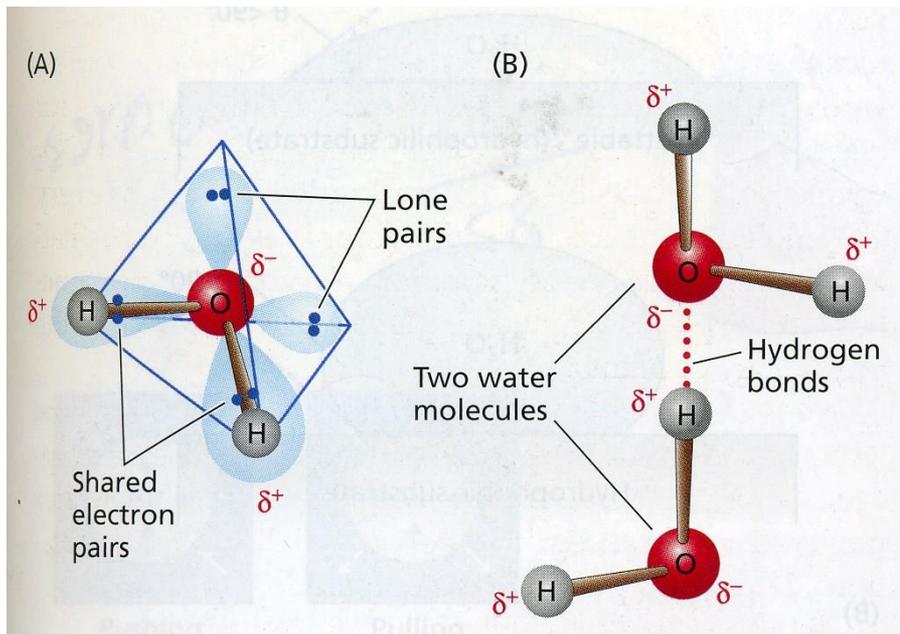


H₂O

- 80-95% massa cellulare dei vegetali (vacuoli)
- solvente: reazioni chimiche cellulari, spostamento di molecole
- partecipa a reazioni chimiche (idrolisi)
- influenza le proprietà delle macromolecole
- dissipazione di calore (calore specifico, calore latente di evaporazione)



Energia del legame idrogeno:
 20 kJ mol^{-1}

Energia dei legami ionici e covalenti:
 $> 100 \text{ kJ mol}^{-1}$

Ciascuna molecola di acqua può formare fino a 4 legami idrogeno con molecole adiacenti: forti interazioni intermolecolari!

Legami idrogeno: si formano tra molecole di acqua o tra acqua e altre molecole che contengono atomi elettronegativi (O, N), specie se a loro volta legati ad H

