL MITOCONDRIO

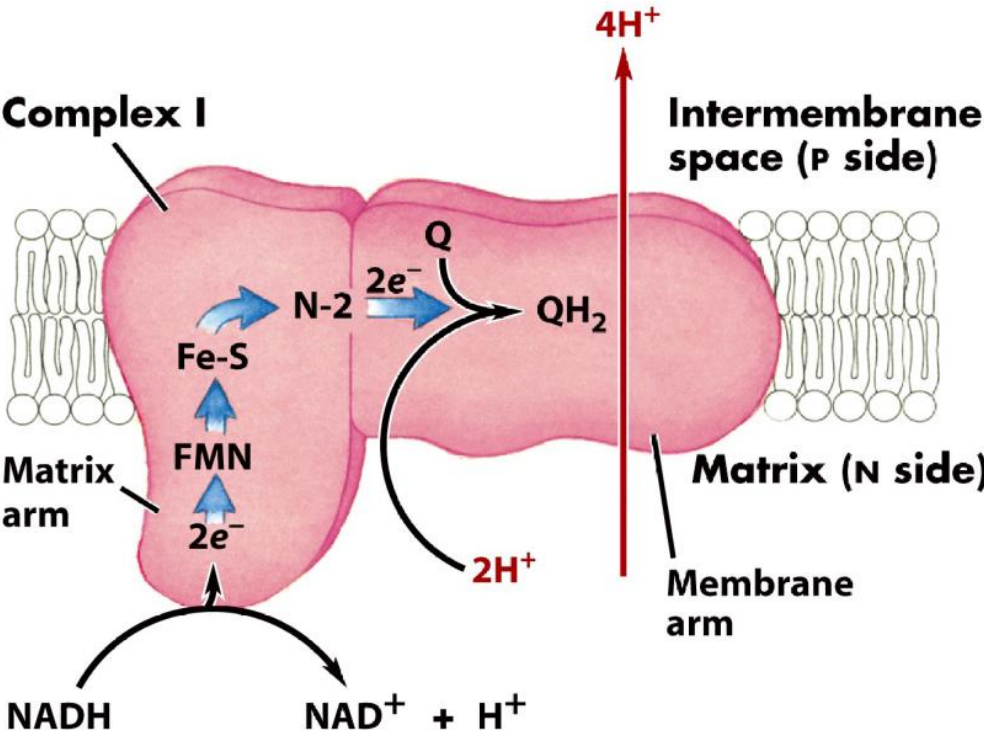
L'energia liberata in questo processo è usata per trasportare protoni (H⁺) attraverso la membrana mitocondriale interna

I Complessi sono collegati da due tipi di trasportatori liberi di elettroni:

-il coenzima Q (ubichinone), è liposolubile e si muove nello strato lipidico della membrana

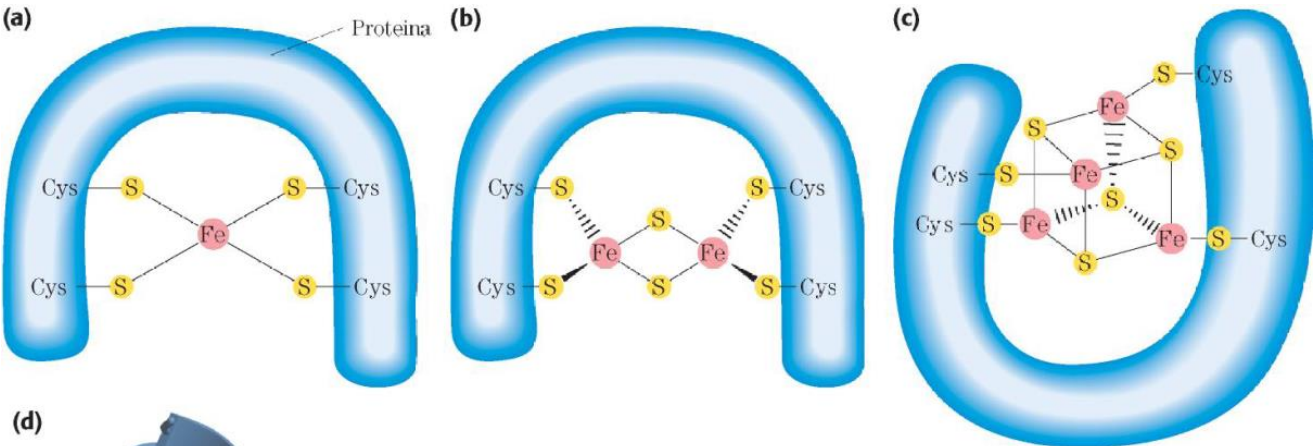
-il citocromo c, è una proteina solubile che si muove nello spazio intermembrana

Complesso I

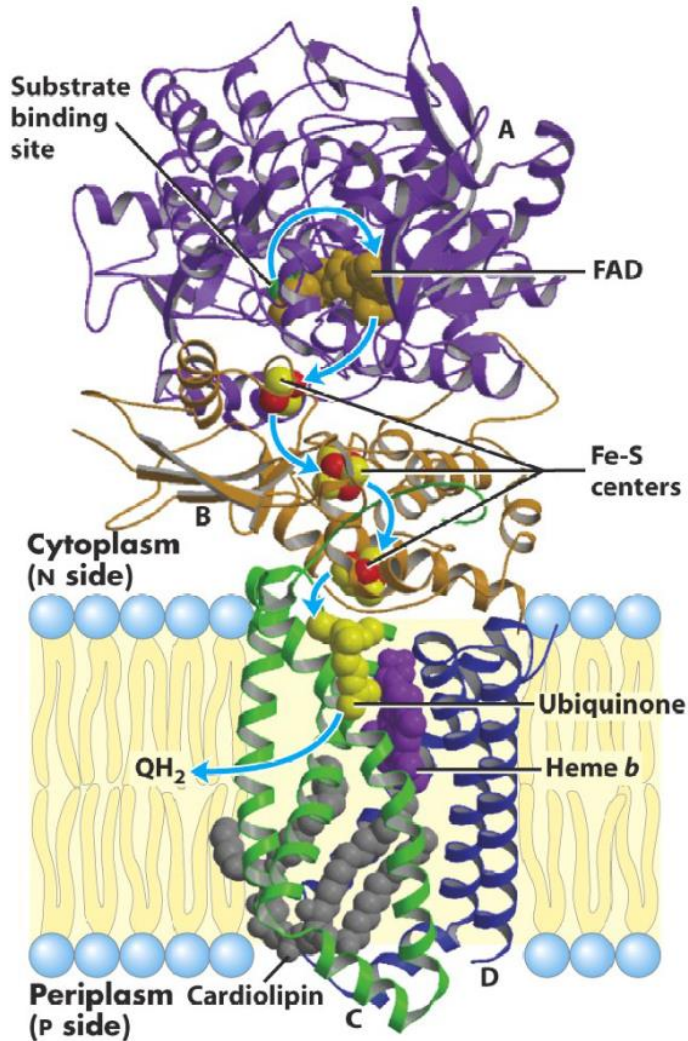


Il trasferimento di elettroni porta anche all'espulsione dalla matrice di protoni (4H⁺ per ogni coppia di e⁻)

NADH - elettroni al complesso I: gruppo prostetico **FMN** si riduce a **FMNH₂** → 6 centri ferro-zolfo



Complesso II



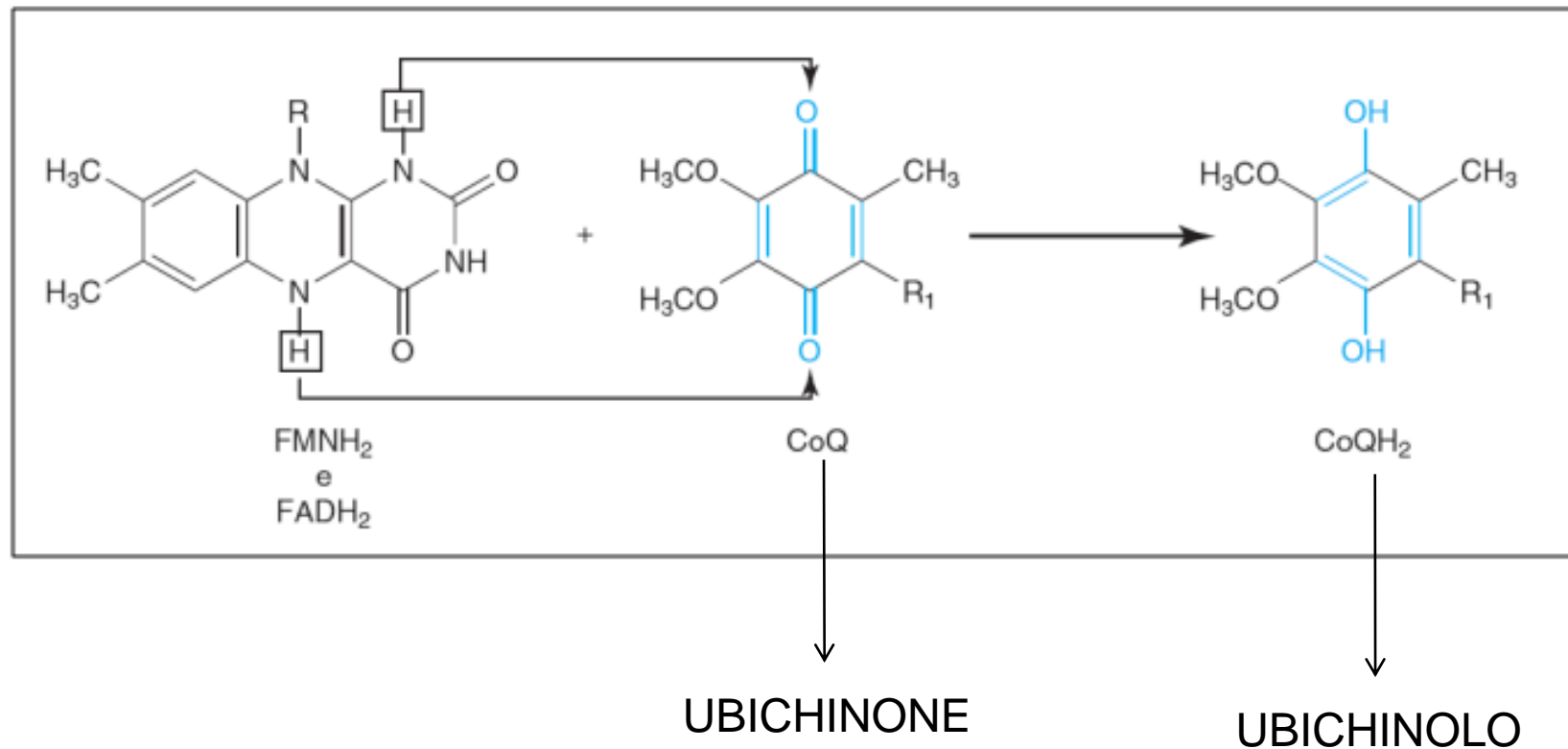
Gli elettroni si muovono dal succinato a FAD, quindi attraversano tre centri Fe-S fino al coenzima Q

Il percorso degli elettroni è:

Succinato → FAD → proteine Fe-S → coenzima Q

Struttura del complesso II di E.coli

Entrambi questi complessi consegneranno gli elettroni al **Coenzima Q**, una molecola liposolubile della membrana interna mitocondriale (carrier mobile), che si ossiderà consegnando **gli elettroni al complesso III**



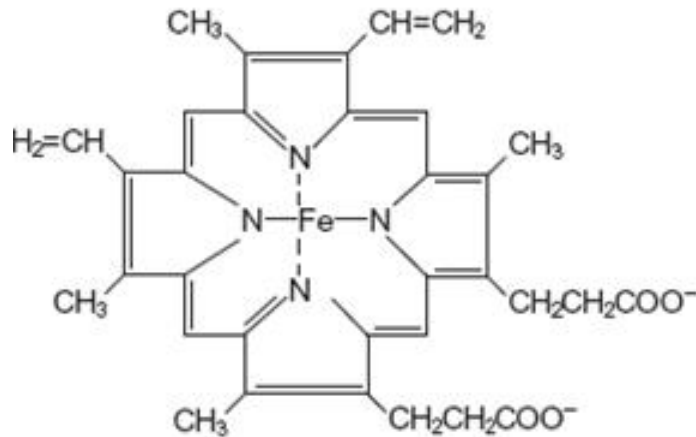
Complesso III (citocromo c riduttasi)

3 citocromi : sono proteine legate ad un gruppo eme che lega un atomo di ferro.

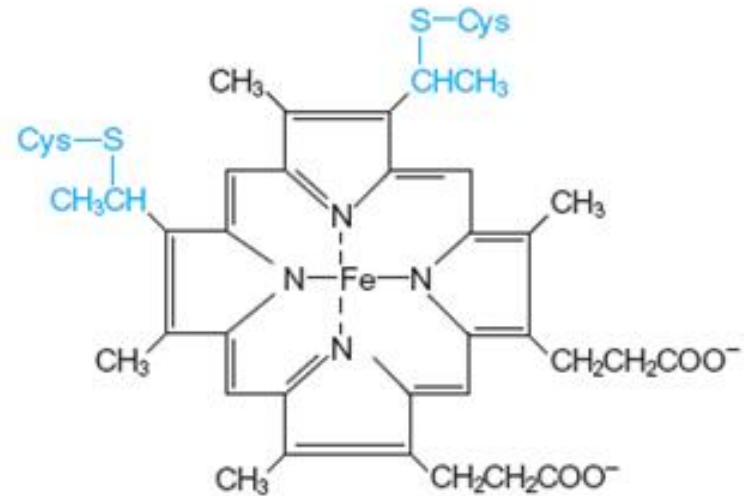
Il complesso III riceve gli elettroni dal coenzima Q e li trasferisce al citocromo c.
Il percorso degli elettroni è:

coenzima Q → **proteine FeS** → **cit b e c1** → **cit c**

Il complesso III è un altro sito dove i protoni fuoriescono dalla matrice



Eme (Fe- protoporfirina IX)
presente nei citocromi b



Eme C
presente nel citocromo c

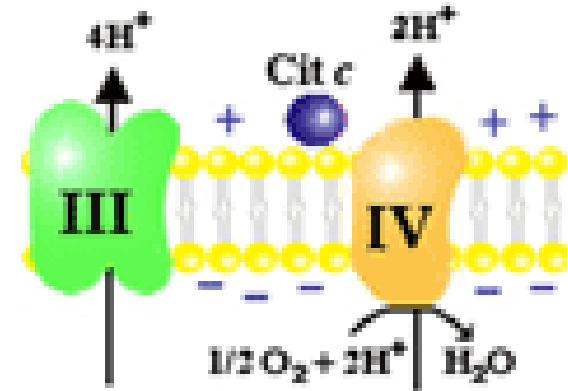
Nei citocromi gli elettroni vengono acquisiti e ceduti dal Fe dell'eme, passando da Fe³⁺ a Fe²⁺ e viceversa

cit c



Carrier mobile

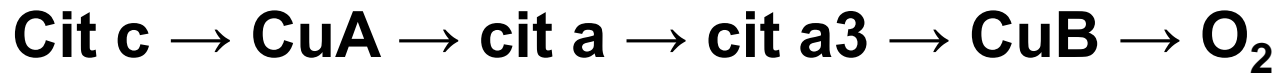
Complesso IV



Il **complesso IV (citocromo c ossidasi)** è costituito da proteine rame-zolfo (CuA, CuB), citocromo a, citocromo a₃.

Il complesso IV riceve gli elettroni dal citocromo c e li trasferisce all'ossigeno che si riduce ad H₂O.

Il percorso degli elettroni è:

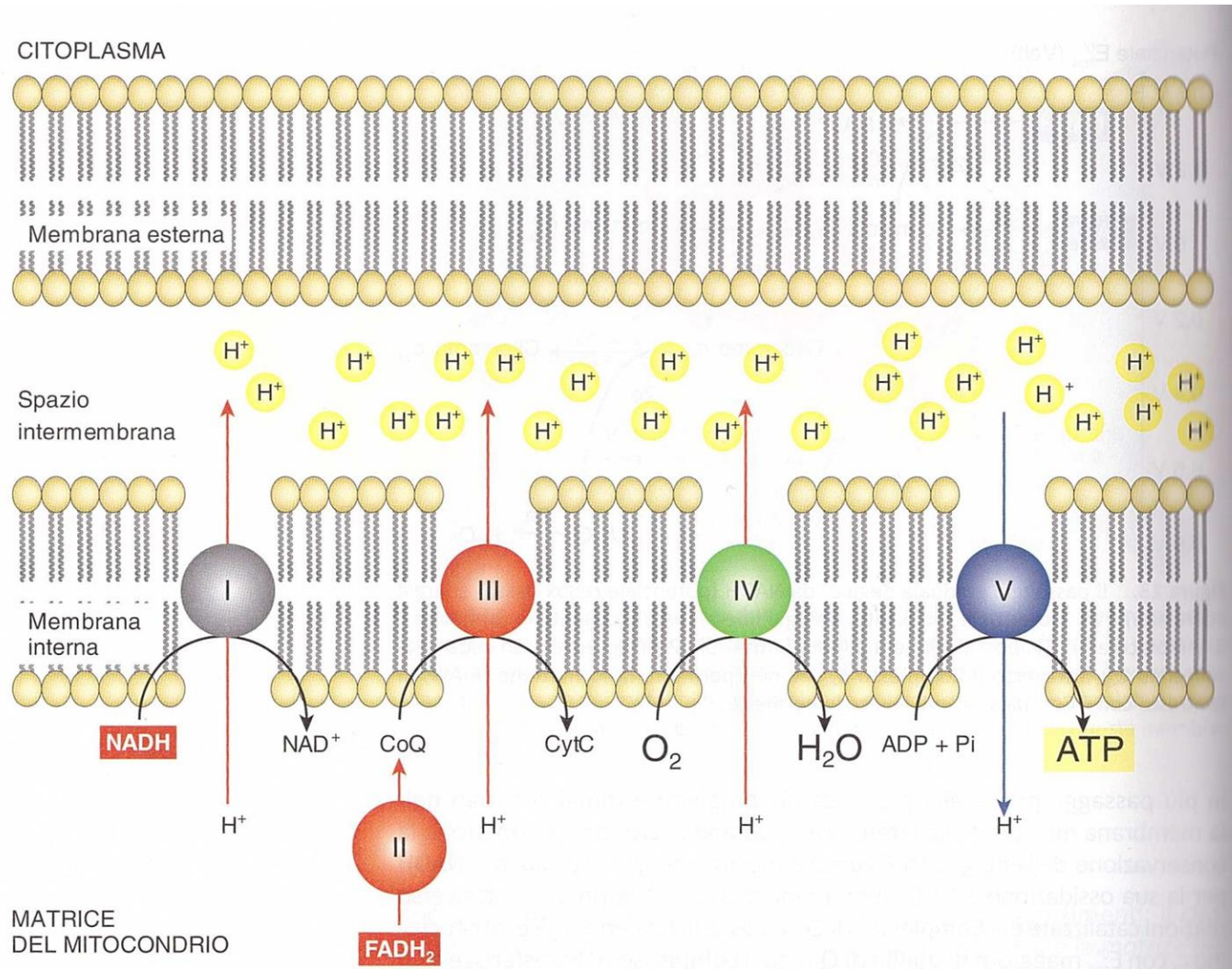


Al trasferimento degli elettroni si associa la fuoriuscita di protoni (H⁺) dalla matrice verso lo spazio intermembrana

L'energia liberata durante il trasporto degli elettroni viene utilizzata per pompare ioni idrogeno dalla matrice mitocondriale allo spazio intermembrana

GRADIENTE ELETTROCHIMICO PROTONICO (forza motrice protonica)

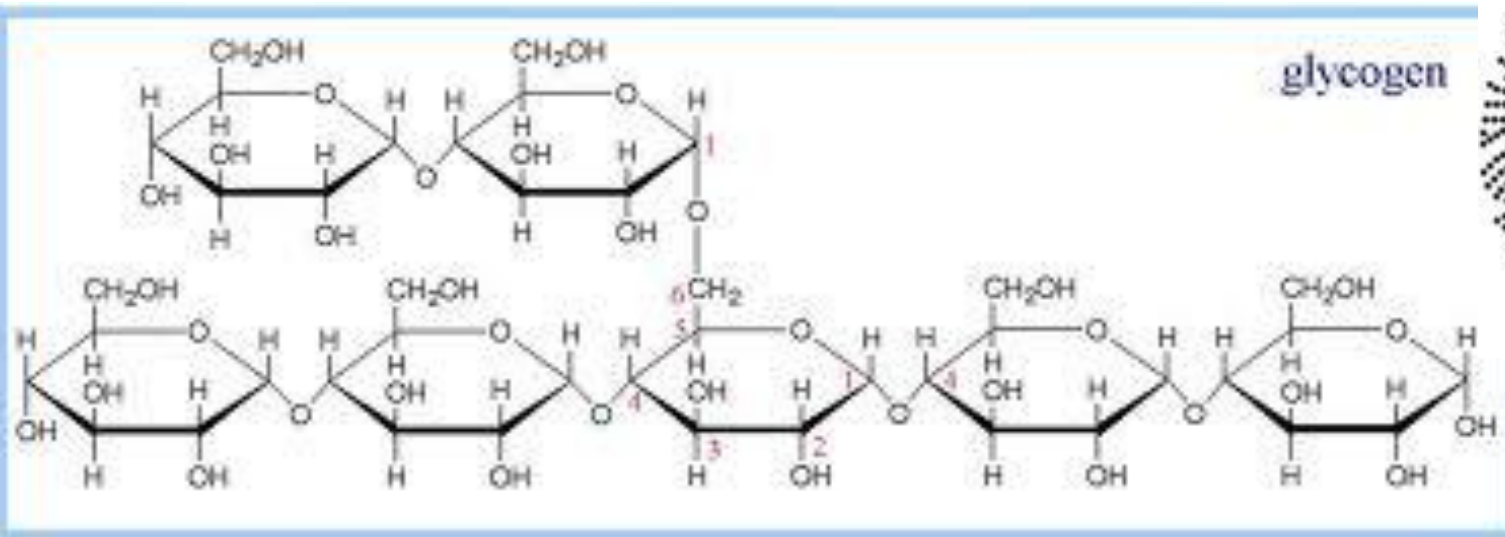
ATPasi (complesso V, ATP sintasi F_0F_1)



Resa energetica dall'ossidazione completa del glucosio in condizioni aerobie

Via metabolica	Substrato	Fosforilazione a livello del substrato	Fosforilazione ossidativa	ATP prodotto	Co ₂ prodotta
Glicolisi aerobica	1 glucosio	2	6 (2 NADH+H ⁺)	8	no
Decarbossilazione ossidativa del piruvato	2 piruvato	no	6 (2 NADH+H ⁺)	6	2 CO ₂
Ciclo di Krebs	2 acetil-CoA	2	22 (6 NADH+H ⁺ 2 FADH ₂)	24	4 CO ₂
TOTALE		4	34	38	6 CO ₂

IL GLICOGENO



Nei muscoli e nel fegato

Fino a 30.000 unità di glucosio possono partecipare alla formazione di un molecola di glicogeno (peso molecolare 5×10^6).

Il fegato ha una straordinaria capacità di immagazzinare glicogeno. In un uomo ben nutrito il contenuto di glicogeno epatico può ammontare a più del 10% del peso totale dell'organo. Il muscolo ha una concentrazione di glicogeno inferiore (al massimo 1-2%). Tuttavia, poiché la massa complessiva del tessuto muscolare (35 kg) è nettamente superiore a quella del fegato (1,8 Kg), in totale il glicogeno muscolare è circa il doppio di quello epatico.

GLICOGENOSINTESI

GLICOGENOLISI

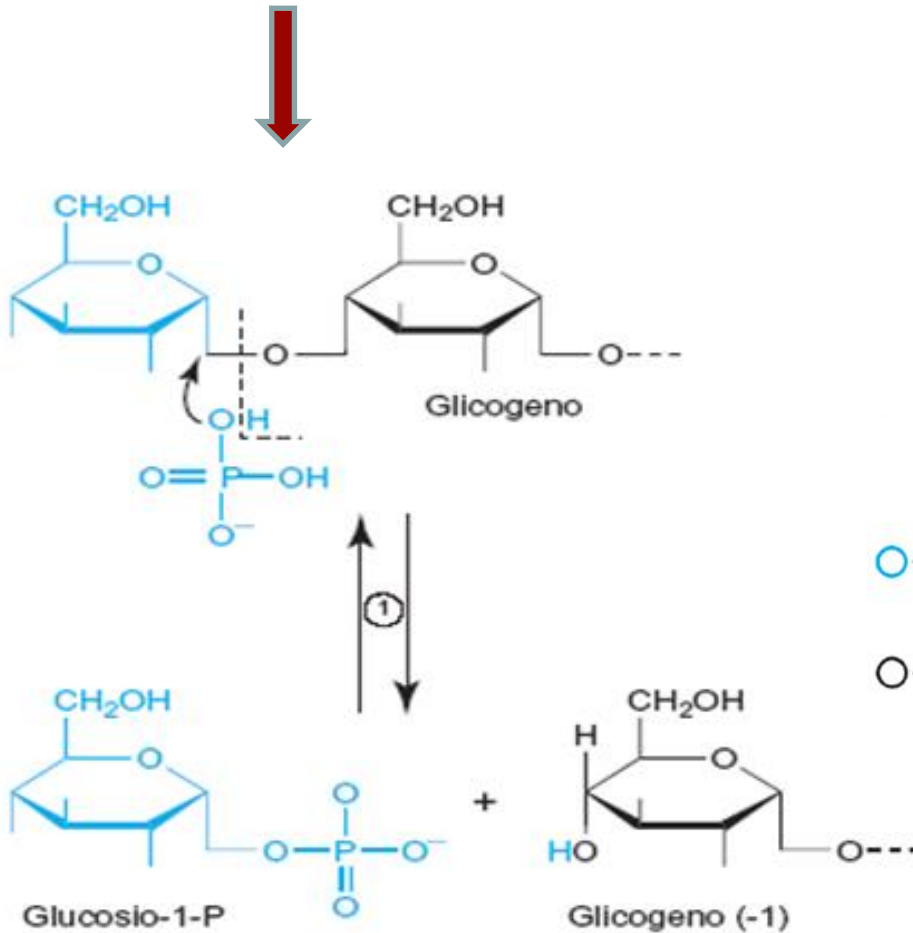
Finemente regolate e sensibili alle
variazioni metaboliche

I depositi di glicogeno muscolare ed epatico hanno ruoli funzionali differenti.

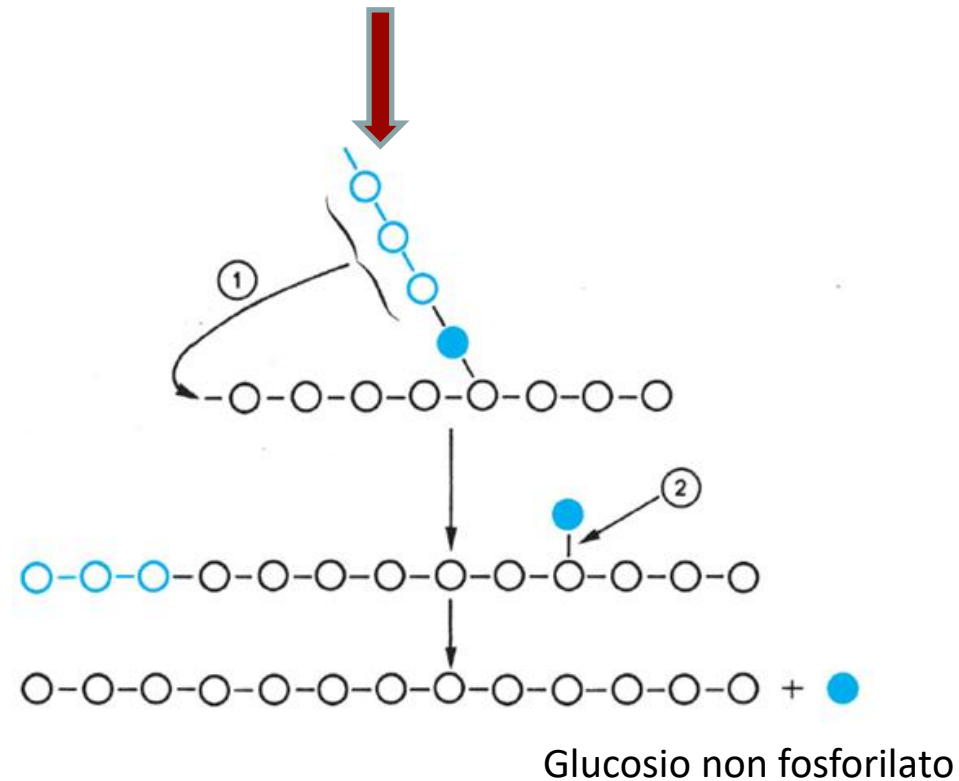
Il glicogeno muscolare serve come deposito di glucosio per la fibrocellula muscolare in cui è contenuto. Il glicogeno epatico è invece una riserva di glucosio per il mantenimento dei livelli glicemici e, quindi, a disposizione degli altri tessuti dell'organismo.

Glicogenolisi

Glicogeno fosforilasi



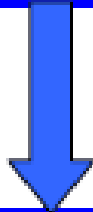
Enzima deramificante



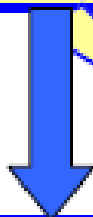
1. Transglicosilazione (trasferimento frammento triglicosidico sull'estremità di una catena)

2. Idrolisi (liberazione 1 glucosio)

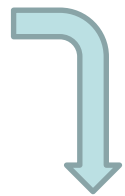
Glucosio-1-P



Glucosio-6-P



Glucosio



Sangue



Fosfoglucomutasi

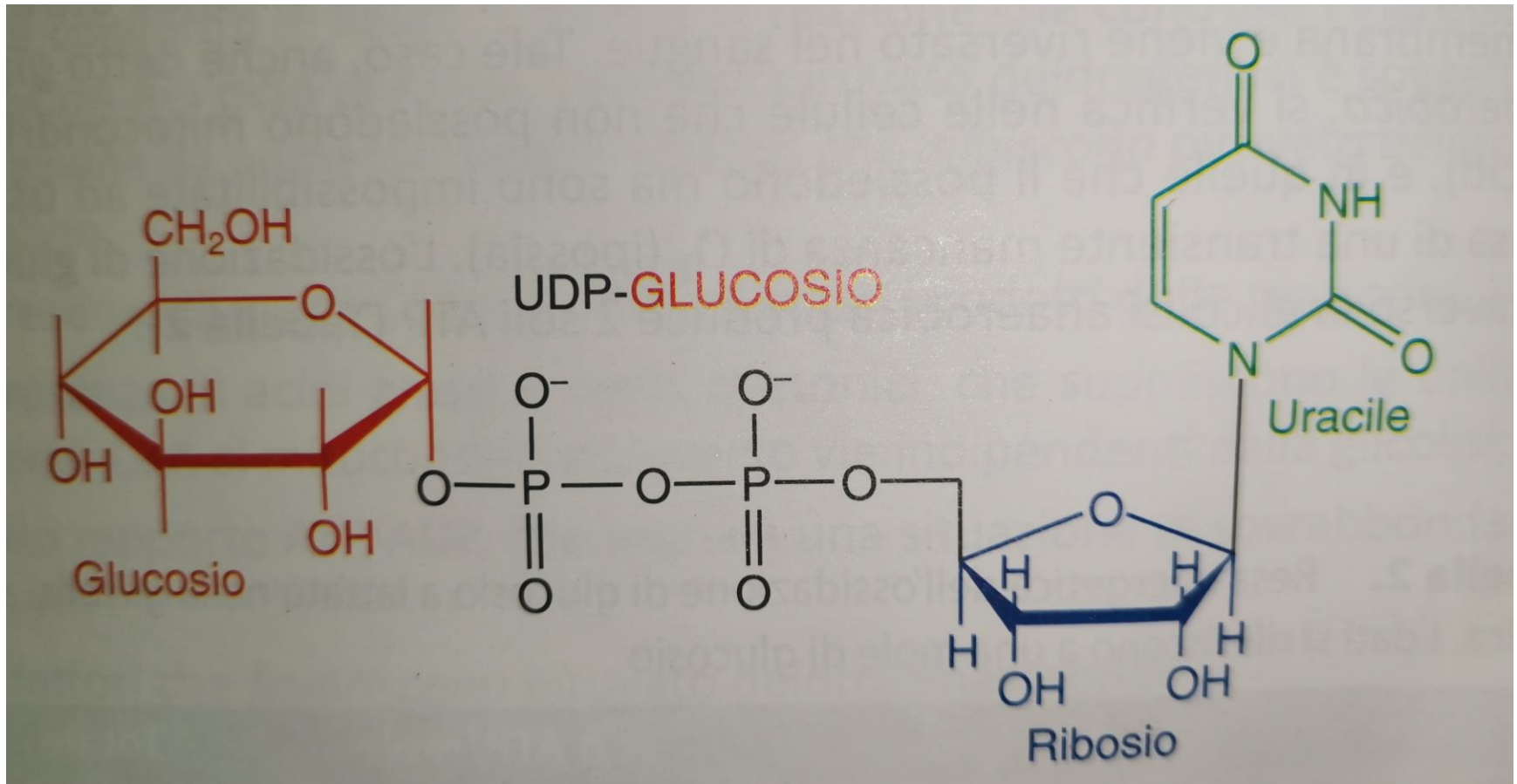
Pi



Glucosio-6-fosfatasi

SINTESI del GLICOGENO

Sono utilizzate unità di glucosio sotto forma di **GLUCOSIO-URININ-DIFOSFATO (UDP-glucosio)**- si forma a partire da glucosio-6-P

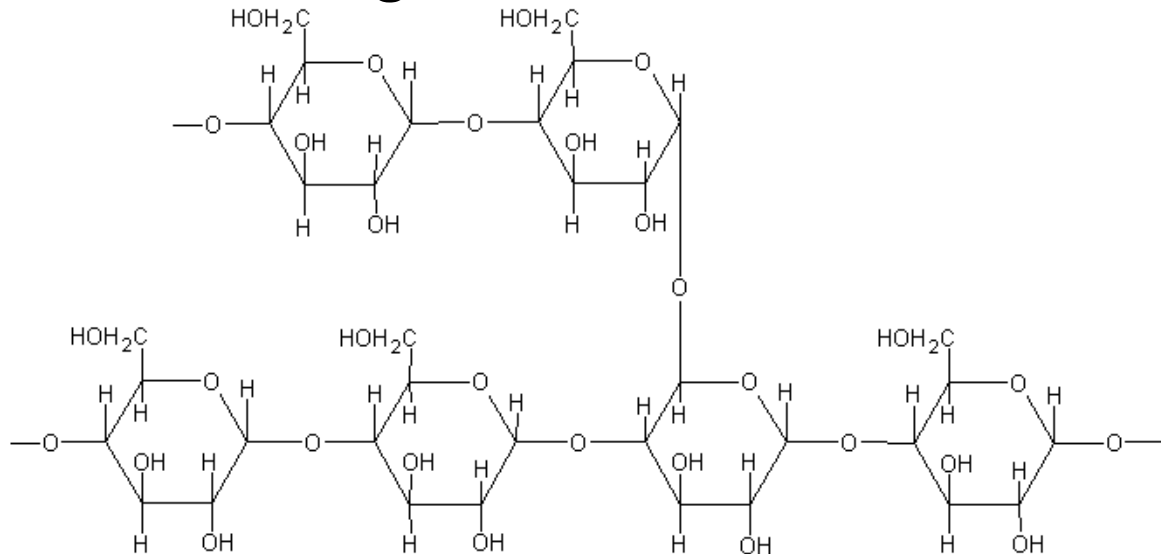


La **glicogeno sintasi** - preposta alla formazione della catena lineare di glicogeno

La **glicosil-(4 → 6)-transferasi** - preposta alla formazione delle ramificazioni

La glicogeno sintasi, affinché possa iniziare la formazione di una nuova catena di glicogeno, necessita che sia presente un primer, cioè un punto specifico dal quale iniziare la sintesi.

Questo primer è chiamato **glicogenina**, una proteina a cui viene legata la prima molecola di glucosio.



Regolazione della glicogenolisi Nel muscolo

Fosforilasi a (attiva) \leftrightarrow Fosforilasi b (inattiva)

Regolazione allosterica:

Concentrazione di **AMP** (attivatore allosterico)

Regolazione covalente:

Adrenalina



Fosforilasi chinasi



Fosforilazione della glicogeno fosforilasi che viene attivata prendendo la conformazione di fosforilasi a

Insulina



Fosfatasi



De-fosforilazione della glicogeno fosforilasi che viene inattivata prendendo la conformazione di fosforilasi b

Regolazione della glicogenolisi Nel fegato

Regolazione allosterica:

Concentrazione di **glucosio** intracellulare (inibitore allosterico)

Regolazione covalente:

Adrenalina e glucagone  **Fosforilasi chinasi**



Fosforilazione della glicogeno fosforilasi che viene **attivata**

Insulina  **Fosfatasi**  **De-fosforilazione** della glicogeno fosforilasi che viene **inattivata**

Regolazione della glicogenosintesi

Regolazione covalente:

Adrenalina e glucagone  Fosforilasi chinasi



Fosforilazione della glicogeno sintetasi che viene **inattivata**

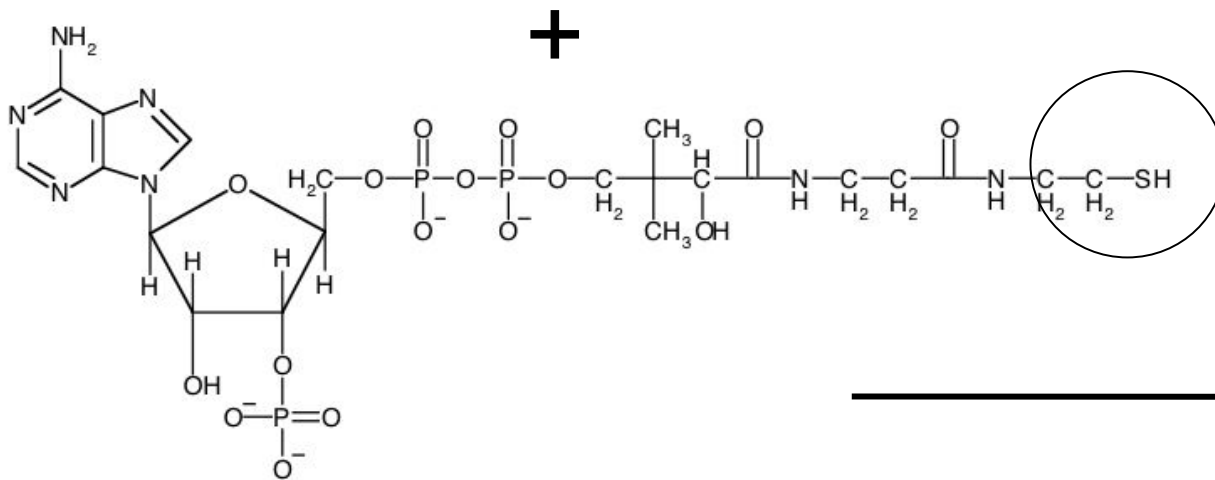
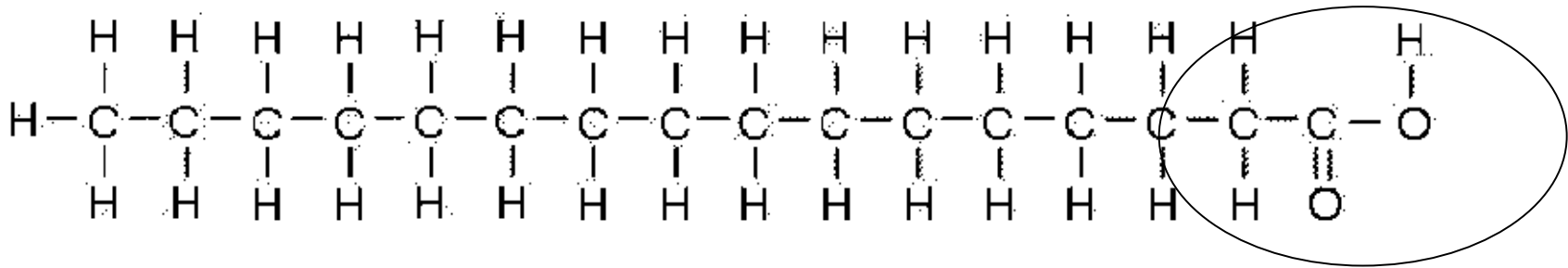
Insulina  Fosfatasi  **De-fosforilazione** della glicogeno sintetasi che viene **attivata**

Beta-ossidazione : catabolismo degli acidi grassi

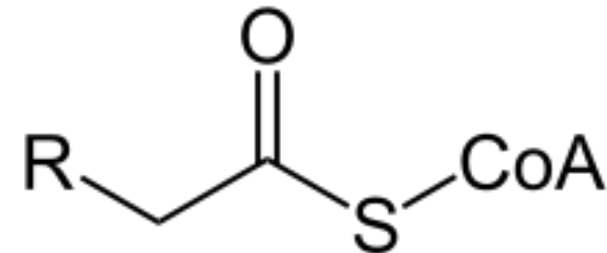
Usati come combustibile quando il bilancio energetico è negativo e in caso di esercizio

muscolare prolungato e di moderata intensità

Devono essere **attivati** da condensazione con CoA-SH

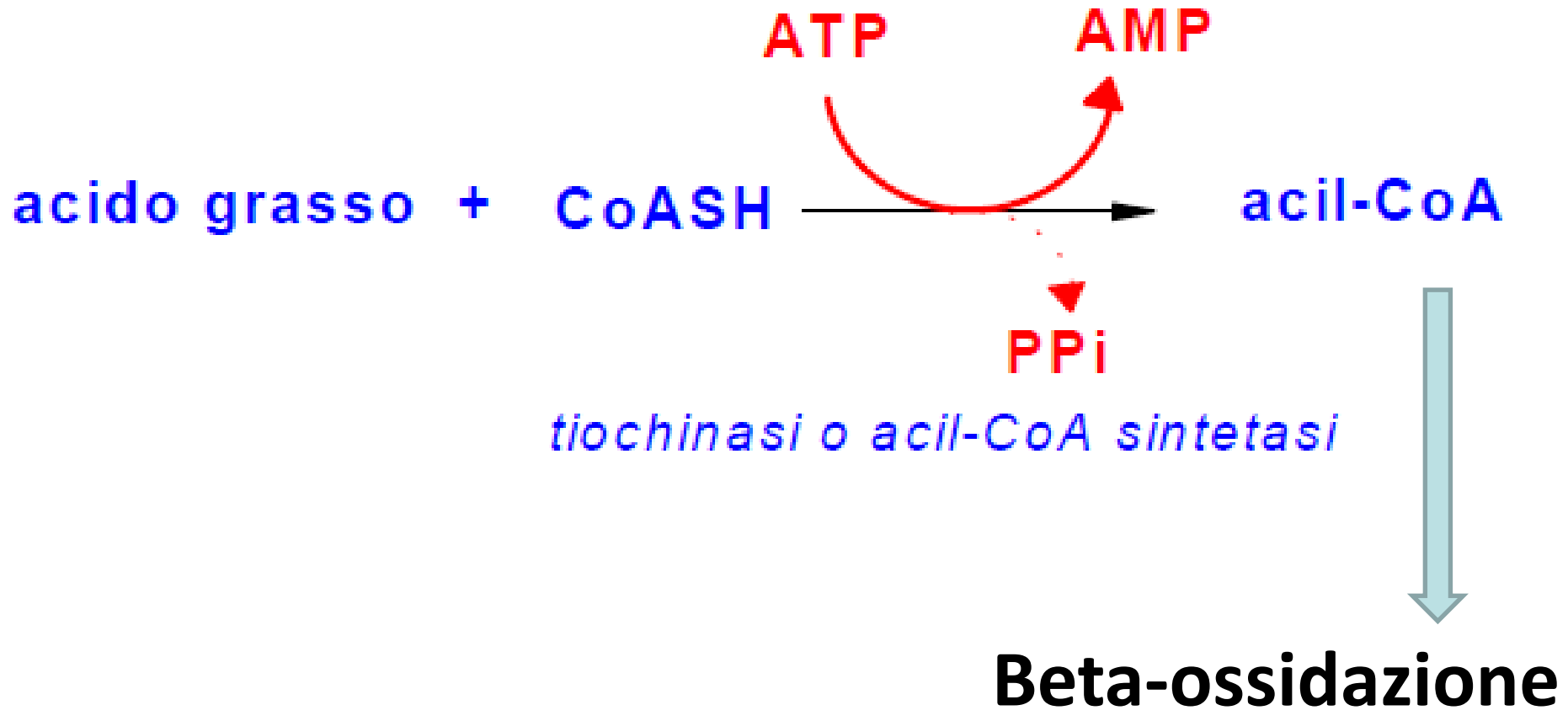


Acil-CoA

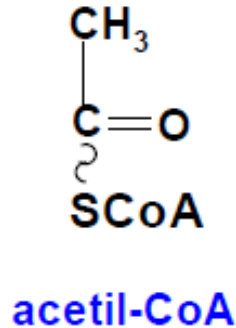


Gli acidi grassi a catena corta entrano per diffusione nel mitocondrio e qui vengono attivati ad Acil-CoA

Quelli a catena lunga attivati già nel citosol e trasportati nel mitocondrio da una proteina di trasporto



Le molecole dell'acido grasso vengono accorciate sequenzialmente di due molecole di carbonio per volta liberando acetil-CoA

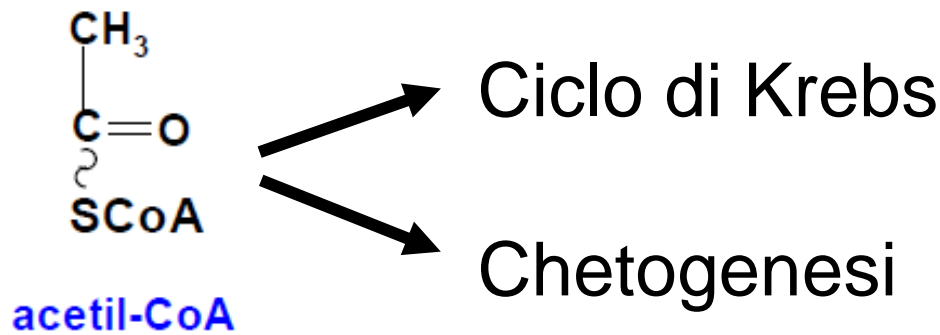


Ogni acetil-CoA rimosso da **4 reazioni enzimatiche in sequenza**

L'acil-CoA viene così accorciato di due carboni e può diventare substrato per un nuovo ciclo di 4 reazioni e liberare un altro acetil-CoA
E così via.....

Alla fine un acido grasso con un numero pari n di atomi di C genera $n/2$ molecole di acetil-CoA

Se l'acido grasso a numero dispari di atomi di C si libera acetil-CoA e una molecola di propionil-CoA a 3 atomi di carbonio



Delle 4 reazioni che si ripetono ciclicamente nella beta-ossidazione due sono reazioni redox che generano una molecola di **NADH** e una di **FADH₂**

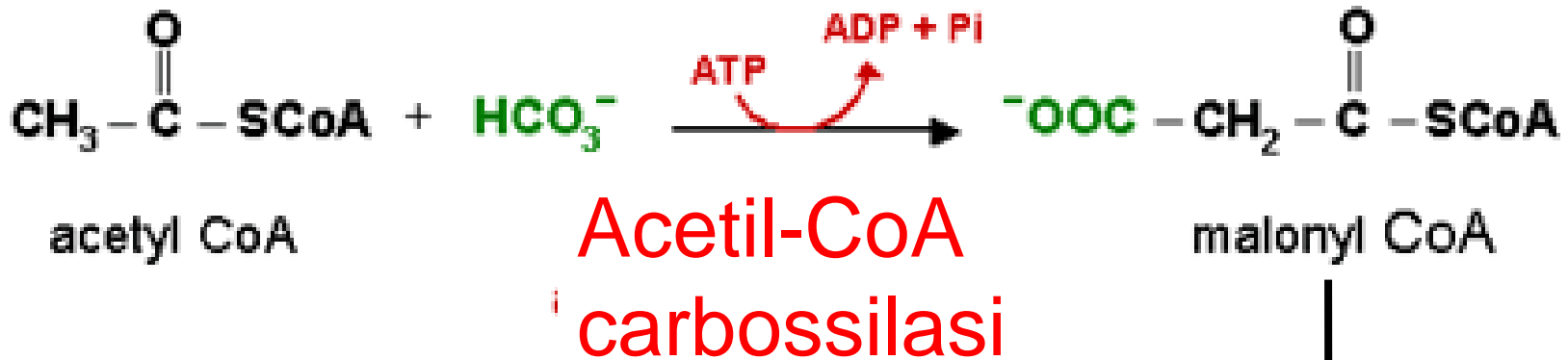
3 ATP **2 ATP**

Esempio: Acido palmitico a 16 atomi carbonio

Bilancio energetico della beta-ossidazione dell'acido palmitico		
7 ripetizioni di beta ossidazione	7 FADH ₂ (x 2 ATP) 7 NADH+H ⁺ (x 3 ATP)	+35 ATP
8 Acetil-CoA	8 x 12 ATP (Krebs)	+96 ATP
attivazione acido palmitico		-2 ATP
TOTALE		129 ATP

LIPOGENESI

Nel citosol cellule fegato e tessuto adiposo, cellule intestinali, ghiandola mammaria - consente **immagazzinare energia chimica** quando livelli energetici alti



↓

Substrato per la **sintasi degli acidi grassi** che può iniziare l'allungamento della catena (aggiunta di molecole di acetil-CoA all'estremità carbossilica del malonyl-CoA)

8 acetil-CoA \longrightarrow palmitato (16 C)

sintasi degli acidi grassi

↓
Nel RE

Allungamento (**acido grasso elongasi**)

Desaturazione (**desaturasi** - richiede ossigeno e NADH)

La sintesi di una molecola di palmitato richiede complessivamente 7 ATP e 14 NADPH convertiti in ADP e NADP⁺

citoplasma

desaturazione

allungamento

palmitato

acetil-CoA + OAA

acido grasso sintasi

acidi grassi

trigliceridi

glucosio

DAP

piruvato

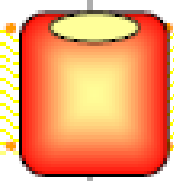
citrato

ADP

ATP citrato liasi

ATP

Carrier degli acidi tricarbossilici



Elevati livelli energetici:
ATP e NADH ad alta
concentrazione

acetil-CoA

mitocondrio

ossalacetato

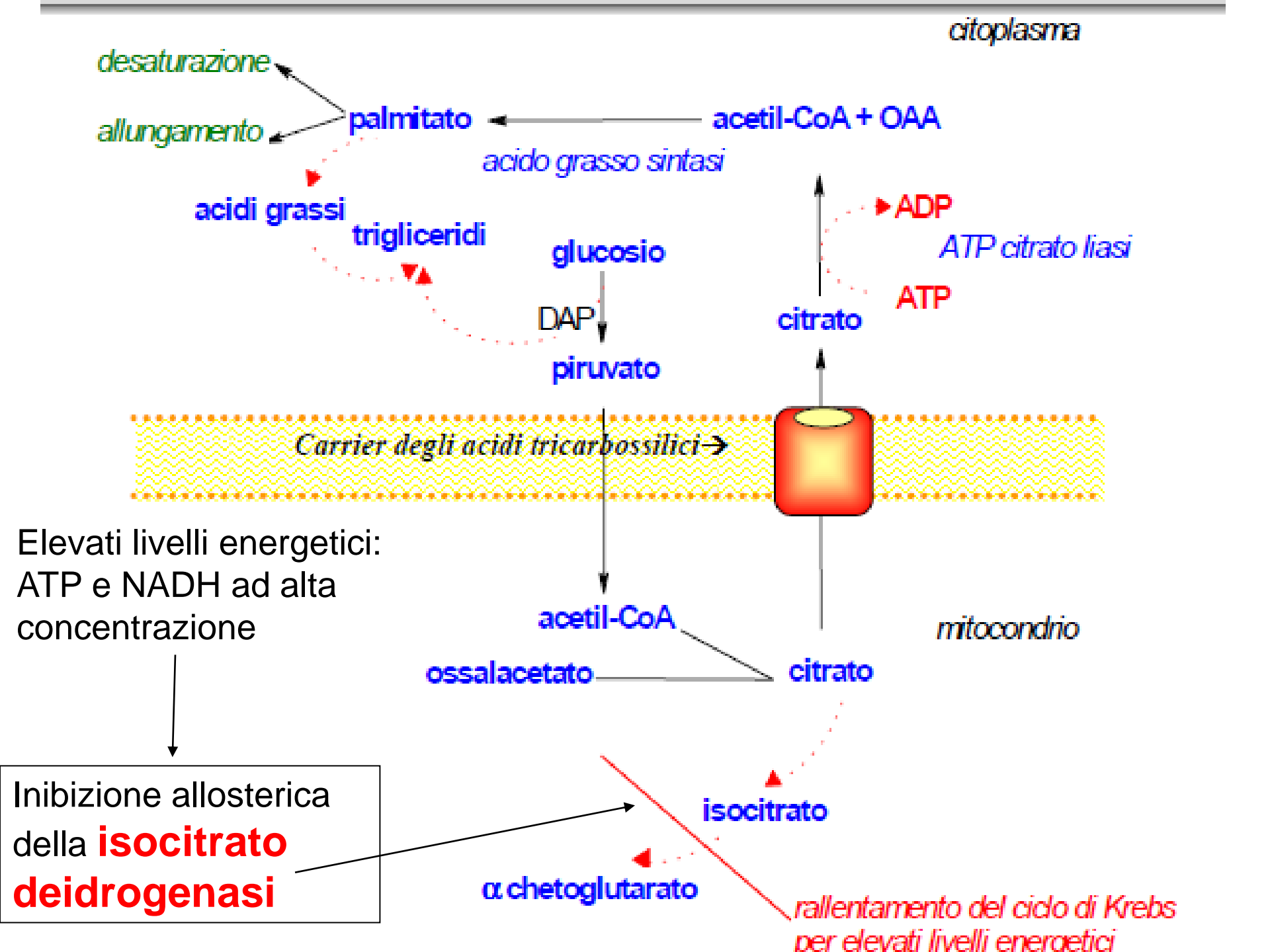
citrato

Inibizione allosterica
della **isocitrato**
deidrogenasi

isocitrato

α chetoglutarato

rallentamento del ciclo di Krebs
per elevati livelli energetici



L'Acetil CoA carbossilasi è l'enzima chiave a livello del quale avviene la regolazione della lipogenesi – la regolazione è affidata allo stato nutrizionale

	+	-	
A breve termine	Metaboliti	Citrato (attivatore allosterico)	Palmitoil-CoA (inibitore allosterico)
	Ormonale	Insulina	Glucagone Adrenalina
A lungo termine	Genetica	Dieta	Dieta

Dieta ad alto contenuto di zuccheri e basso di grassi- alto livello di espressione
 Dieta a basso contenuto di zuccheri ed alto di grassi- basso livello di espressione

L'adipocita, la cellula costituente il tessuto adiposo, contiene tutti gli organelli presenti nelle cellule eucariotiche ma il 95-99% del volume citoplasmatico è occupato dai trigliceridi.

ipoproteine
asmatiche

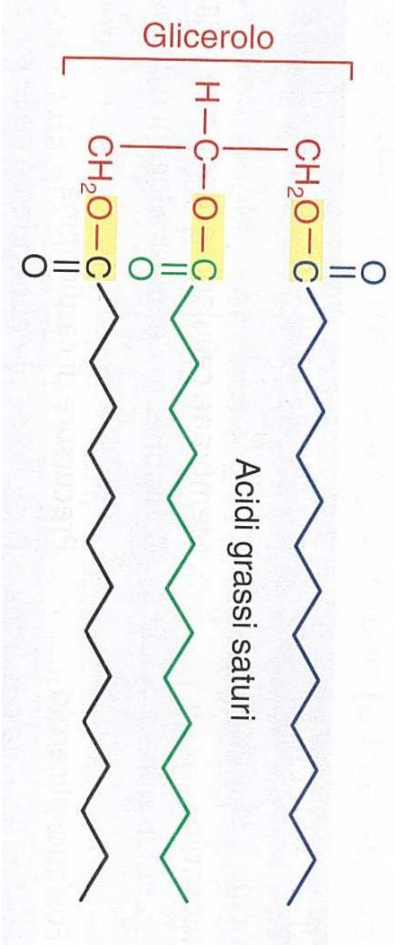
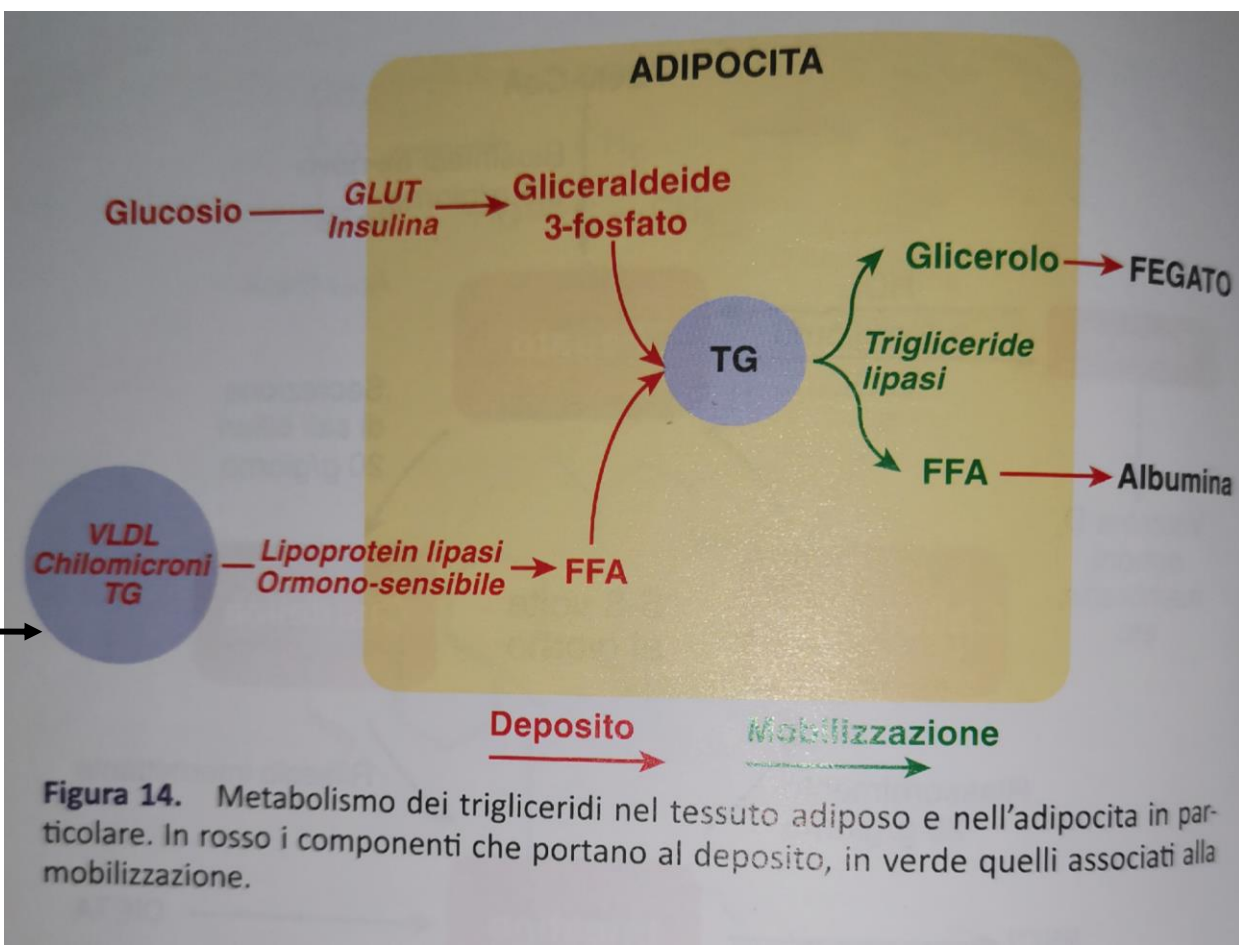
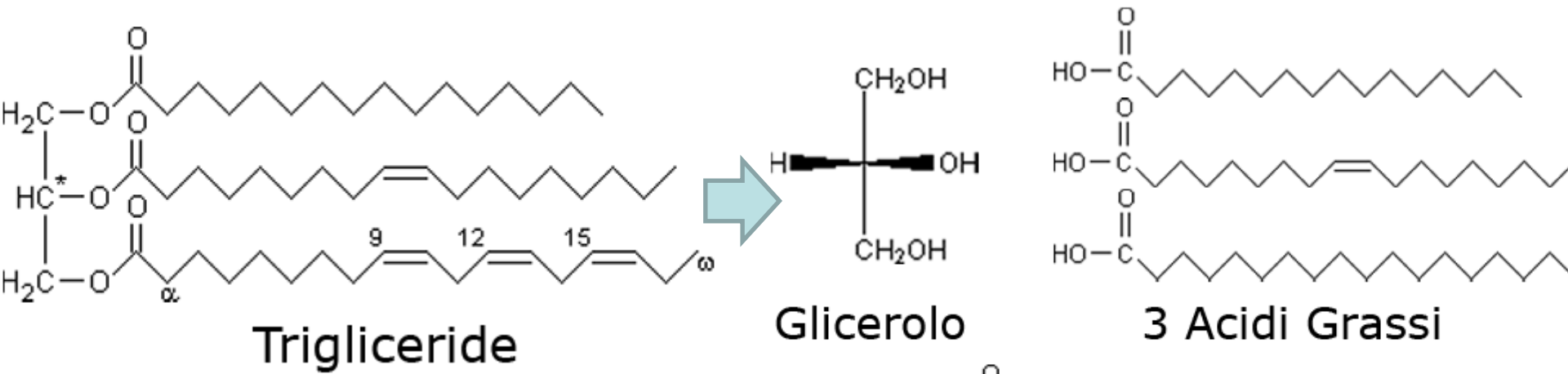
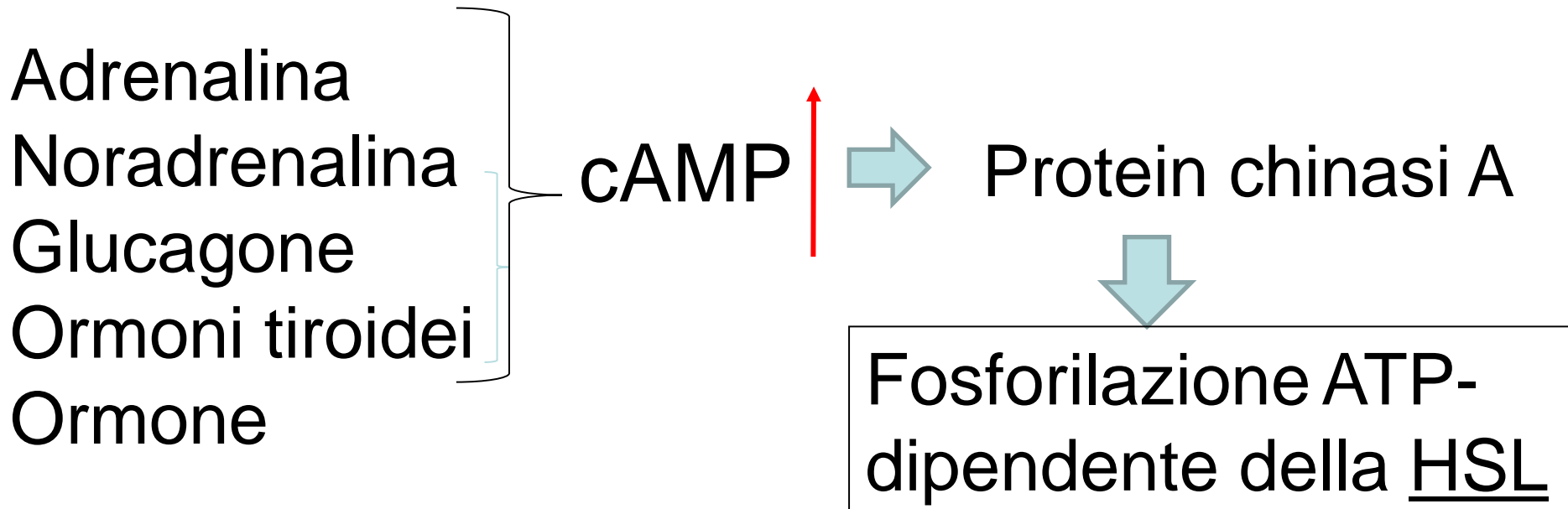


Figura 14. Metabolismo dei trigliceridi nel tessuto adiposo e nell'adipocita in particolare. In rosso i componenti che portano al deposito, in verde quelli associati alla mobilizzazione.

Mobilizzazione dagli adipociti: **LIPOLISI**

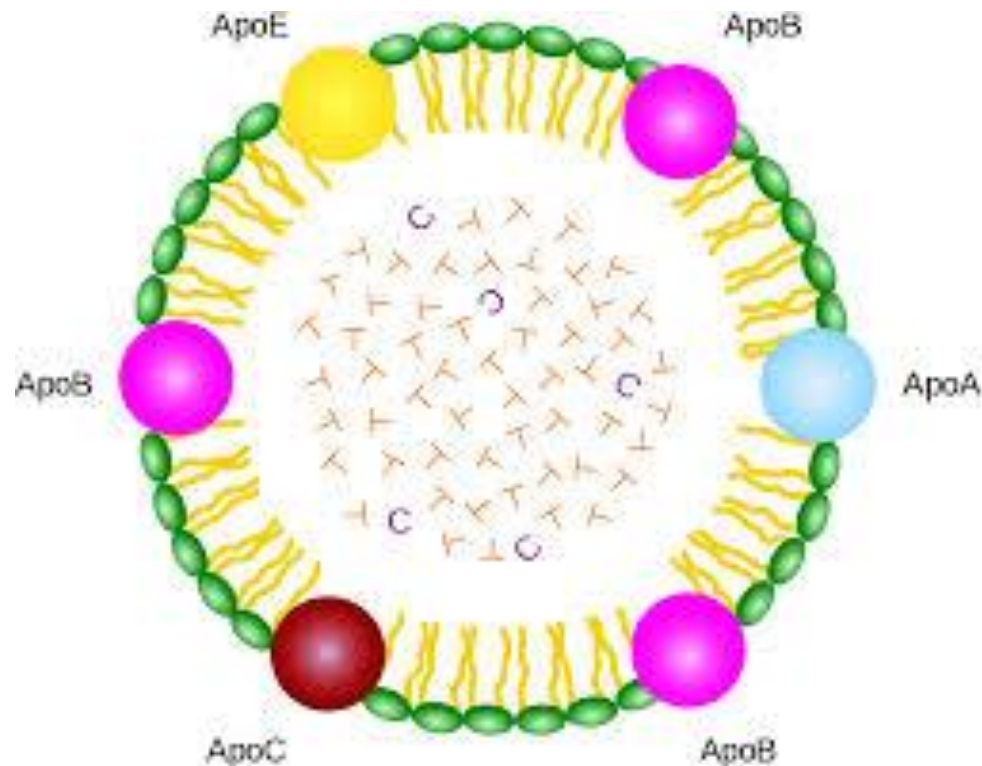


*Lipasi lipolitica o Lipasi ormone sensibile-**HSL***



INSULINA- EFFETTO INIBITORIO = attiva una
fosfatasi che defosforila HSL e lo inattiva

LIPOPROTEINE PLASMATICHE – TRASPORTO EMATICO DEI LIPIDI



Guscio di **fosfolipidi** in cui inserite proteine chiamate **APOPROTEINE** o **APOLIPOIPROTEINE** O **PROTEINE APO** – nucleo idrofobico: **colesterolo libero** ed **esterificato** e i **trigliceridi**

Le Apoproteine così come gli altri costituenti lipidici sono associati **non covalentemente** ai fosfolipidi, ciò consente lo **scambio dei lipidi e delle apoproteine** sia tra le stesse lipoproteine sia tra lipoproteine e membrane cellulari

Funzione delle apoproteine: riconosciute da recettori presenti sulla membrana delle cellule, modulando il trasferimento dei grassi all'interno delle cellule ed attivano alcuni enzimi coinvolti nel loro metabolismo

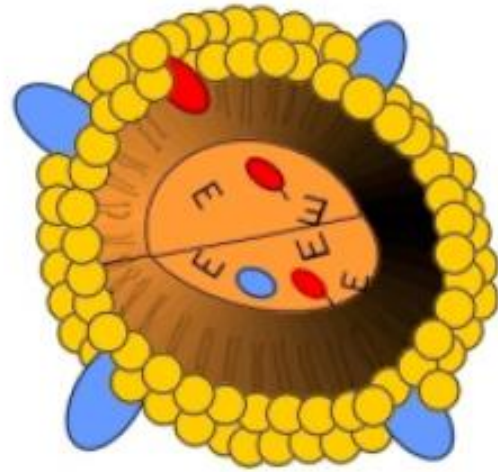
Differiscono per il tipo di proteine APO proteine e per la composizione quantitativa in grassi

- Le *Very Low Density Lipoproteins* (**VLDL**), lipoproteine a bassissima densità;
- Le *Intermediate Density Lipoproteins* (**IDL**), lipoproteine a densità intermedia;
- Le *Low Density Lipoproteins* (**LDL**), lipoproteine a bassa densità
- Le *High Density Lipoproteins* (**HDL**), lipoproteine ad elevata densità

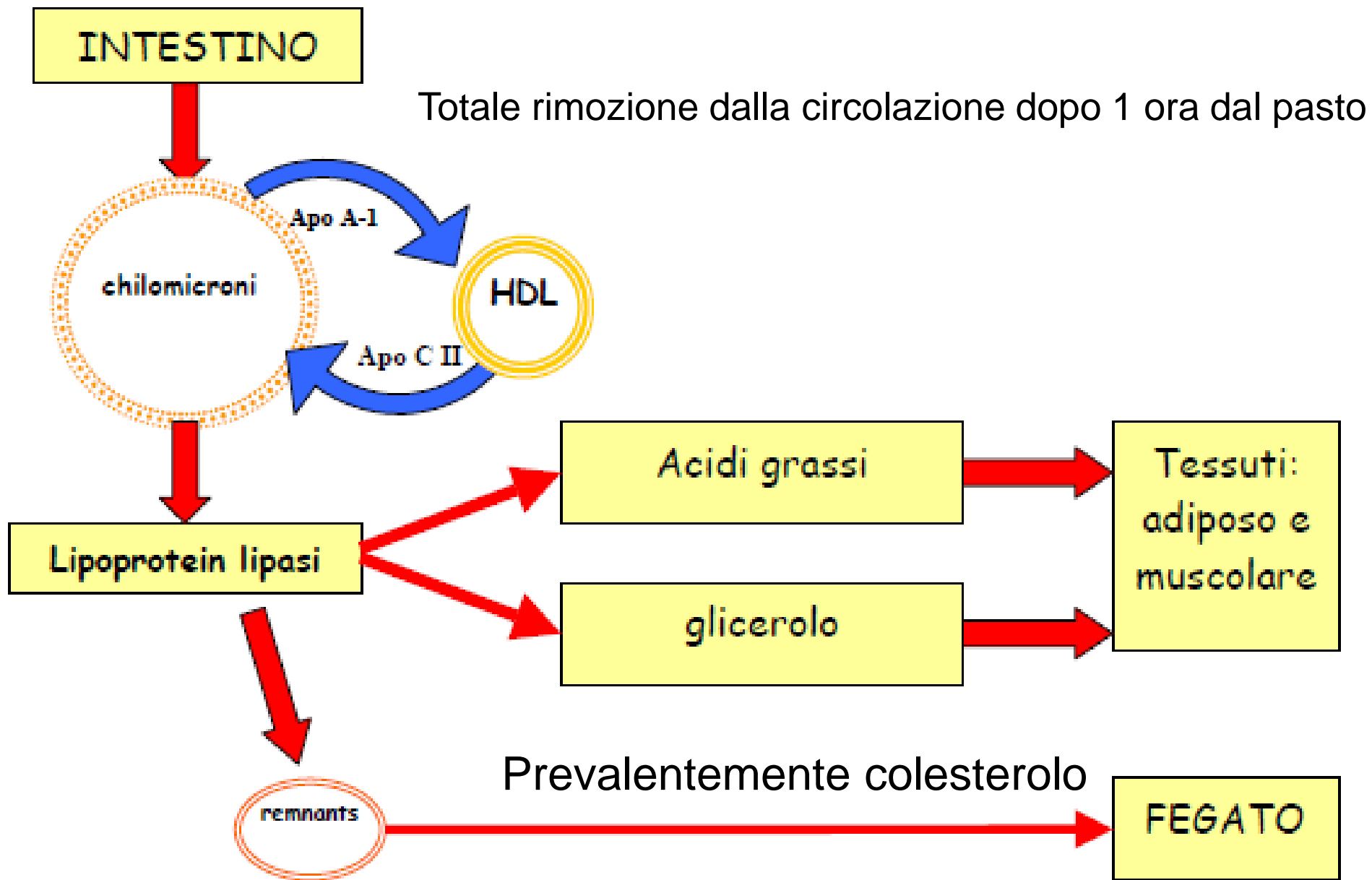
Lipoproteina	densità g/ml	trigliceridi %	fosfolipidi %	colesterolo libero %	colesterolo esterificato %	Proteine %
Chilomicroni	0,90 -0,95	83-88	4-7	1-3	3-5	1-2
VLDL (pre β)	0,95 -1,006	50-60	18-20	10-12	4-6	8-15
IDL	1,006-1,019	18-20	24-25	8-12	25-28	20-22
LDL (β)	1,019-1,063	9-11	22-24	8-13	34-36	20-22
HDL (α)						
HDL ₁	1,019-1,063	1-2	35-36	7-8	22-23	32
HDL ₂	1,063-1,125	10-11	28-29	6-7	20-21	33
HDL ₃	1,125-1,210	5-6	20-21	2-3	12-13	57

CHILOMICRONI

Trasporto dei **grassi esogeni**, acquisiti con la dieta (colesterolo, acidi grassi con più di 10 atomi C esterificati a trigliceridi e fosfolipidi).



-  trigliceridi
-  proteine
-  colesterolo libero
-  fosfolipidi
-  colesterolo esterificato



Totale rimozione dalla circolazione dopo 1 ora dal pasto

Prevalentemente colesterolo

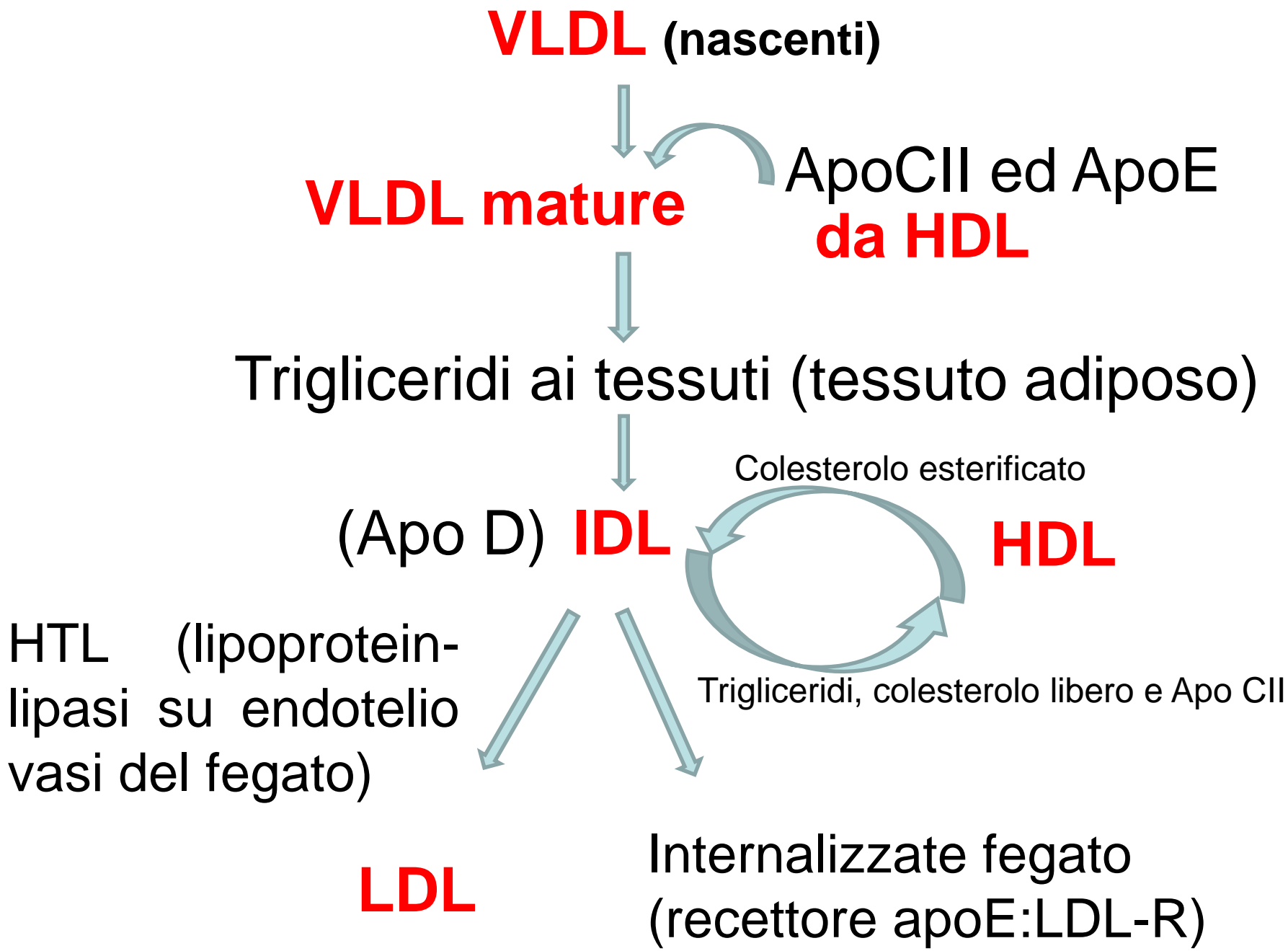
I livelli intracellulari di colesterolo epatico regolano la sua sintesi endogena

VLDL

Trasporto degli acidi grassi in forma di trigliceridi di origine esogena (da lipogenesi da zuccheri)

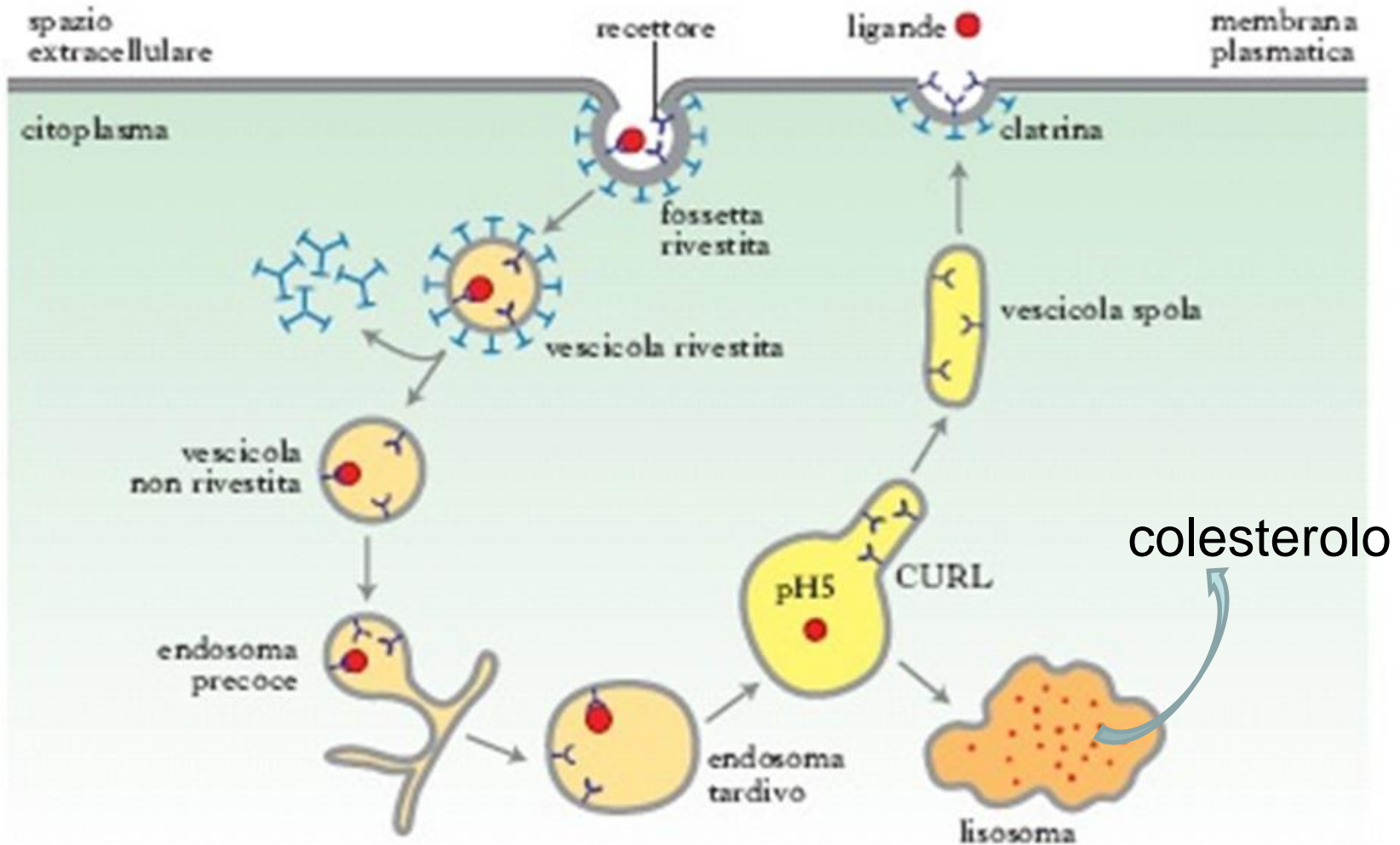
Circa il 90% sintetizzati nel **fegato**, il rimanente 10% sintetizzati nelle **cellule epitelio intestinale**

Appena immesse in circolo un alto contenuto di trigliceridi e una quantità ridotta di colesterolo libero e esterificato, **apoB100** e **apo D**



LDL

Trasporto colesterolo esterificato ai tessuti (corteccia surrenale e tessuti che producono ormoni steroidei) endocitosi mediata da ApoB100



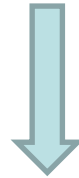
Il colesterolo internalizzato attraverso le LDL esercita 3 **effetti regolatori**:

1. **Inibisce sintesi endogena** del colesterolo inibendo la HMG-CoA riduttasi, sopprimendo la trascrizione del gene, accelera la degradazione dell'enzima
2. Attiva **l'enzima ACAT**, intracellulare, sintetizza esteri del colesterolo
3. Abbassa la **sintesi del recettore** per le LDL a livello trascrizionale

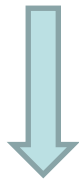
In un organismo sano la sintesi endogena del colesterolo e quindi il livello di colesterolo sono controllati dal colesterolo stesso e dalle LDL circolanti

IPERCOLESTEROLEMIA FAMILIARE

malattia ereditaria in cui alterazione genetica provoca mancata espressione dei recettori delle LDL o espressione di recettori non funzionali



Manca il controllo della sintesi endogena di colesterolo per inibizione della HMG-CoA



IPERCOLESTEROLEMIA

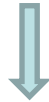
Dieta

Farmaci inibitori della HMG-CoA (statine)

HDL

In forma nascente dal fegato e da intestino e formate da fosfolipidi e colesterolo libero

funzione di “recuperare” colesterolo dai tessuti periferici, come ad esempio dai vasi arteriosi – *trasporto inverso* del colesterolo



Il meccanismo di recupero è favorito dalla presenza dell'enzima LCAT che aggiunge un gruppo acido grasso al carbonio 3 del colesterolo, rendendo il colesterolo ancor più liposolubile, e favorendo quindi il suo ingresso nel core della HDL

ApoA1 attiva

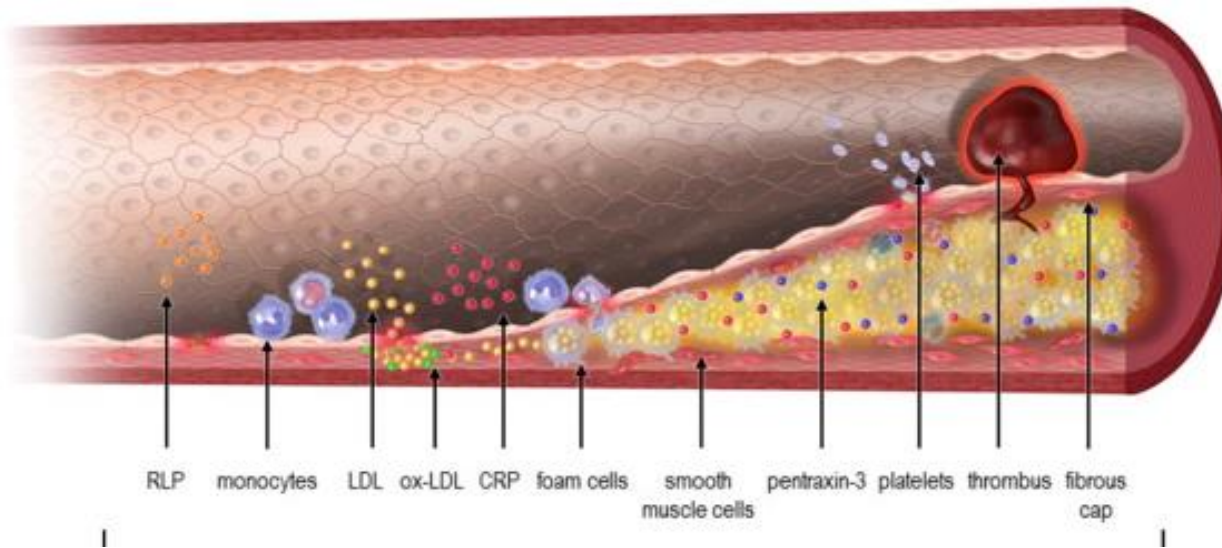
LCAT (LECITINA COLESTEROLO ACIL TRANSFERASI serica)



Da colesterolo libero a esterificato

LDL – colesterolo «cattivo»

Concorre alla formazione della placche aterosclerotiche



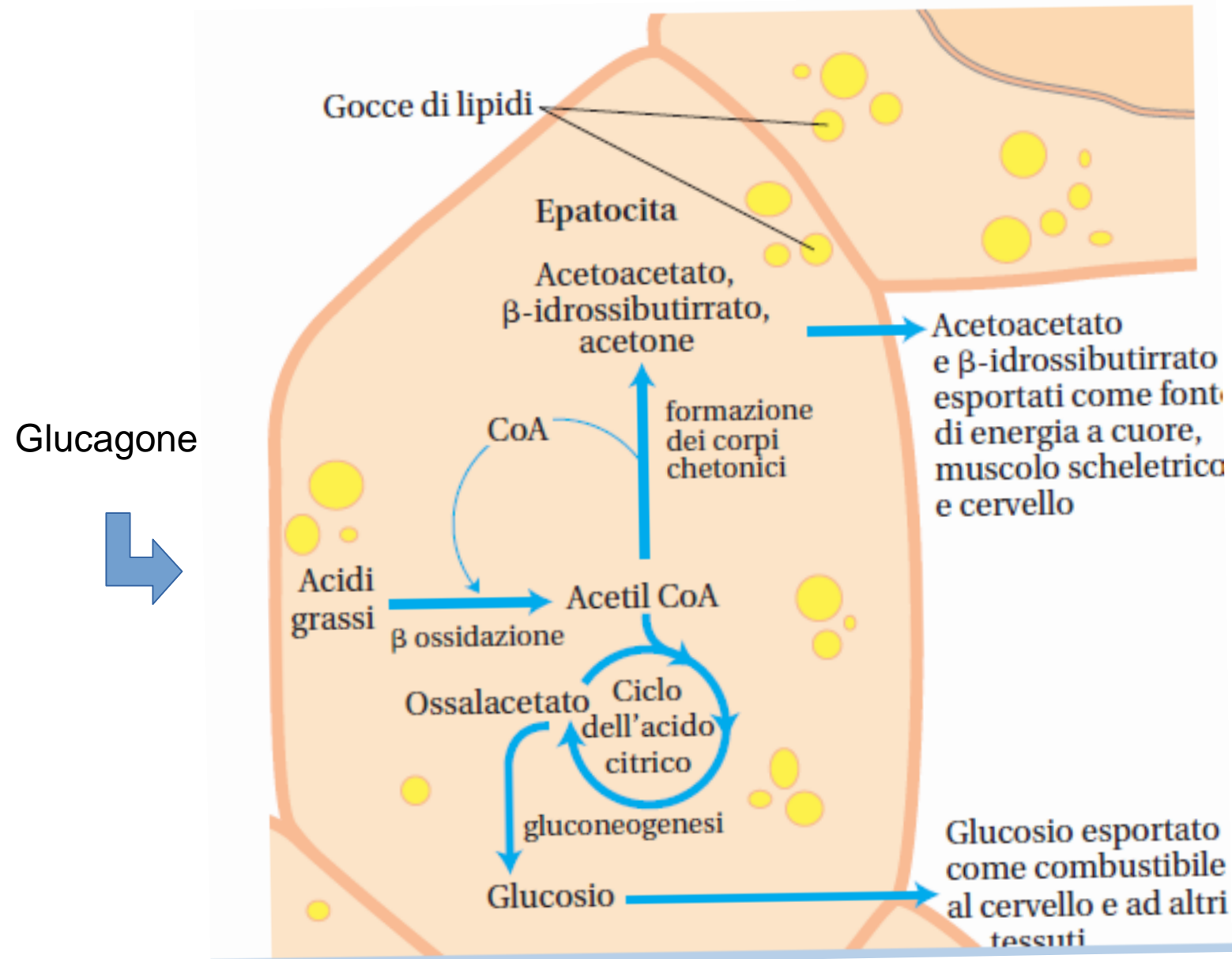
HDL – colesterolo «buono»

Riporta al fegato il colesterolo in eccesso e
inibisce l'ossidazione delle LDL



Metabolismo dei CORPI CHETONICI

In condizioni fisiologiche (**digiuno prolungato**):



I corpi chetonici sono **composti acidi** la cui presenza nel sangue può provocare abbassamento del pH del sangue

In condizioni normali e con una dieta equilibrata i corpi chetonici vengono prodotti in

piccole quantità perché acetilCoA viene utilizzato principalmente nel ciclo dell'acido citrico e per la gluconeogenesi.

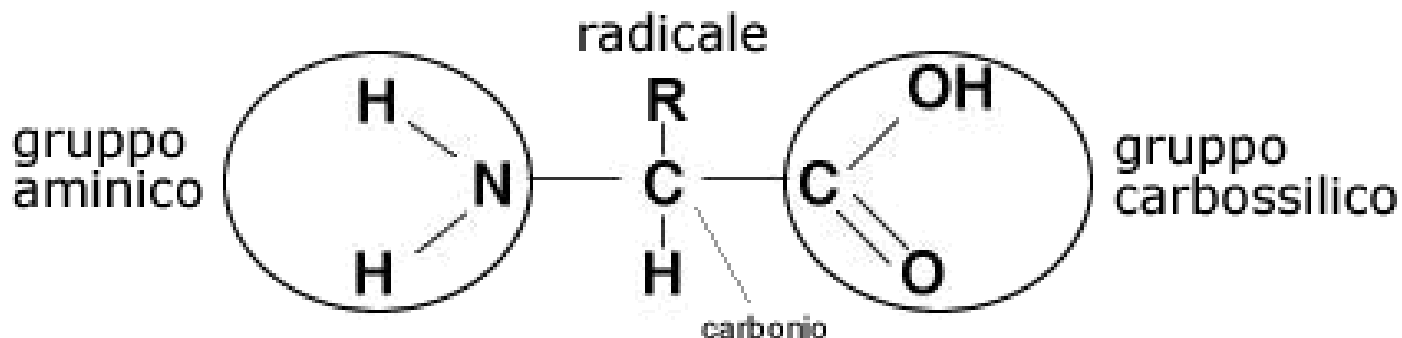
Dieta particolarmente povera di carboidrati o rimaste a digiuno per lungo tempo: **chetosi**

Lo squilibrio nella presenza ematica di corpi chetonici è di notevole rilevanza in eventi patologici

Chetoacidosi diabetica è una grave complicanza del diabete mellito

Il glucosio non riesce ad entrare nelle cellule, infatti, queste si adattano ad utilizzare prevalentemente acidi grassi, il fegato sintetizza grandi quantità di corpi chetonici

Metabolismo degli amminoacidi



AMMINOACIDI ESSENZIALI:

devono necessariamente essere introdotti preformati con la dieta

valina

leucina

isoleucina

metionina

fenilalanina

triptofano

istidina

lisina

treonina

(alcuni importanti per la sintesi di componenti non proteici: fenilalanina e tirosina-adrenalina e ormoni tiroidei)

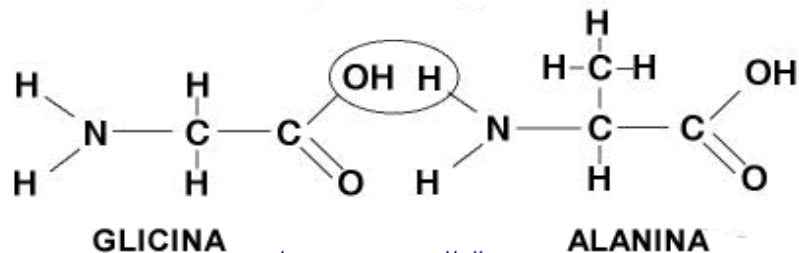
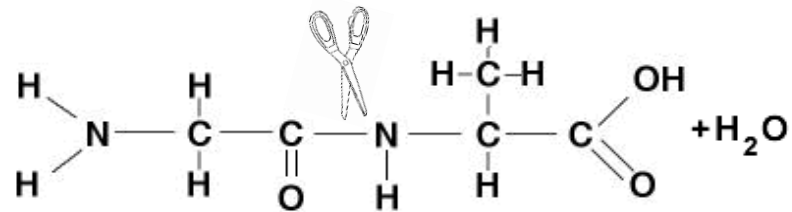
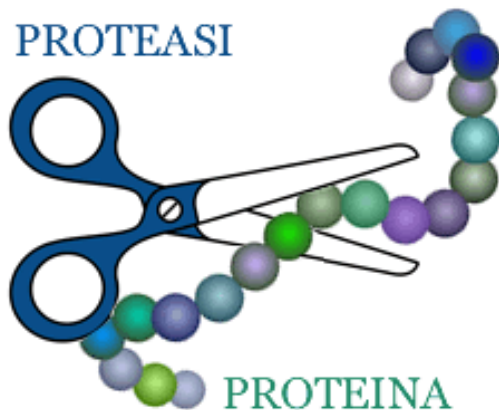
In caso di ridotto apporto: organismo ricava a.a da demolizione di proprie proteine

Ricambio (turnover) delle proteine: cicli di biosintesi e degradazione delle proteine (ogni proteina ha una sua emivita o tempo di dimezzamento- da minuti a mesi, anni)

Circa tre quarti degli amminoacidi rilasciati riutilizzati nella sintesi proteica

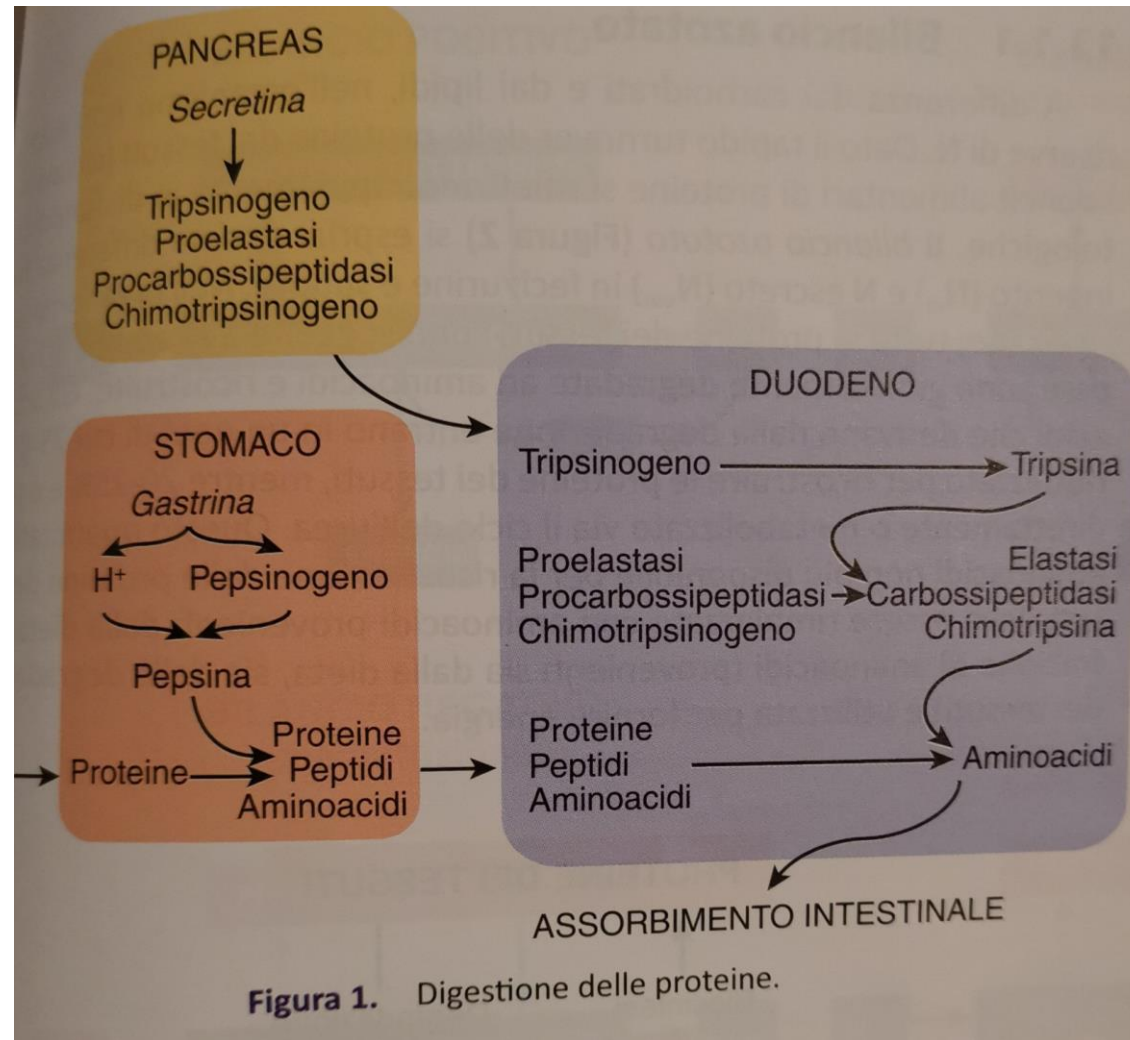
Gli altri degradati con produzione ed escrezione di prodotti azotati

PROTEASI (eso- e endo-peptidasi, non specifiche o specifiche)



Digestione delle proteine

Processo digestivo: proteine scisse completamente nei singoli aminoacidi



A livello intestinale la digestione delle proteine è completata ed i singoli **aminoacidi**, **dipeptidi** e **tripeptidi** : assorbiti da **proteine di trasporto attivo** dell'orletto a spazzola, possono essere assorbiti e per diffusione nella vena porta

- Distribuiti ai vari organi
- Partecipano alla sintesi proteica o ad altri processi biosintetici
- SE** presenti in **ECCESSO** vengono utilizzati a **scopi energetici** o convertiti in grasso di deposito e glucosio

Solo nel neonato è possibile l'assorbimento di proteine intere, non digerite. Tale fenomeno è fondamentale per l'assorbimento degli anticorpi trasmessi attraverso il latte materno (pinocitosi) - nel colostro inibitori delle proteasi

Proteine alimentari

Proteine cellulari

amminoacidi

sintesi proteica

eme

ormoni

neurotrasmettitori

ammine biologiche

nucleotidi

Scheletro carbonioso
 α -chetoacidi

NH_4^+

Sintesi nucleotidi

Sintesi di aa

urea

Piruvato
Intermedi ciclo di Krebs

Acetil-CoA
Aceto-acetil-CoA

Ciclo di Krebs

Ciclo di Krebs
Sintesi acidi grassi

Gluconeogenesi

Chetogenesi

Degradazione degli a.a.

1° passaggio: rimozione dell' α -ammino gruppo

Transaminazione

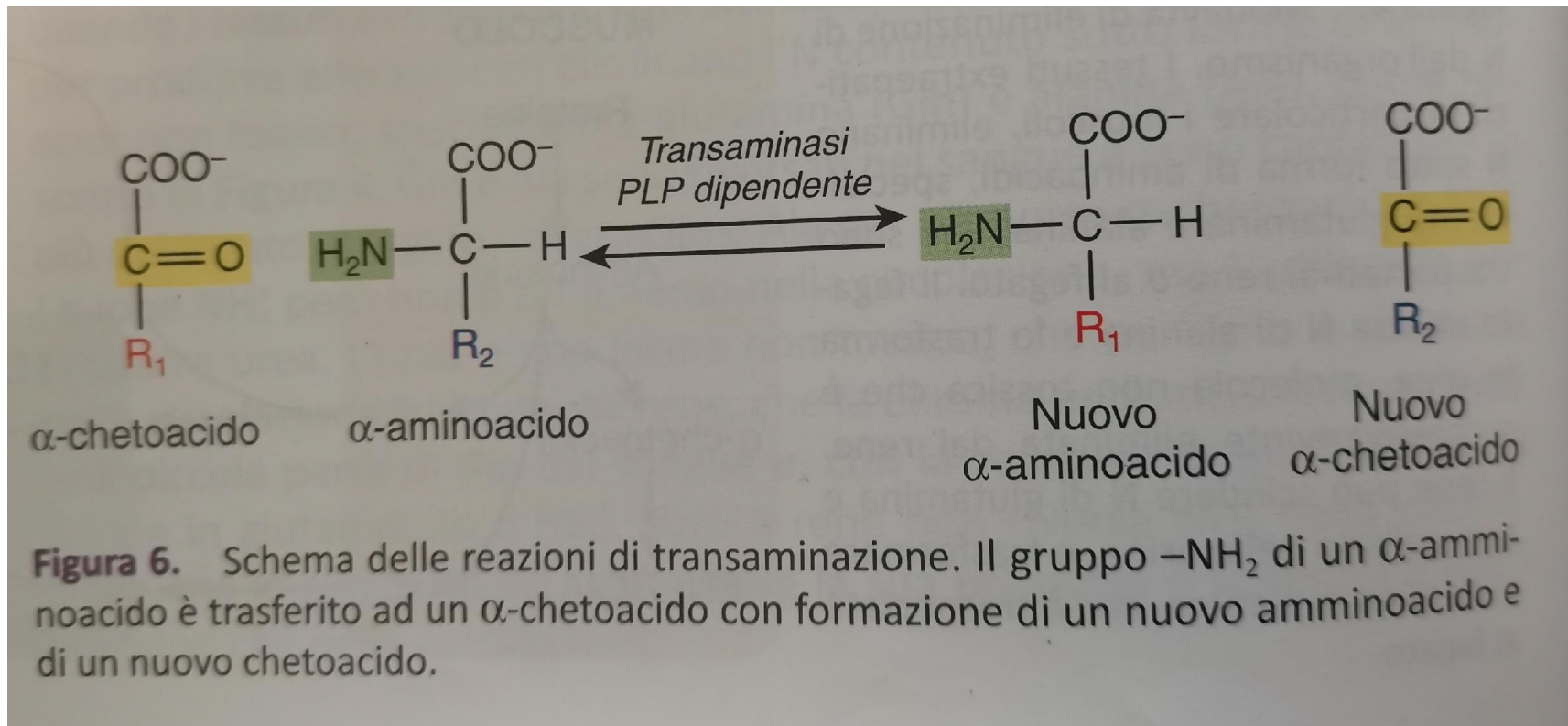
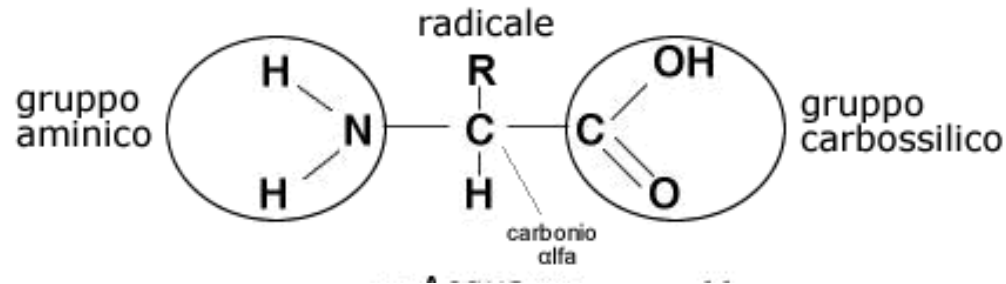


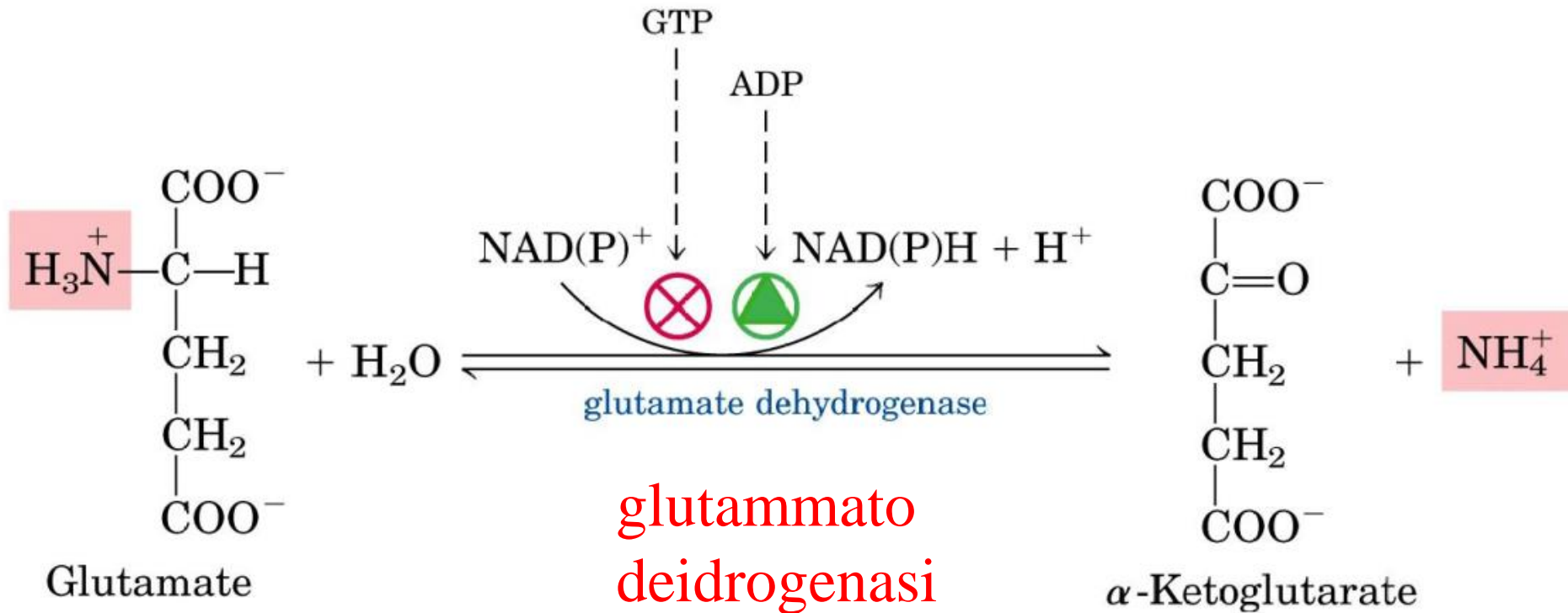
Figura 6. Schema delle reazioni di transaminazione. Il gruppo $-\text{NH}_2$ di un α -amminoacido è trasferito ad un α -chetoacido con formazione di un nuovo amminoacido e di un nuovo chetoacido.



Le transaminasi sono specifiche per ogni coppia di aminoacidi e di chetoacidi

Deaminazione ossidativa

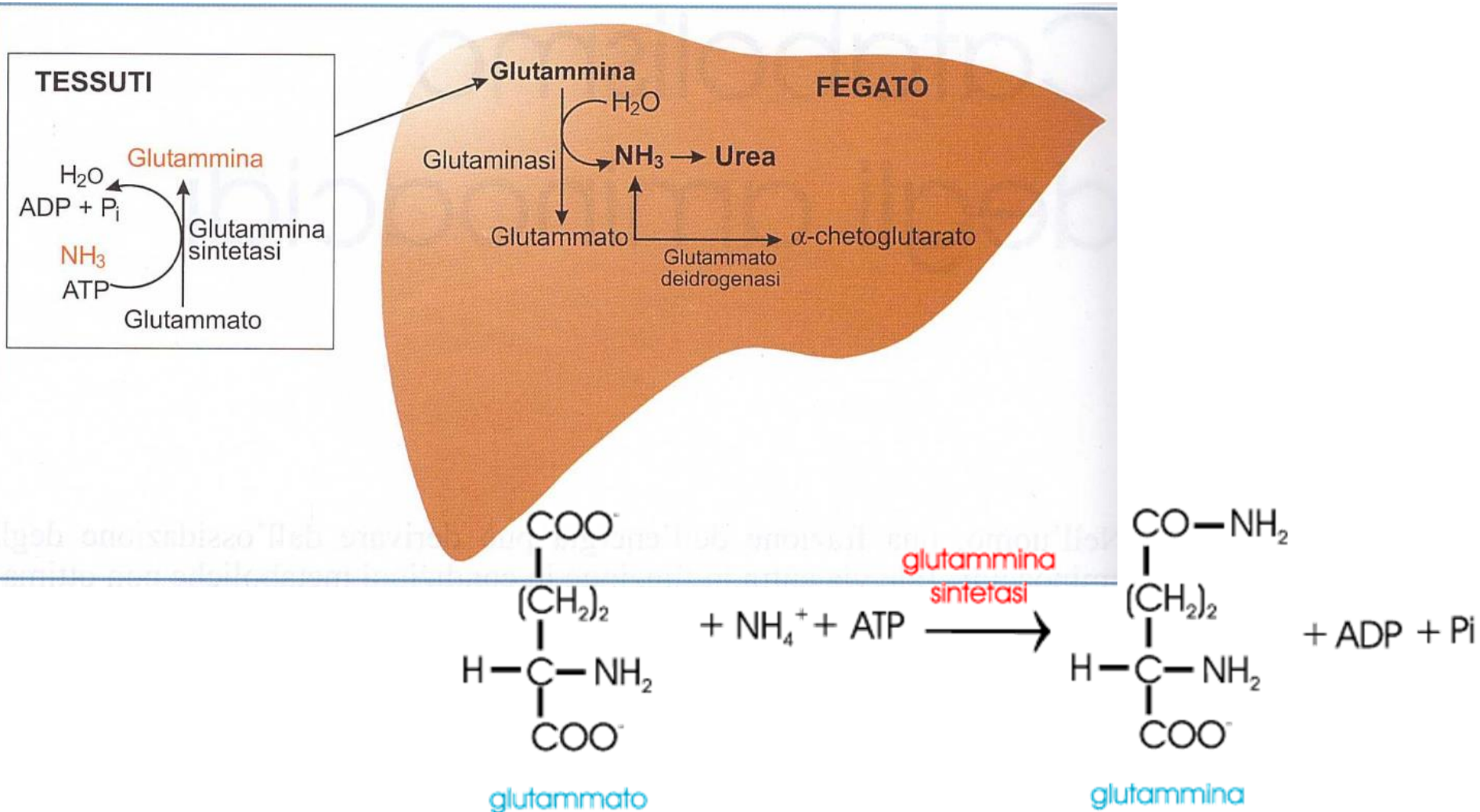
Rimuove $-NH_2$ dal glutammato liberando NH_4^+ e α -chetoglutarato



La glutammato deidrogenasi è inibito dal GTP ed attivato dall'ADP e Ammoniaca

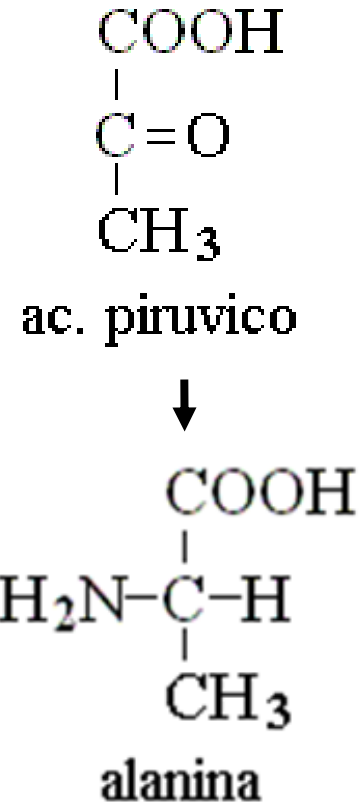
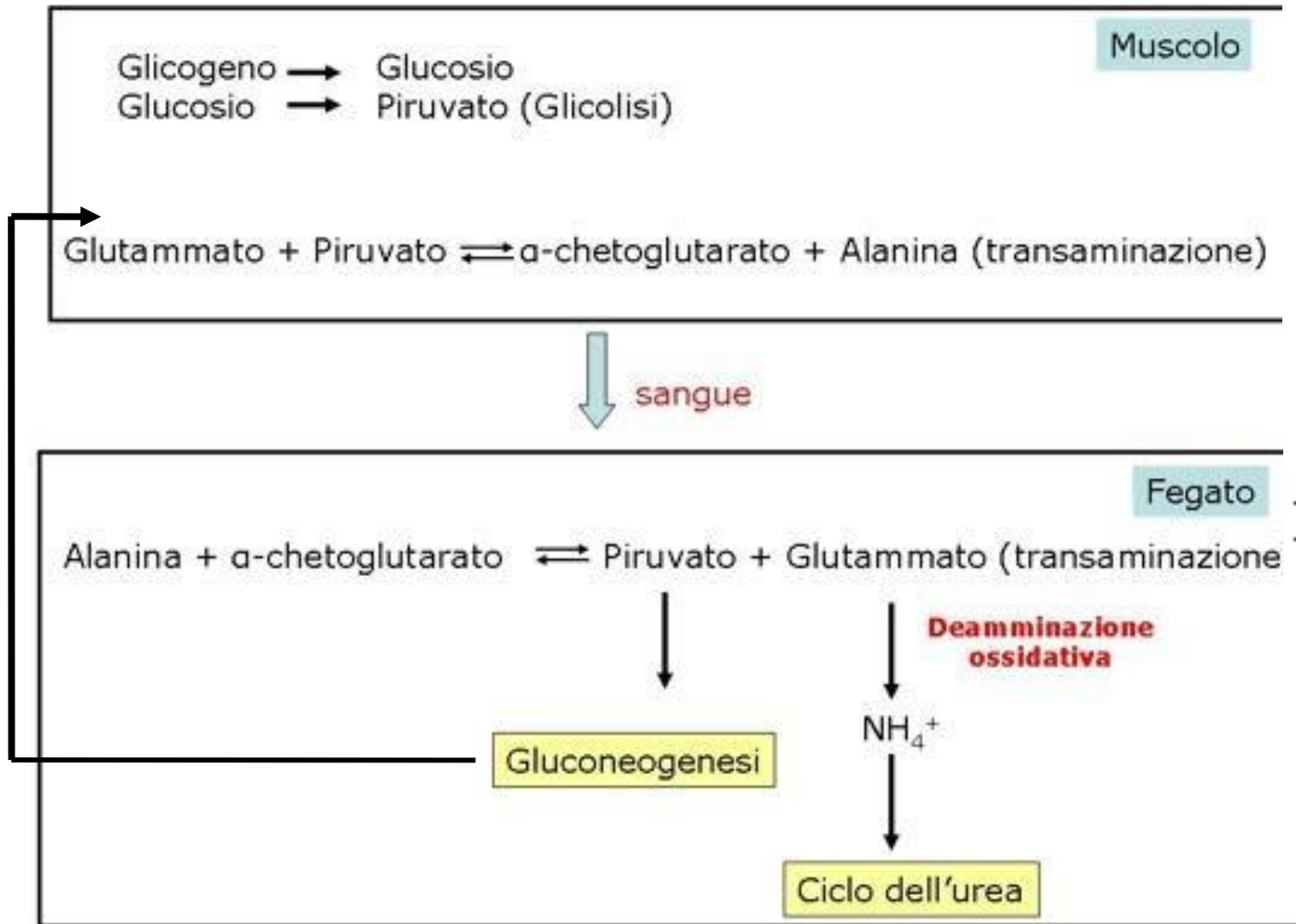
Come l'ammoniaca dai tessuti periferici al fegato?

Come **glutamina** - trasportatore non tossico di gruppi amminici che può attraversare le membrane cellulari.



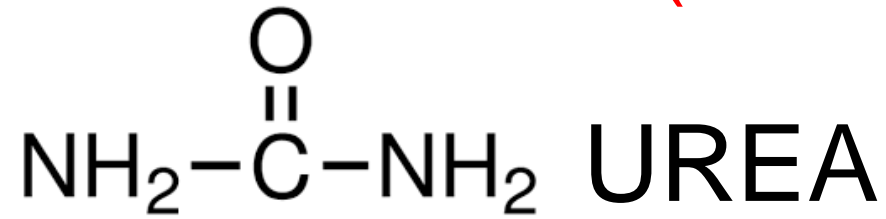
Dal muscolo

Trasportatore di gruppi amminici è l'**alanina**

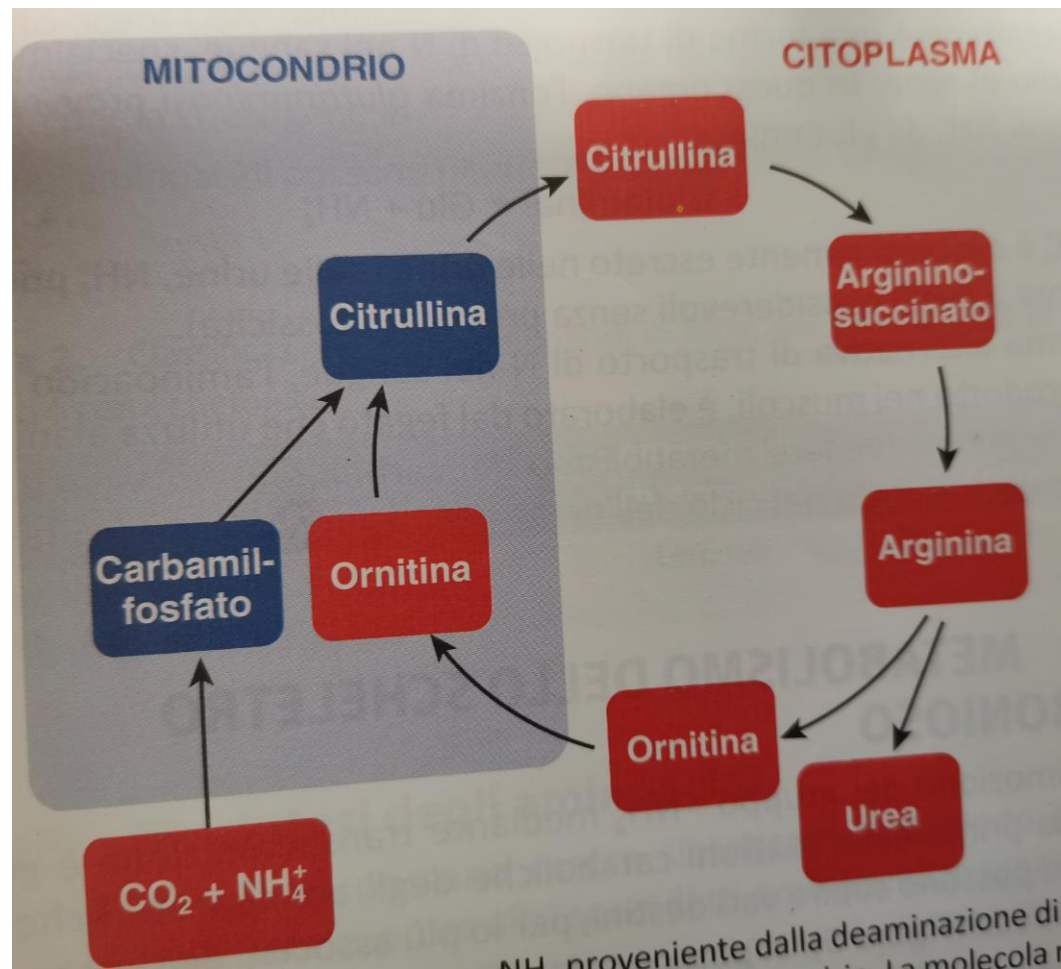


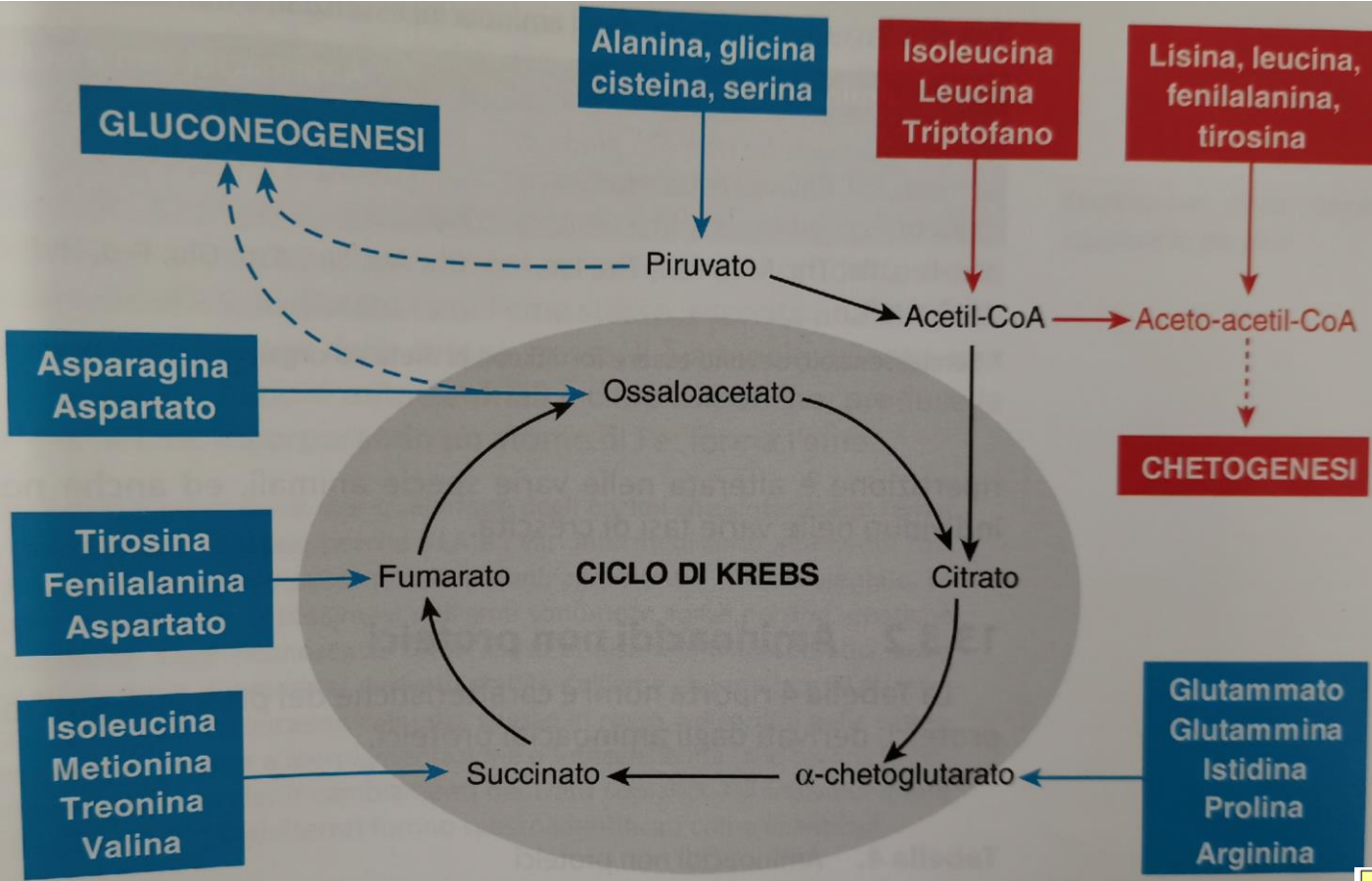
Questo trasferimento muscolo/fegato genera il cosiddetto **CICLO GLUCOSIO-ALANINA**

Escrezione dell' ammoniaca (detossificazione)



Ciclo dell'urea





In base ai prodotti del loro catabolismo, gli a.a. classificati in due categorie:

GLUCOGENICI: catabolismo può generare glucosio

CHETOGENICI: catabolismo può generare corpi chetonici

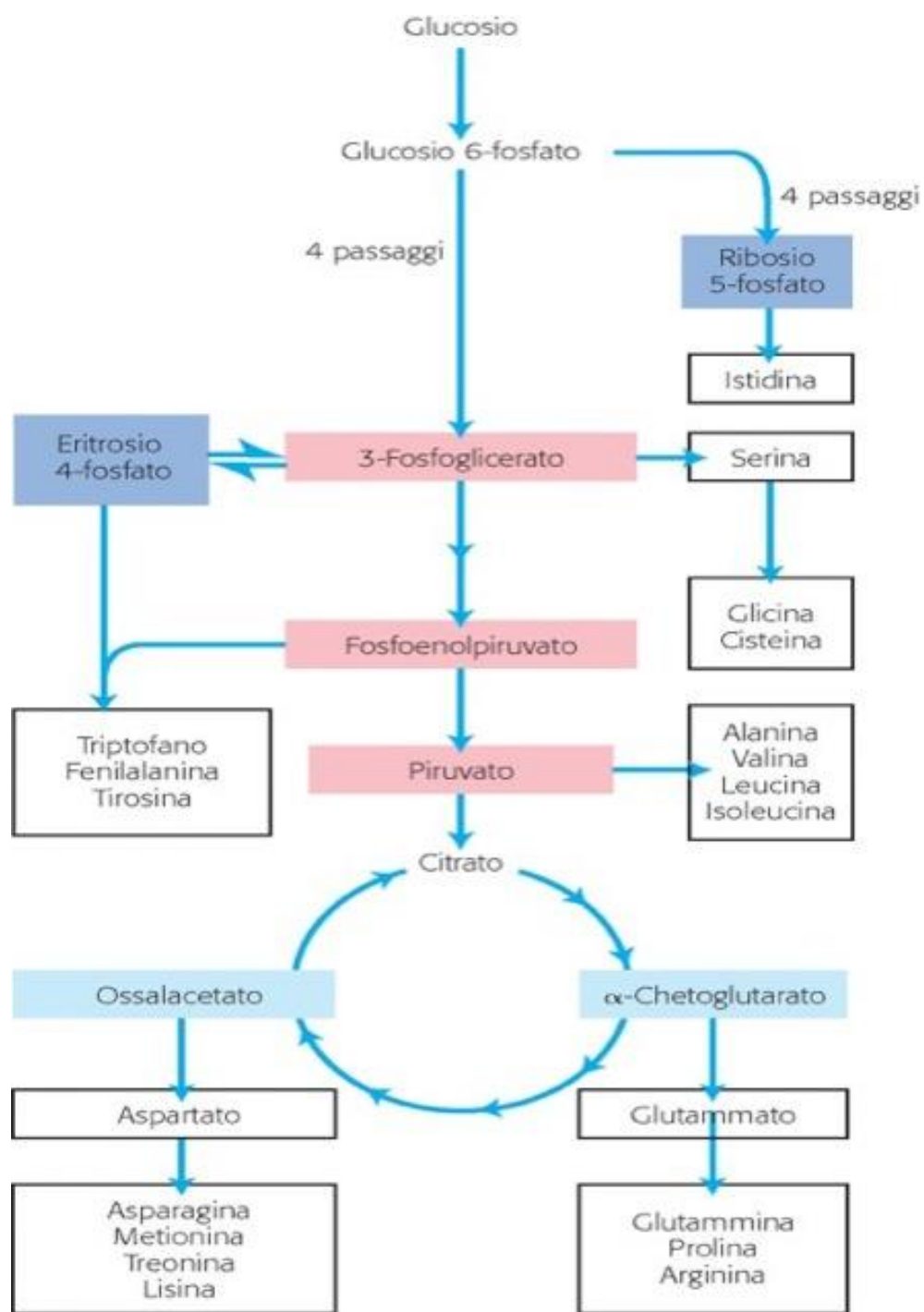
Aminoacidi glucogenici e chetogenici		
Glucogenici	Chetogenici	Glucogenici e chetogenici
glicina serina valina istidina arginina cisterna prolina idrossiprolina alanina glutammato glutammina aspartato asparagina metionina	leucina lisina	treonina isoleucina fenilalanina tirosina triptofano

BIOSINTESI degli a.a.

Tabella 3. Classificazione degli aminoacidi essenziali e non essenziali per l'uomo

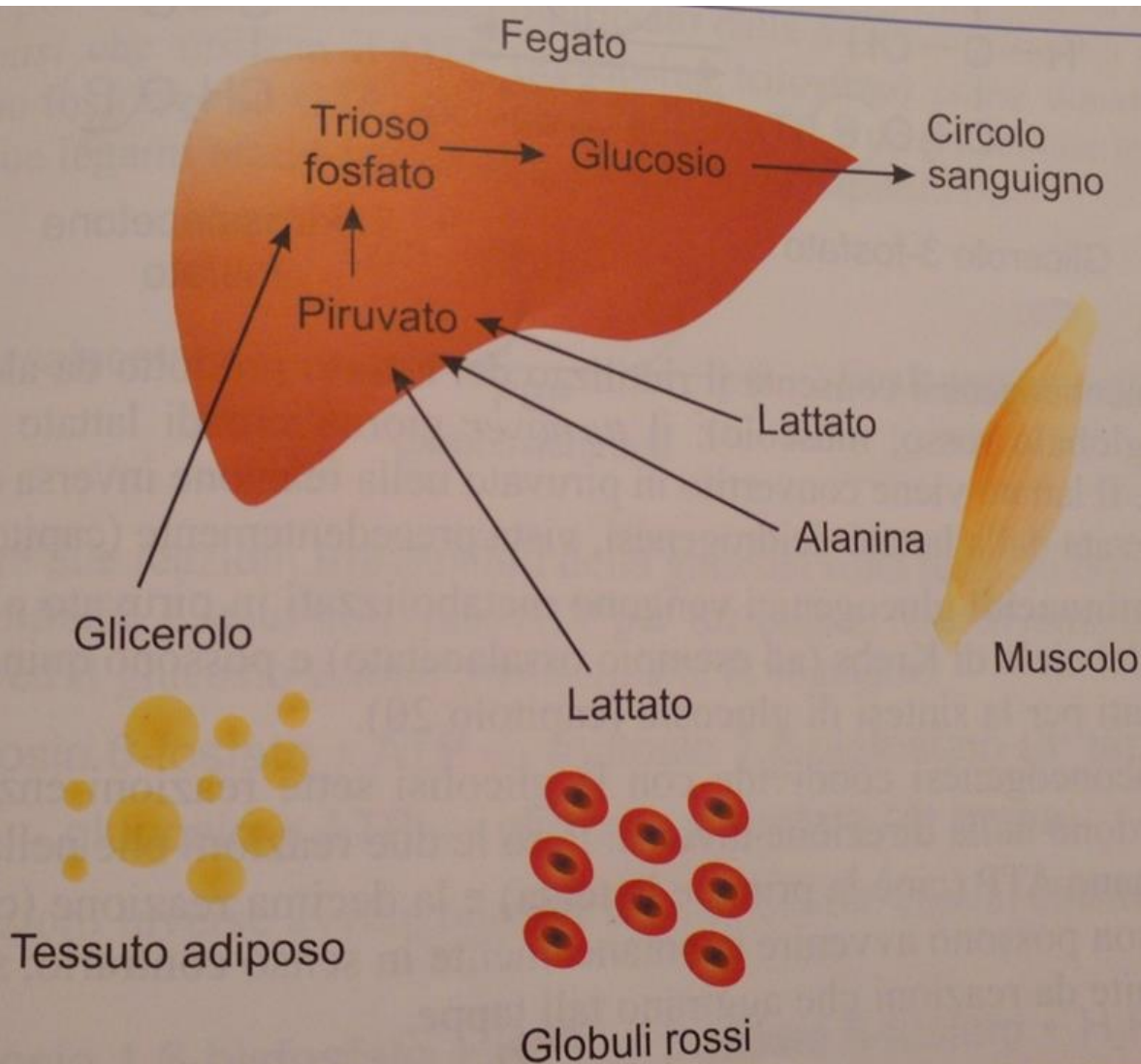
Aminoacidi essenziali	Aminoacidi non essenziali
L'organismo umano non è in grado di sintetizzarli, devono essere forniti con la dieta	Possono essere sintetizzati in quantità adeguata a soddisfare le esigenze metaboliche
Val, Leu, Ile, Thr, Met, Phe, Trp, Lys, His*, Arg*	Gly, Ala, Ser, Asp, Glu, Pro, HyPro, Cys, Tyr

* Semiessenziali, devono essere forniti con la dieta ad organismi in via di accrescimento



GLUCONEOGENESI

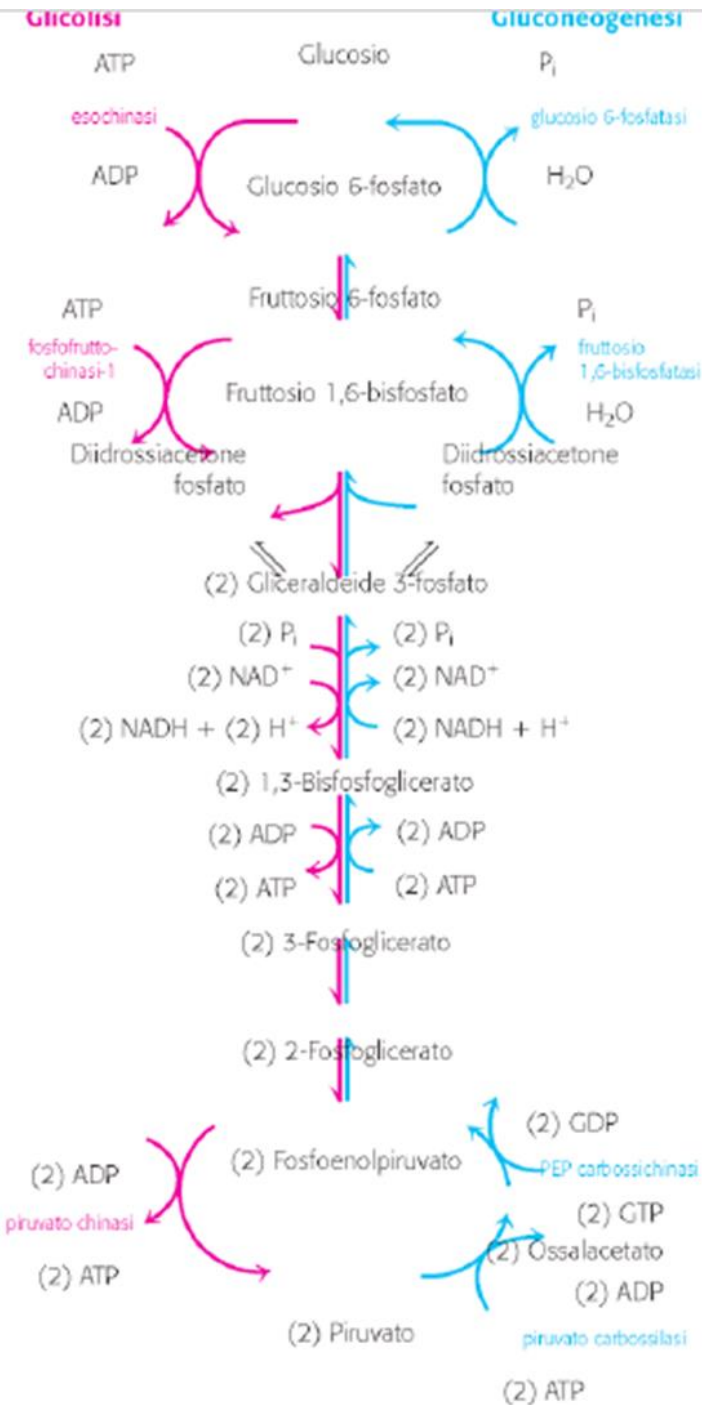
**SINTESI DI NUOVO GLUCOSIO A PARTIRE
DA FONTI NON GLUCIDICHE
AVVIENE PRINCIPALMENTE IN FEGATO E RENI**



Piruvato	Alanina, cisteina, glicina serina, treonina, triptofano
α-chetoglutarato	glutammato, arginina, glutammina, istidina, prolina
Succinil CoA	isoleucina, metionina treonina, valina
Fumarato	fenilalanina, tirosina
Ossalacetato	asparagina, aspartato



Amminoacidi glucogenici

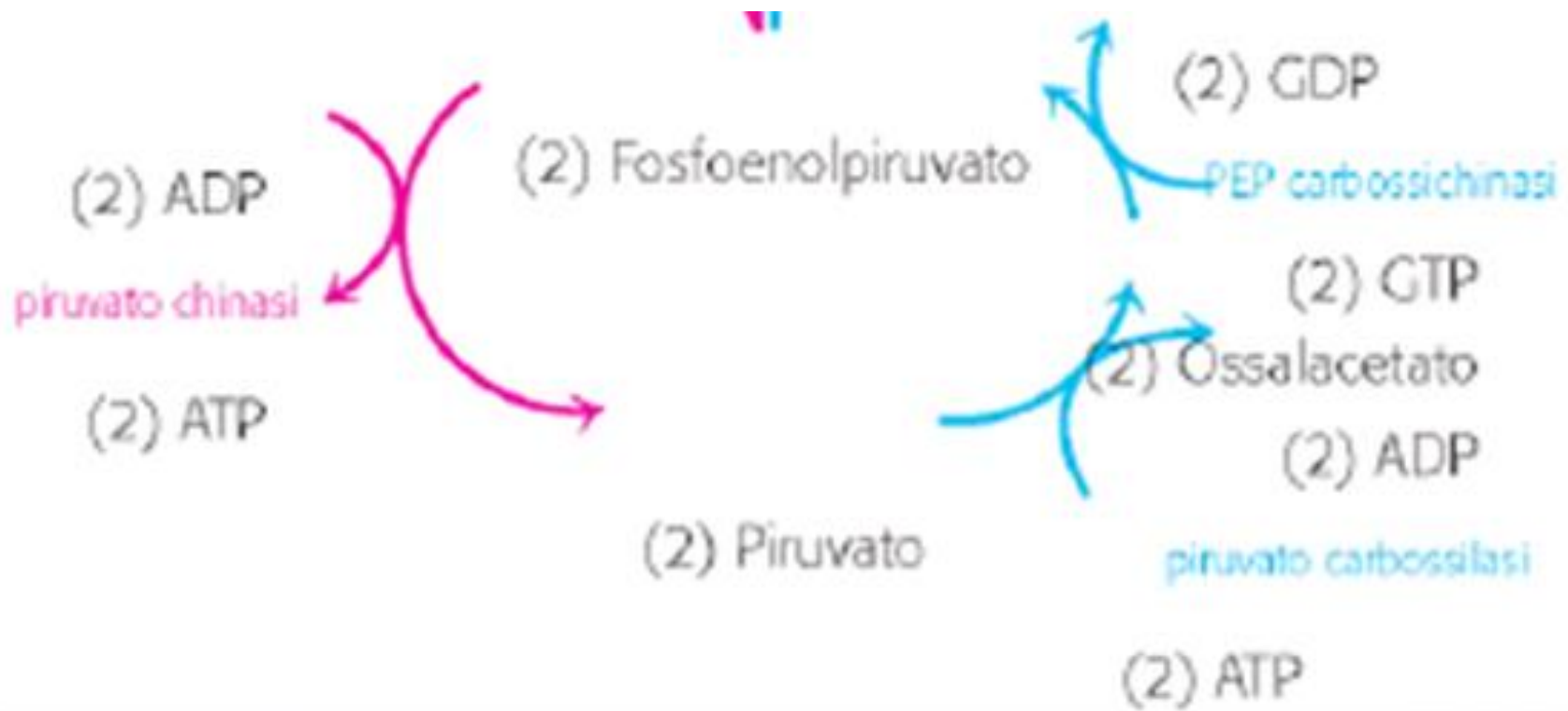


7 ENZIMI COMUNI ALLA GLICOLISI

3 reazioni enzimatiche nella glicolisi sono irreversibili



4 ENZIMI DIVERSI che catalizzano 3 reazioni enzimatiche



- • **Piruvato carbossilasi**
- (piruvato ---ossalacetato)
- • **Fosfoenolpiruvato carbossichinasi**
- (ossalacetato---- fosfoenolpiruvato)

1. PIRUVATO CARBOSSILASI

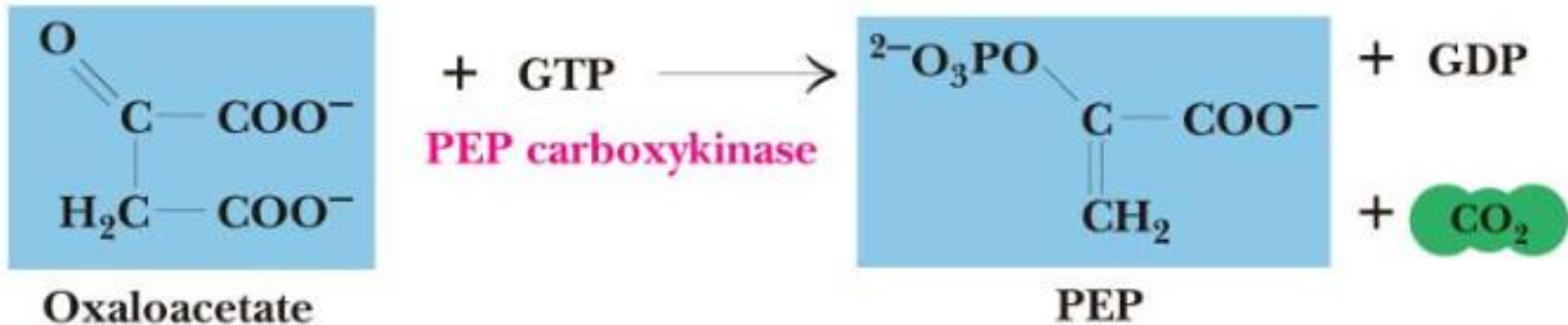
DA PIRUVATO A OSSALACETATO

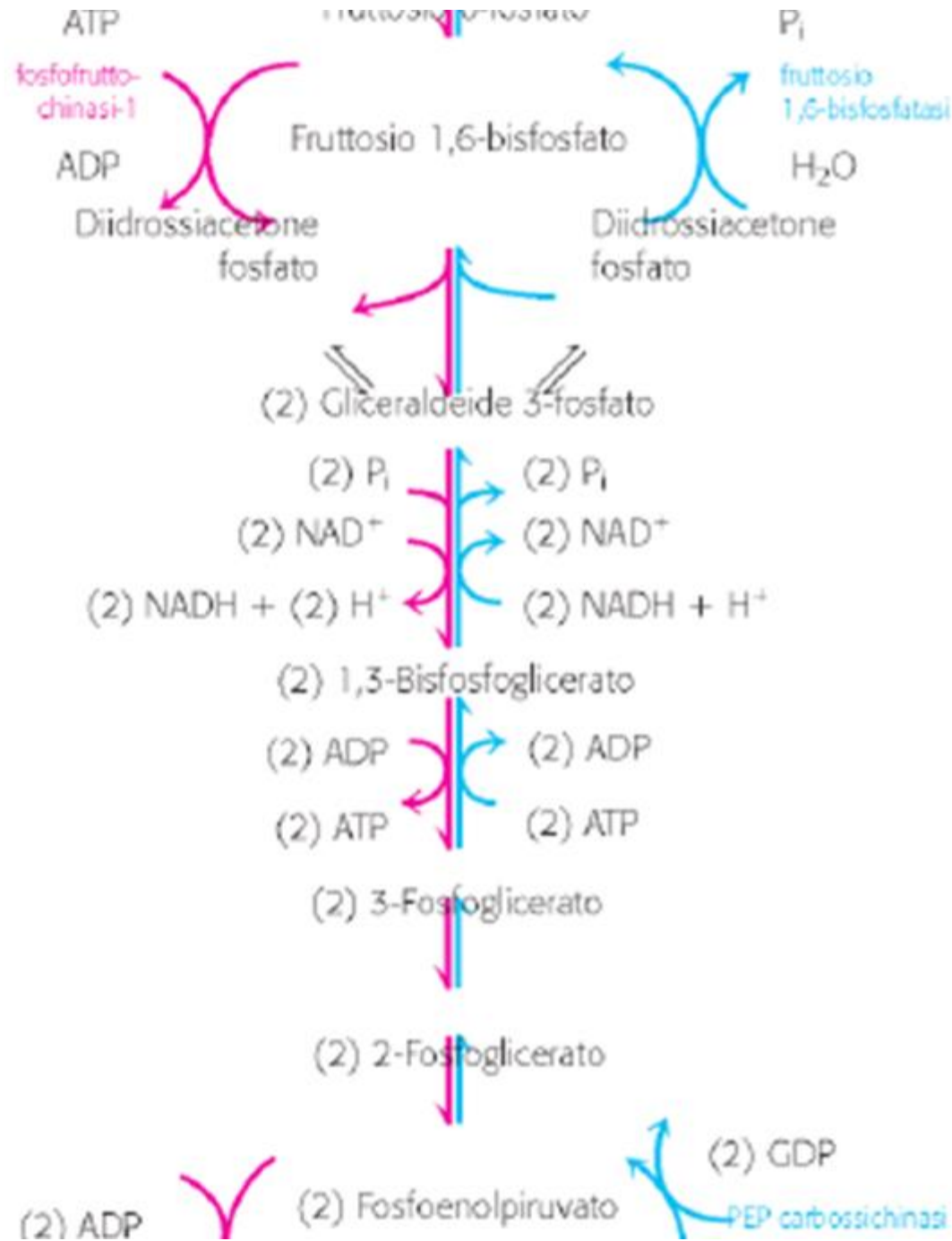
- RICHIESTI ATP E BICARBONATO
- BIOTINA: COENZIMA ESSENZIALE COVALENTEMENTE LEGATA AL SITO ATTIVO DELL'ENZIMA
- ACETIL-CoA e ATP: EFFETTORI ALLOSTERICI POSITIVI
- SE I LIVELLI DI ATP O ACETIL-CoA SONO ELEVATI, IL PIRUVATO ENTRA NELLA GLUCONEOGENESI



1. PEP CARBOSSICHINASI- FOSFOENOLPIRUVATO CARBOSSICHINASI

DA OSSALACETATO A PEP





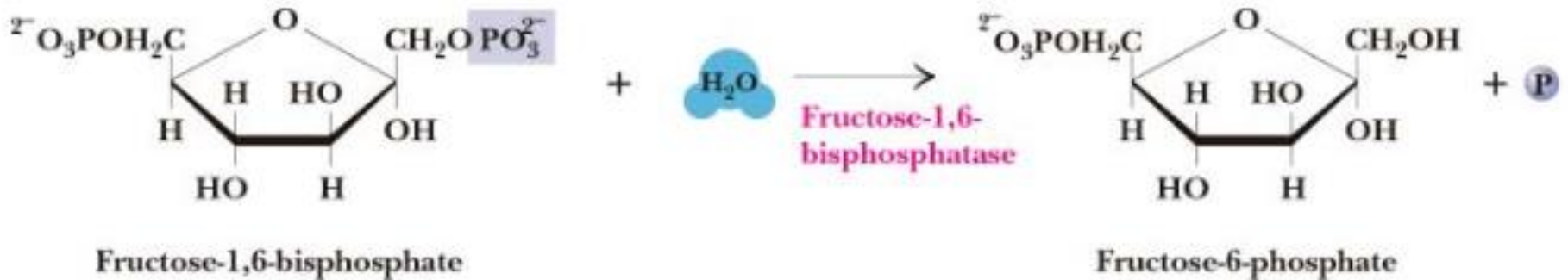
3. FRUTTOSIO-1,6-BIFOSFATASI

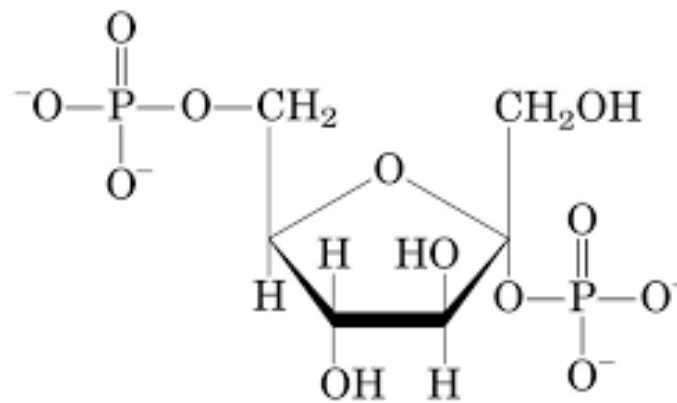
DA FRUTTOSIO-1,6-P A FRUTTOSIO-6-P

SITI DI REGOLAZIONE ALLOSTERICA:

EFFETTORE ALLOSTERICICO POSITIVO: CITRATO

EFFETTORI ALLOSTERICI NEGATIVI:
FRUTTOSIO-2,6-P E AMP





Fructose 2,6-bisphosphate

Il **fruttosio 2,6-bisfosfato** si forma da una piccola parte di fruttosio 6-fosfato prodotto nella glicolisi e sottratto grazie all'azione di un **enzima bifunzionale**

Attivatore della fosfofruttochinasi PFK (enzima glicolitico)

Inibitore della fruttosio bisfosfatasi FBPasi (enzima gluconeogenico)

Due siti catalitici: **FBPasi-2** (converte in F2,6BP in F6P) e **PFK-2** (sintesi)

Enzima bifunzionale regolato da un processo di **fosforilazione/defosforilazione** catalizzato da protein-chinasi A (PKA) e dalla fosfoproteina fosfatasi (PP1) rispettivamente.

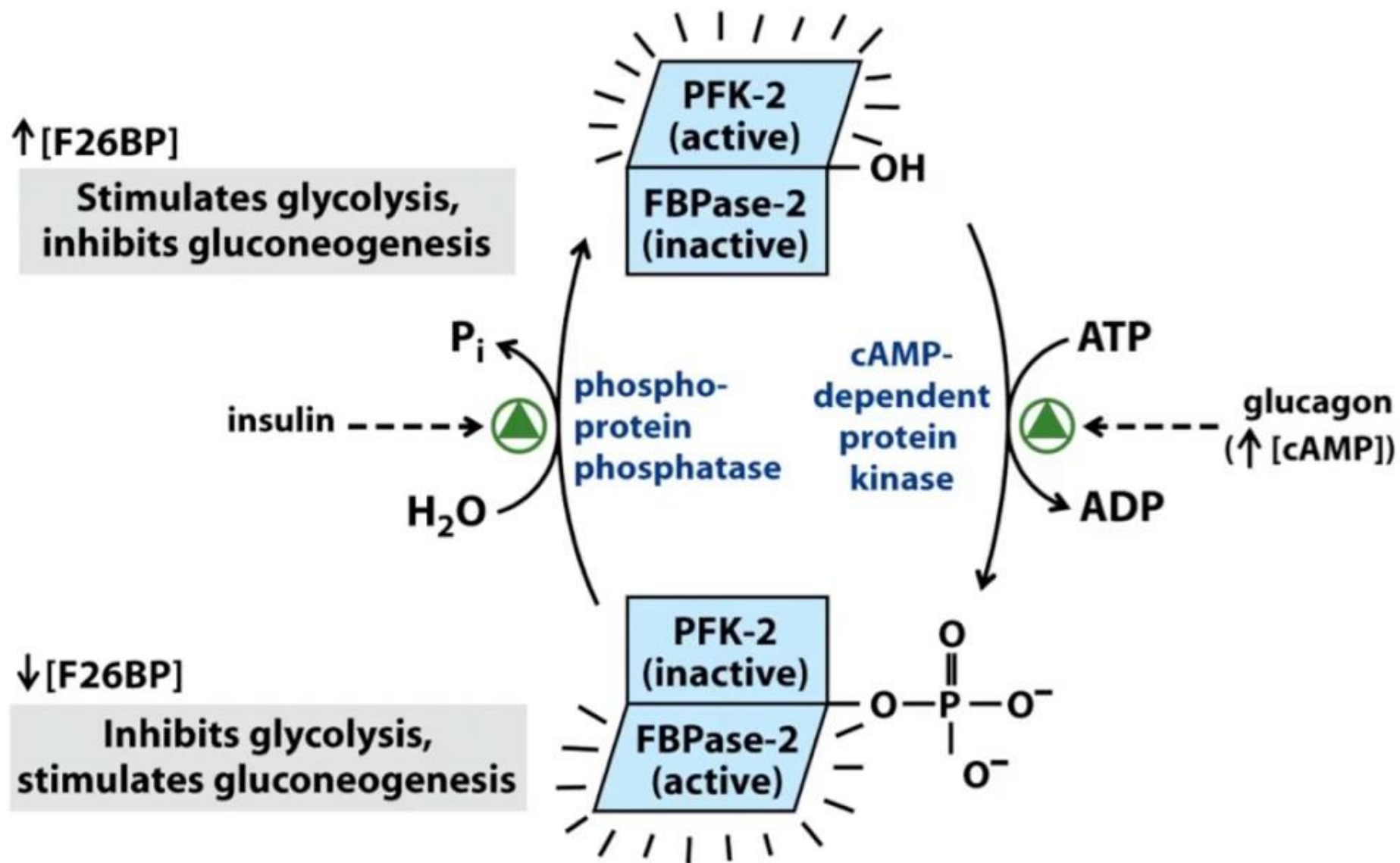
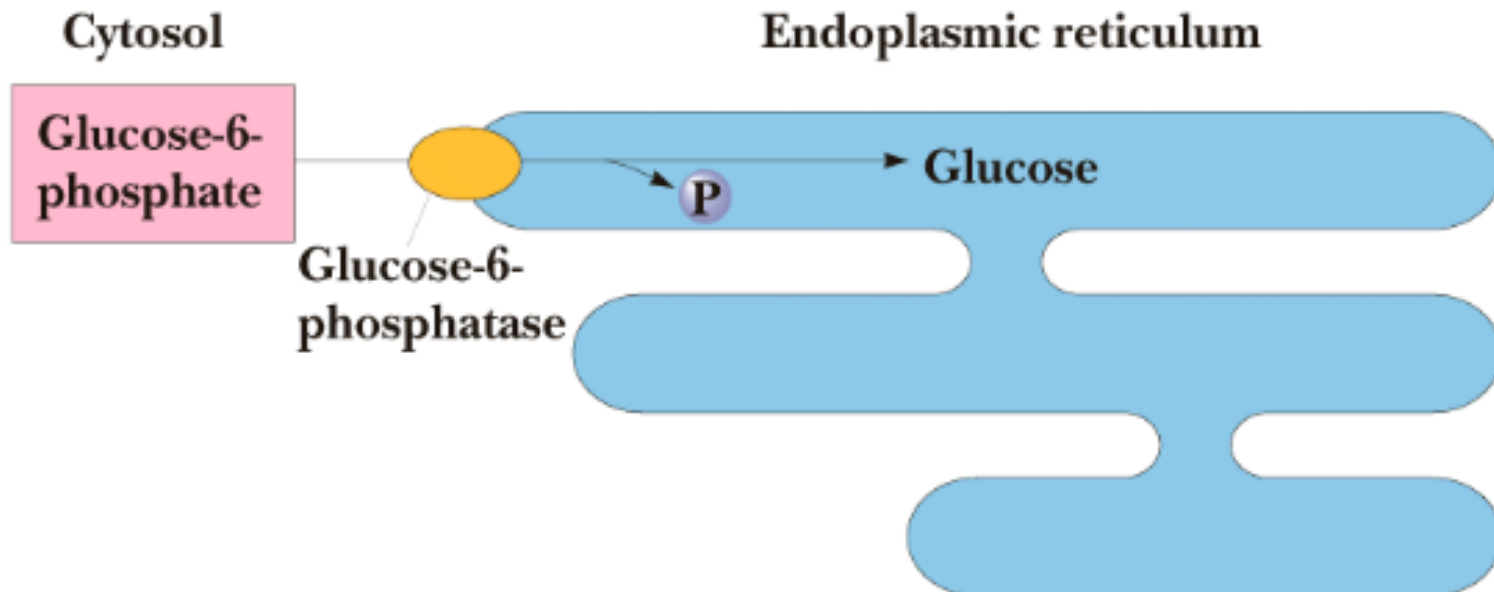


Figure 15-17b
Lehninger Principles of Biochemistry, Fifth Edition
 © 2008 W.H. Freeman and Company

4. GLUCOSIO-6-FOSFATASI

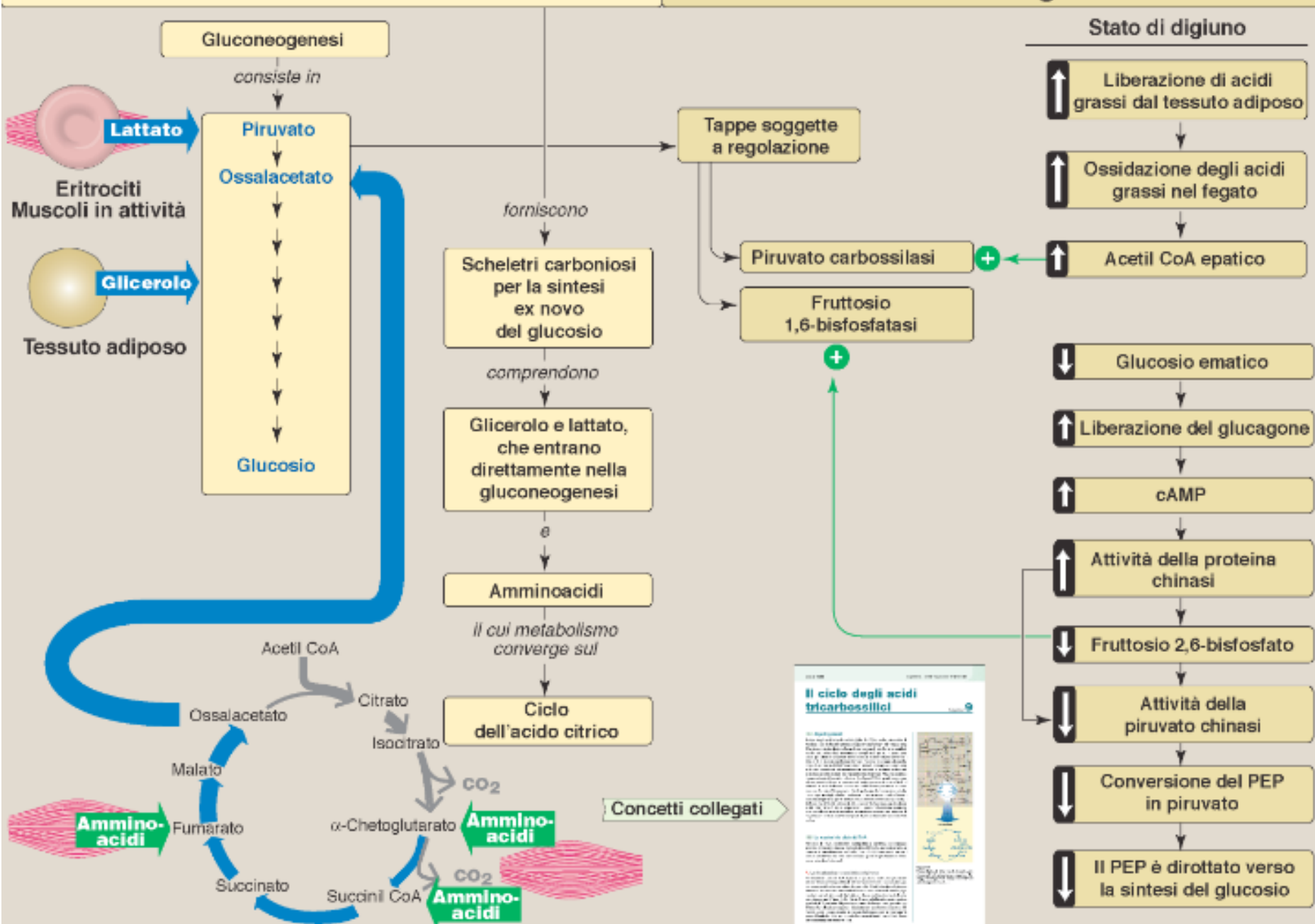
DA GLUCOSIO-6-P A GLUCOSIO

- LOCALIZZAZIONE: RETICOLO ENDOPLASMATICO DI FEGATO E RENI
- RILASCIO DI GLUCOSIO LIBERO NEL RETICOLO E SUCCESSIVO TRASPORTO VERSO LA MEMBRANA PLASMATICA
- LE VESCICOLE SI FONDONO CON LA MEMBRANA PLASMATICA E RILASCIANO IL GLUCOSIO NELLA CIRCOLAZIONE EMATICA



I substrati della gluconeogenesi

La regolazione della gluconeogenesi durante il digiuno



Via del pentoso fosfato (ossidazione extra-mitochondriale del glucosio)

Via di ossidazione del glucosio **alternativa** alla glicolisi e indispensabile per la produzione di molecole essenziali per la cellula.

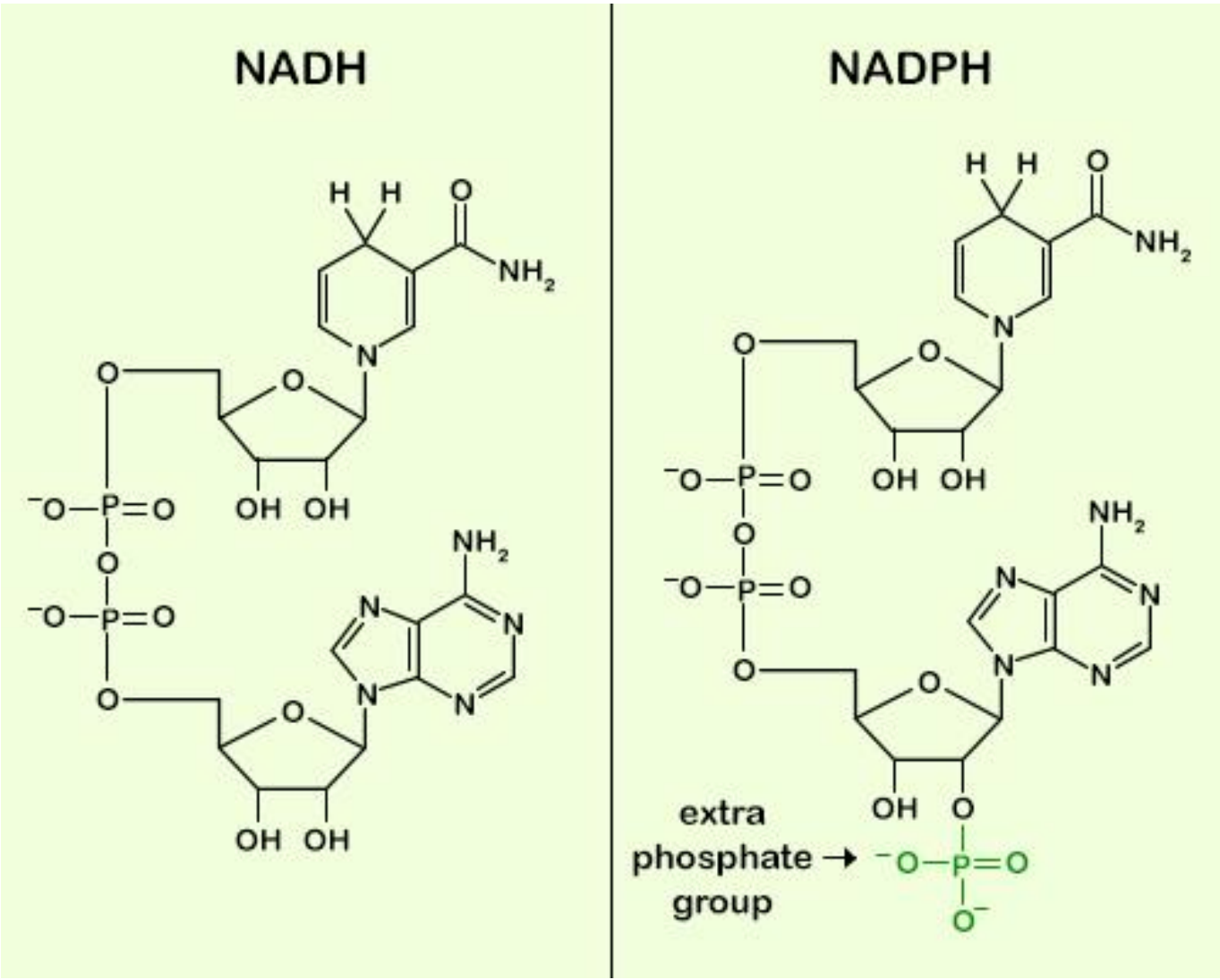
Le finalità di questa via sono:

- **Produrre NADPH**
- **Produrre zuccheri a tre, cinque atomi di carbonio (pentosi), tra cui il ribosio 5-fosfato e a 7 atomi di carbonio.**

Il NADPH è l'agente riducente richiesto in molte reazioni anaboliche, potente antiossidante.

Il ribosio 5-fosfato è un precursore per la sintesi dei nucleotidi e degli acidi nucleici.

Il **NADPH** (forma ridotta del nicotinammide adenina dinucleotide fosfato) differisce strutturalmente dal **NADH** (forma ridotta del nicotinammide adenina dinucleotide) per il fatto di avere un gruppo fosfato extra



Differenza funzionale

NADH cede gli elettroni alla **catena di trasporto degli elettroni**, consentendo la **sintesi di ATP**.

NADPH è la **molecola riducente** per molte reazioni di **biosintesi**

Sintesi degli acidi grassi

Sintesi del colesterolo ed ormoni

Sintesi dei deossinucleotidi

NADPH sostanza **antiossidante**

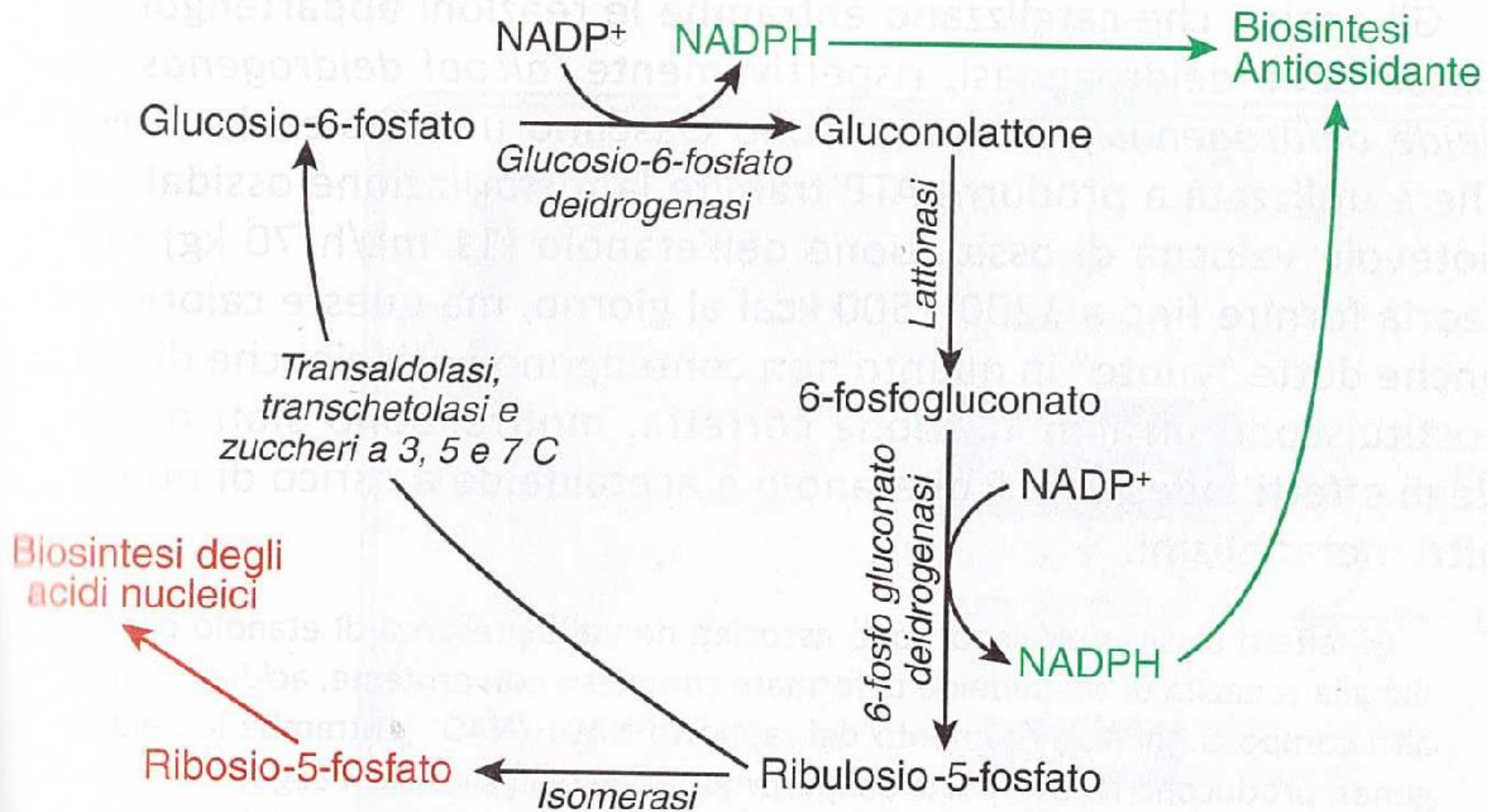


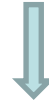
Figura 12. Shunt dei pentosi, o via dei pentoso fosfati, o shunt degli esoso mono-fosfati, o ossidazione extra-mitocondriale del glucosio (tutti sinonimi), via metabolica che ossida glucosio senza intervento dei mitocondri. I prodotti più importanti sono il ribosio-5-fosfato (utilizzabile per la sintesi degli acidi nucleici), il NADPH (utilizzabile per le biosintesi metaboliche e come agente antiossidante) e la capacità di elaborare carboidrati e 3, 5 e 7 atomi di C.

Fase non ossidativa



Ribosio-5-fosfato

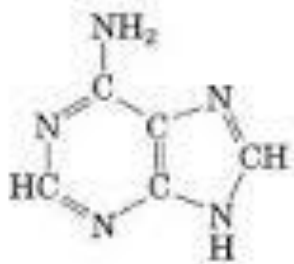
La fase ossidativa serve in primis a soddisfare le esigenze biosintetiche di ribosio-5-fosfato



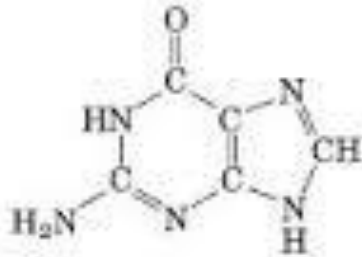
Solo quanto i pentosi non sono necessari per le reazioni biosintetiche i metaboliti vengono convertiti in intermedi metabolici

Intermedi glicolitici F6P e G3P
(degradati per produrre energia o per processi biosintetici)

Metabolismo delle basi azotate

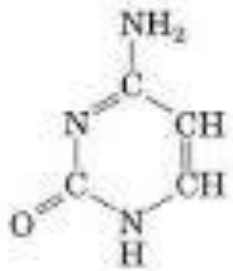


Adenina

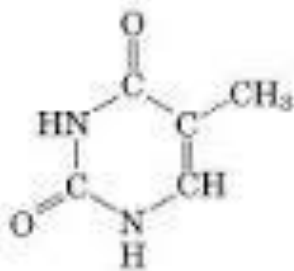


Guanina

Purine

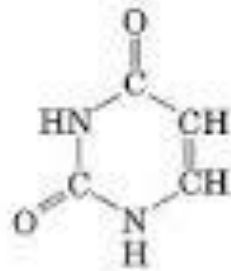


Citosina



Timina (DNA)

Pirimidine



Uracile (RNA)

- Unità costitutive DNA e RNA
- Formazione molecole energetiche ATP e GTP
- Formazione cofattori enzimatici (CoA-SH, NAD(P) FAD)
- Formazione intermedi metabolici (UDP-glucosio)
- Formazione secondi messaggeri (c-AMP; c-GMP)

Fonti di basi azotate

Sintesi *de novo* (da precursori semplici)

Vie di recupero (da demolizione endogena RNA e DNA, dieta)

Sintesi de novo

Molto complessa e dispendiosa

Necessita di:

Amminoacidi (glicina, aspartico e glutammina per le purine, aspartico e glutammina per le piridine)

Cofattori enzimatici (vitamine B)

NAD(P)H e NAD(P)⁺

Ribosio-5-fosfato

ATP

SINTESI de novo delle PURINE

Fegato

Cervello

Cellule sistema immunitario

11 reazioni enzimatiche per la sintesi INOSINA MONOFOSTATO

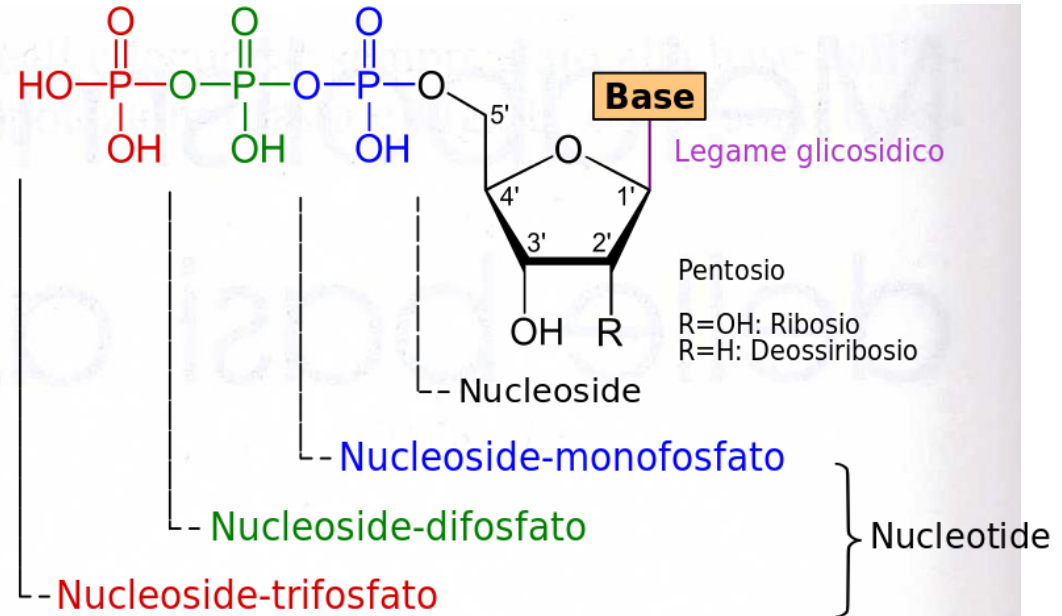
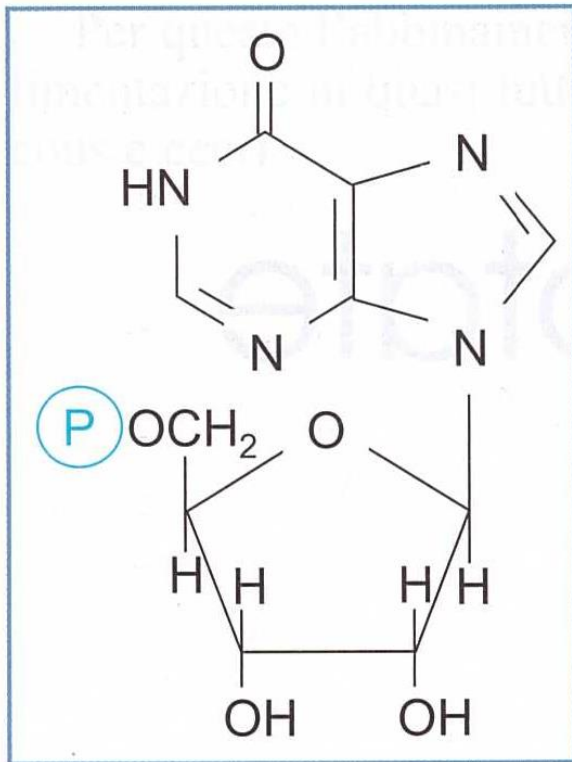


Figura 1. Struttura dell'inosina monofosfato. La base azotata è l'ipoxantina

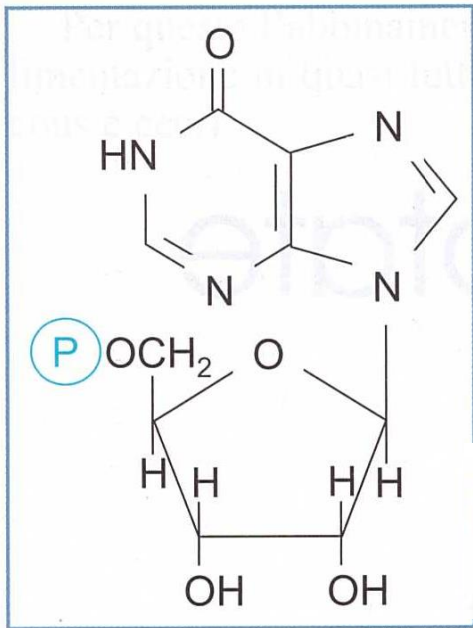
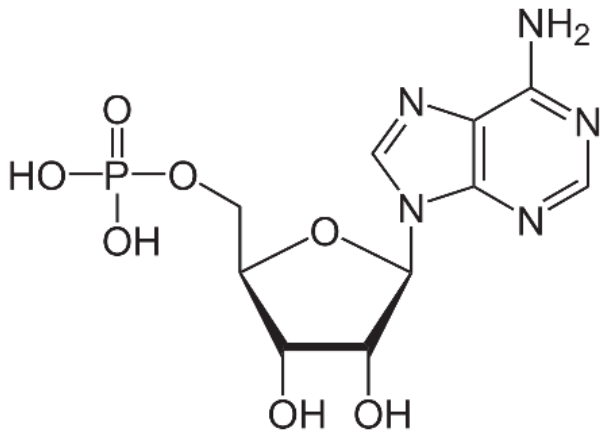


Figura 1. Struttura dell'inosina monofosfato. La base azotata è l'ipoxantina

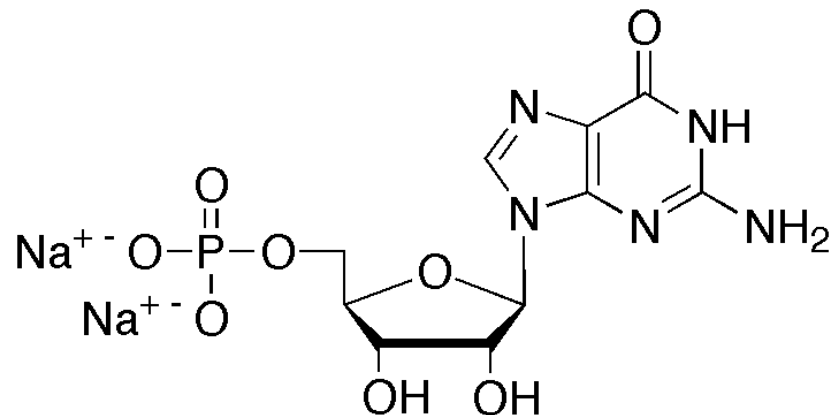
Aspartato
GTP

Adenosina monofosfato (AMP)



NAD+
Glutamina
ATP

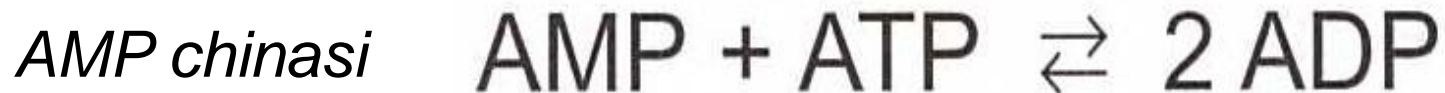
Guanosina monofosfato (GMP)



Interconversione dei nucleotidi

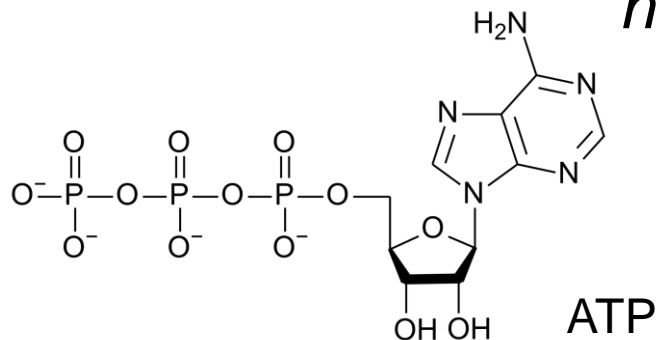
Nucleotidi trifosfato per la biosintesi degli acidi nucleici

ATP donatore dei gruppi fosfato

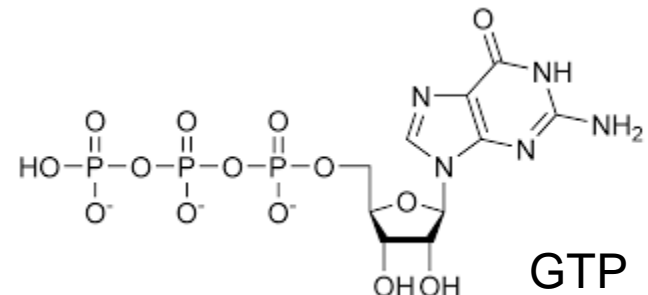


I nucleotidi difosfato convertiti poi in nucleotidi trifosfato dalla

nucleoside difosfato

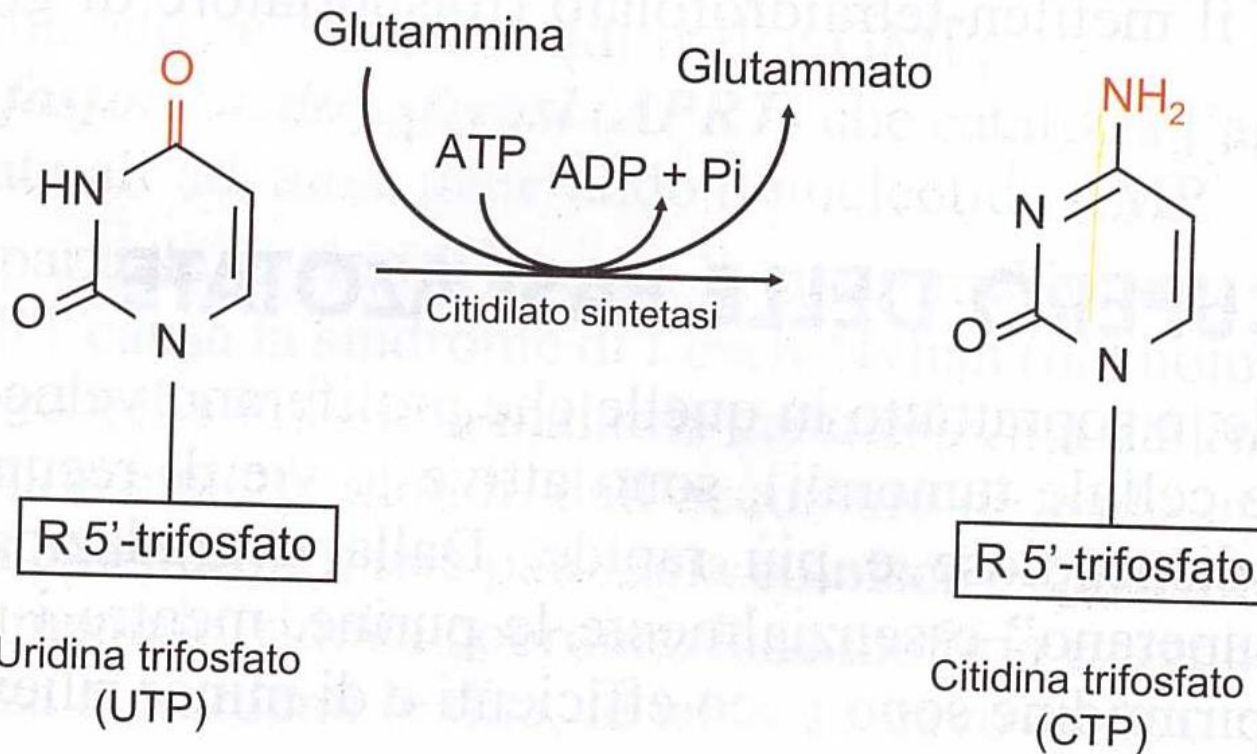
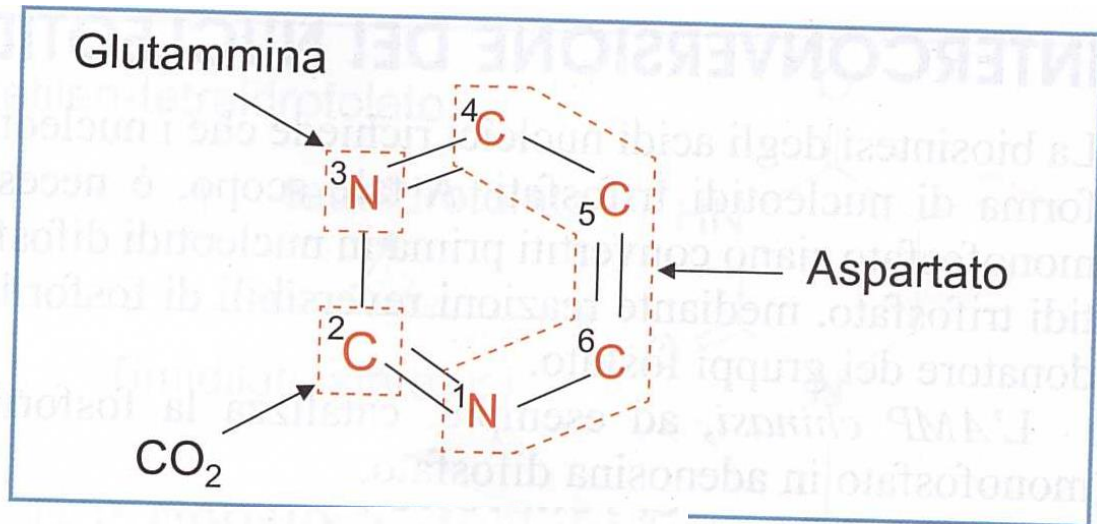


chinasi



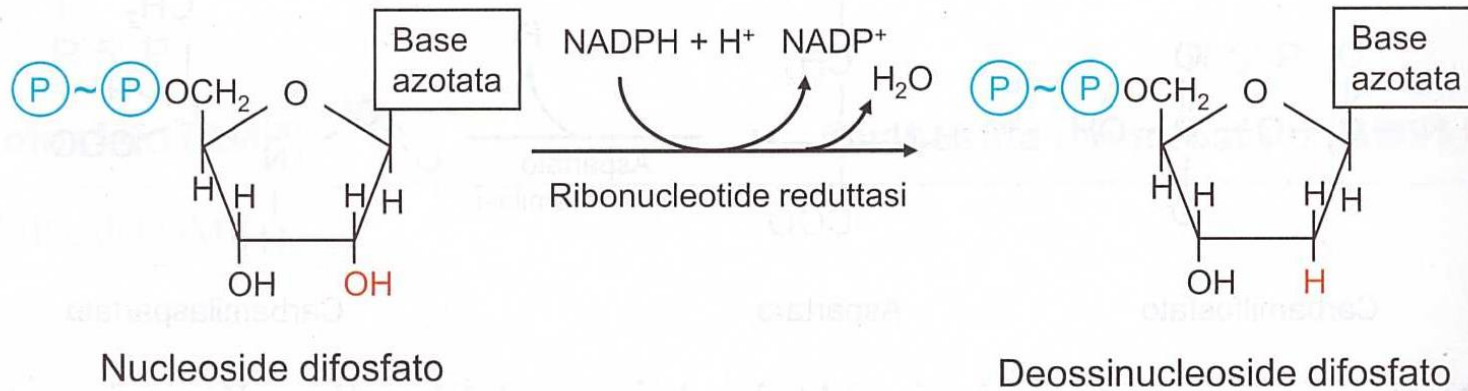
SINTESI de novo delle PIRIMIDINE

Figura 4. Substrati che forniscono i diversi atomi dell'anello pirimidinico.



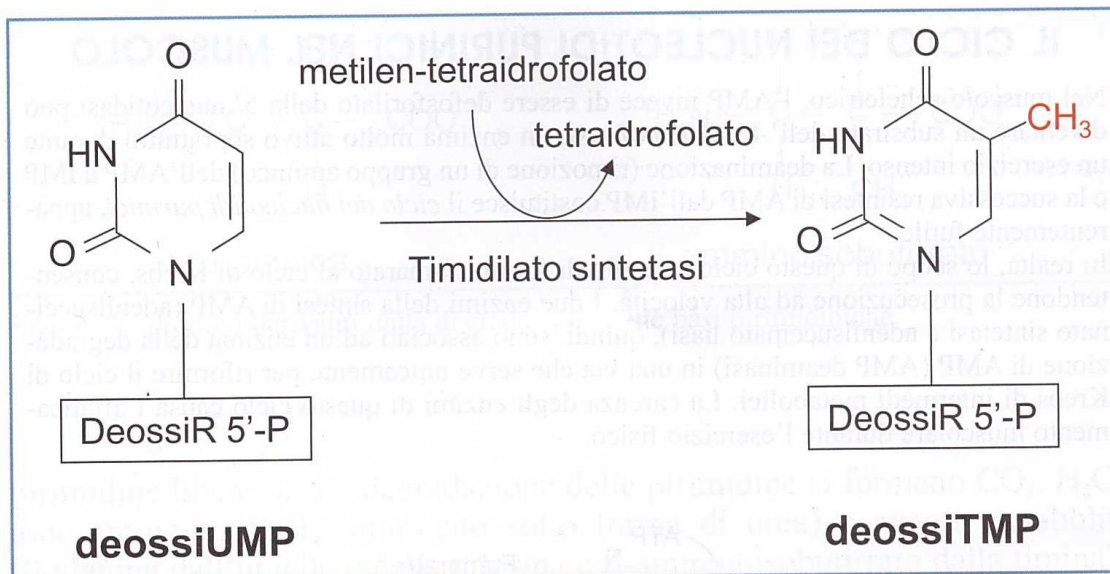
UTP da CTP
per trasferimento di
un gruppo amminico
dalla glutamina

Produzione dei deossiribonucleotidi (per la sintesi del DNA)



Riduzione del -OH al C2 e successivamente convertiti in desossiribonucleotidi trifosfato

Sintesi dTMP



Da dUMP per trasferimento di un metile all'uridina

Vie di recupero delle basi azotate

Si «recuperano» essenzialmente le purine, poco efficienti meccanismi per le pirimidine

Nucleotide + H₂O → nucleoside *purina nucleotide fosforilasi*

Nucleoside + H₂O → purina + ribosio *5' nucleosidasi*

Le basi libere utilizzate per la sintesi di nuovi nucleotidi

Ipoxantina-guanina fosforibosiltransferasi (HGPRT) –legame tra guanina e ribosio 5' fosfato

Adenina-fosforibosiltransferasi (APRT) - legame tra adenina e ribosio 5' fosfato

Degradazione delle basi azotate

Processi catabolici estremamente **poco energetici**

Pirimidine: defosforilazione a nucleosidi, poi distacco del ribosio della base. Dalla degradazione della base azotata si forma CO_2 , H_2O , ione ammonio, alanina dall'U e beta-amminoisobutirrato

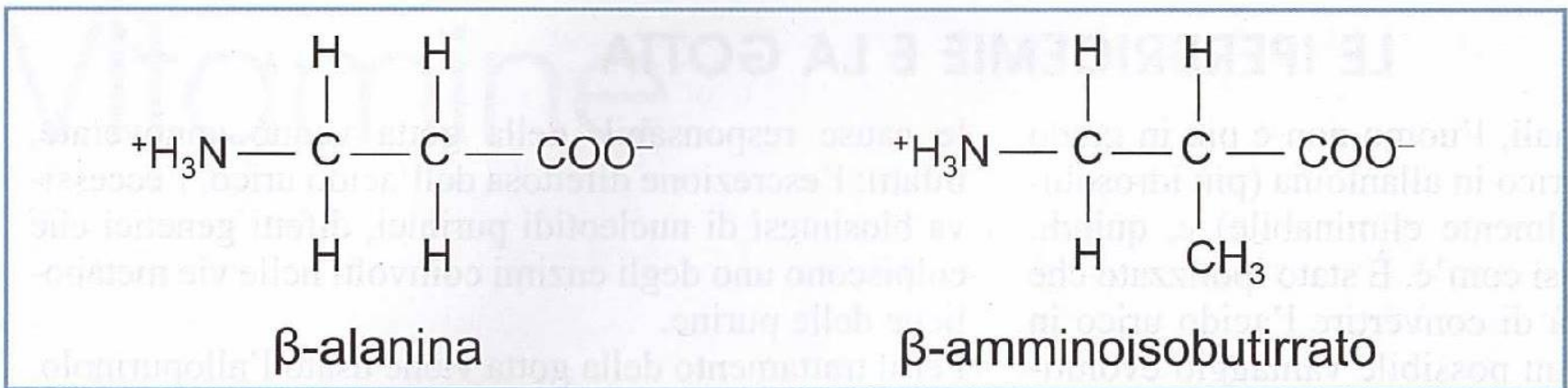


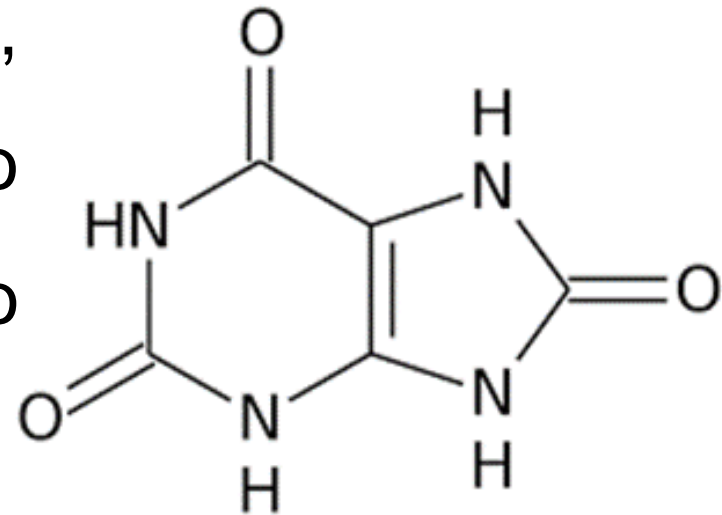
Figura 6. Prodotti derivanti dalla degradazione delle basi pirimidiniche.

Purine : degradazione principalmente nel fegato,

A e G in xantina che degradata produce **acido urico**,
molto poco solubile

Gotta - alti livelli di acido urico nel sangue, accumulo
di sali nelle articolazioni e nei reni

Patogenesi – esteso danno renale,
perdita dei meccanismi di controllo
del processo di sintesi o
degradazione delle purine



TESSUTO ADIPOSO

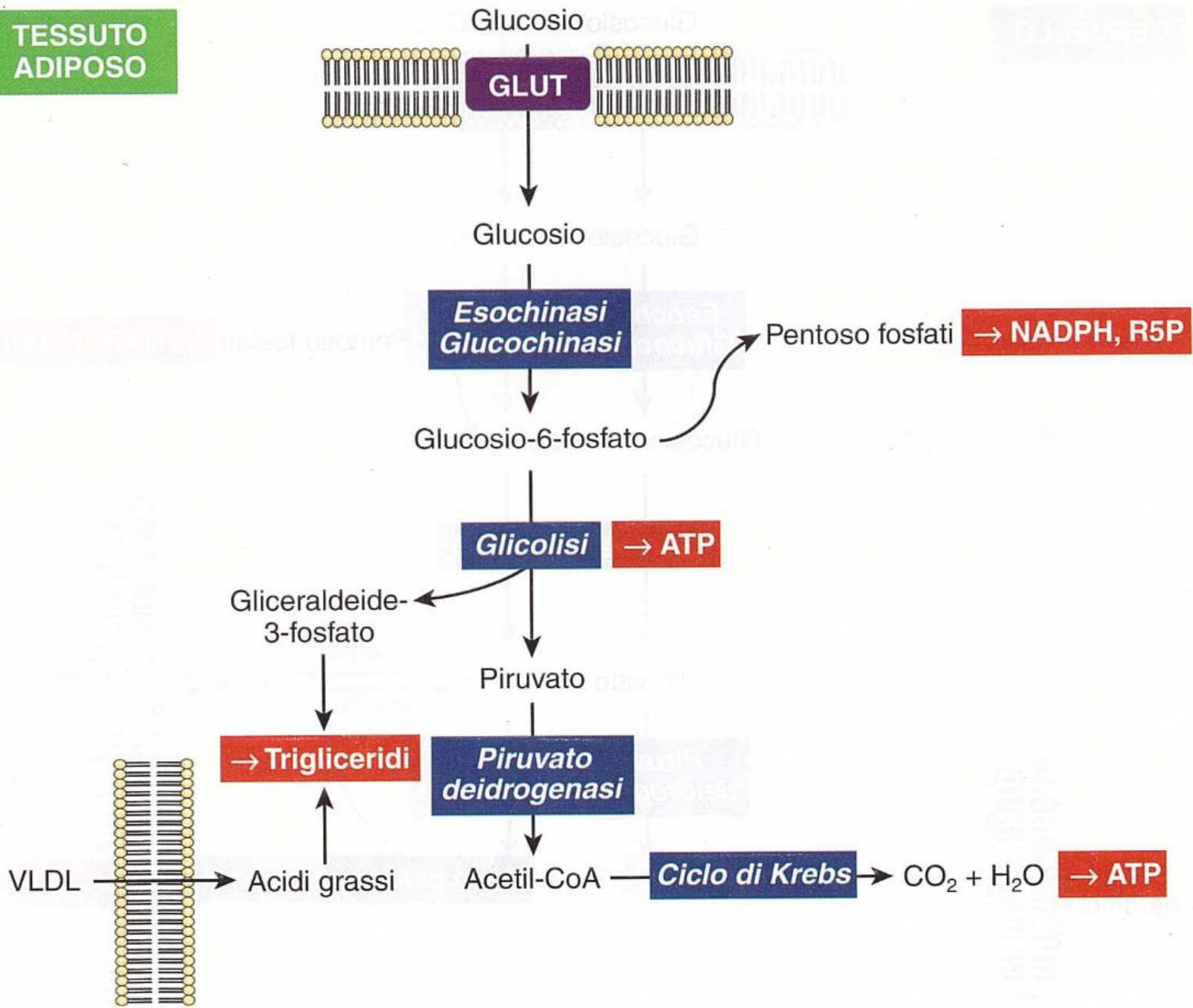


Figura 10. Situazione specifica delle cellule del tessuto adiposo nei confronti del metabolismo dei carboidrati e dei lipidi

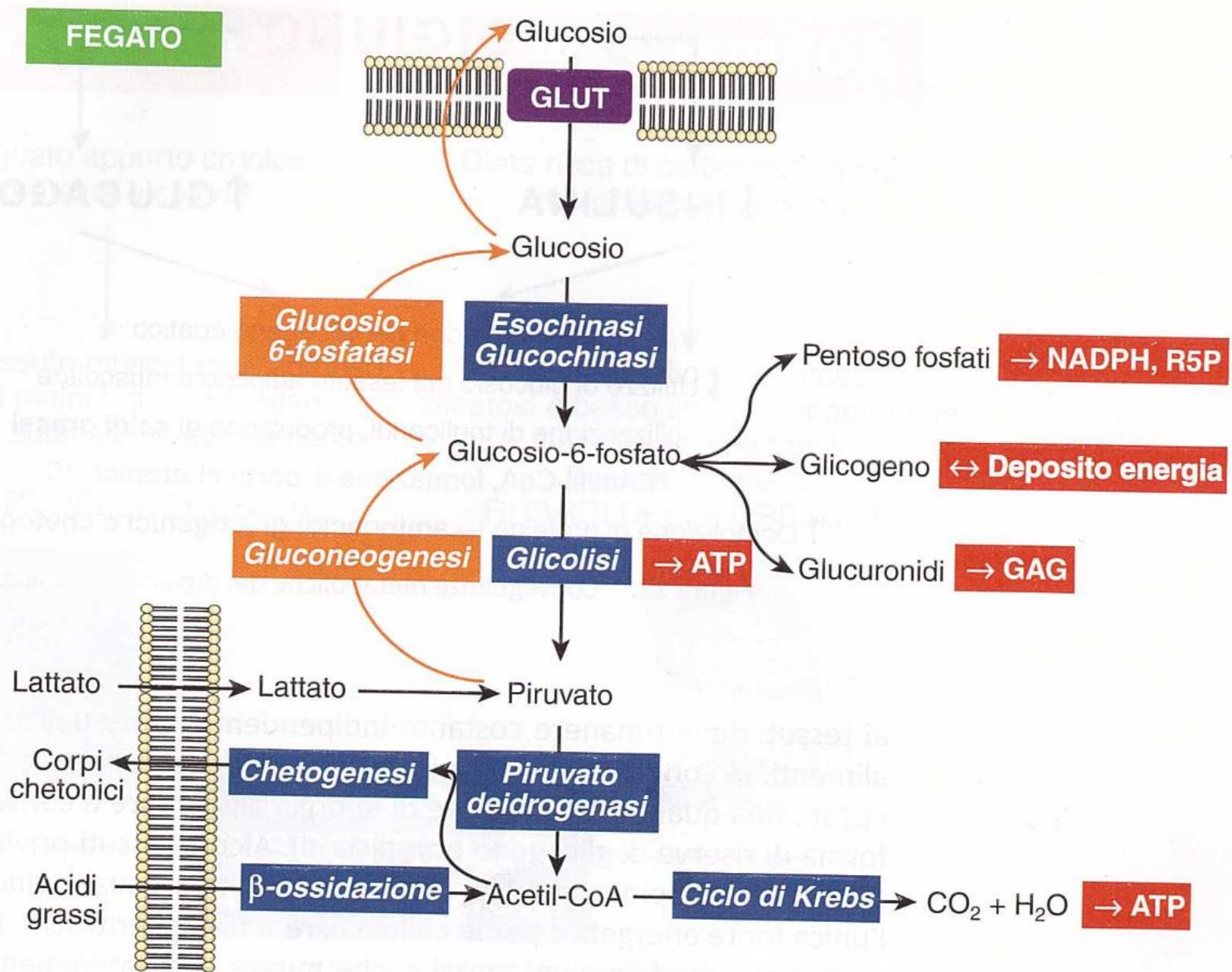


Figura 11. Situazione specifica delle cellule epatiche nei confronti del metabolismo dei carboidrati e dei lip

**MUSCOLO
E CUORE**