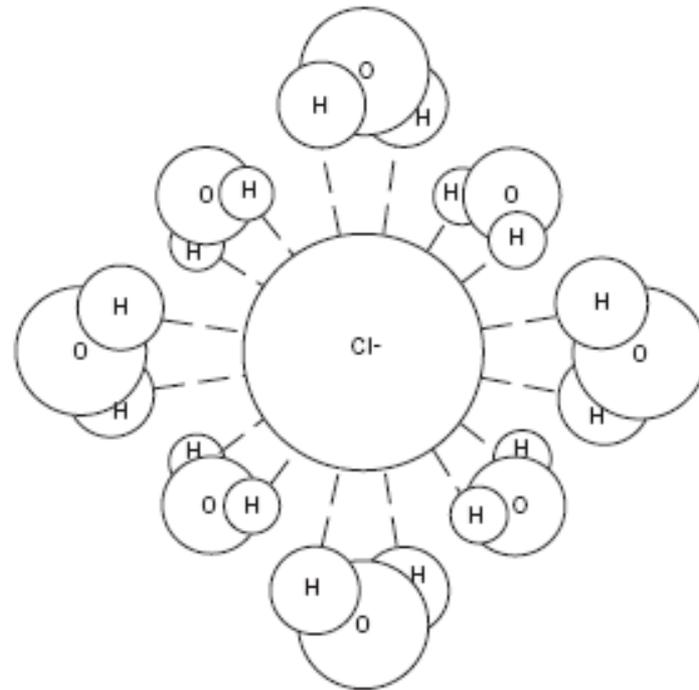
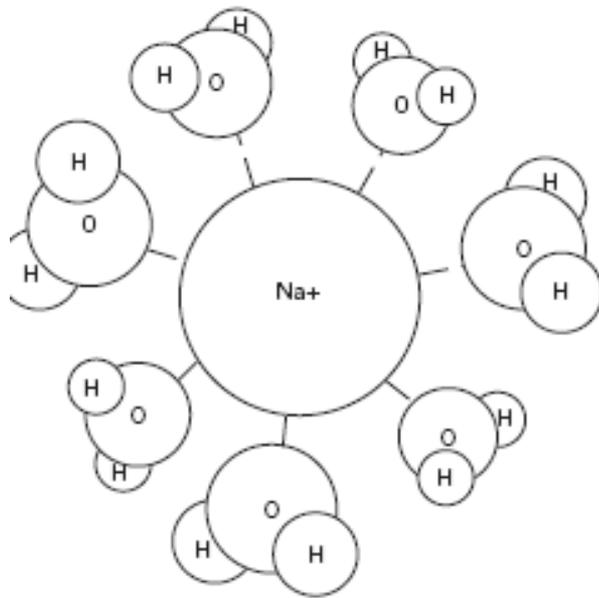
TABELLA 10.1 Alcune proprietà fisiche dell'acqua in confronto ad altre molecole di simile grandezza molecolare. Dato che le proprietà termiche sono definite su una base di energia per unità di massa, i valori sono dati in unità di joules per grammo

	Massa molecolare (Da)	Calore specifico ($\text{J g}^{-1} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$)	Punto di fusione ($^\circ\text{C}$)	Calore di fusione (J g^{-1})	Punto di ebollizione ($^\circ\text{C}$)	Calore di vaporizzazione (J g^{-1})
Acqua	18	4,2	0	335	100	2452
Solfuro di idrogeno	34	–	–86	70	–61	–
Ammoniaca	17	5,0	–77	452	–33	1234
Biossido di carbonio	44	–	–57	180	–78	301
Metano	16	–	–182	58	–164	556
Etano	30	–	–183	96	–88	523
Metanolo	32	2,6	–94	100	65	1226
Etanolo	46	2,4	–117	109	78	878

Proprietà termiche dell'acqua di fondamentale importanza biologica:

- Elevato calore specifico
- Elevata conduttività termica
- Elevato calore latente di fusione
- Elevato calore latente di evaporazione

L'acqua è un solvente eccellente per gli ioni o le molecole che contengono gruppi polari $-OH$ o $-NH_2$ (es: zuccheri, proteine...)



Tensione superficiale: le molecole di H₂O all'interfaccia con l'aria sono maggiormente attratte dalle altre molecole di H₂O che non dalla fase gassosa → tendenza a ridurre l'area superficiale

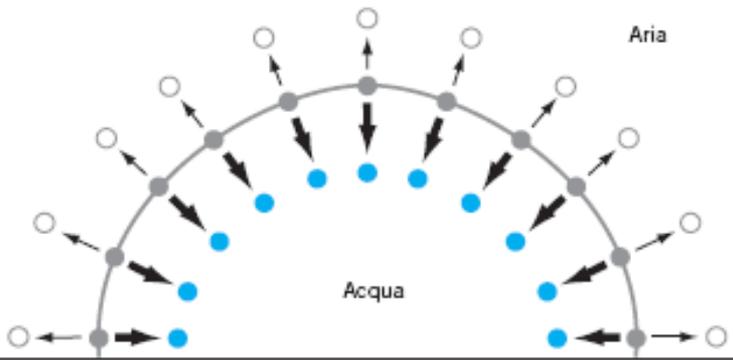


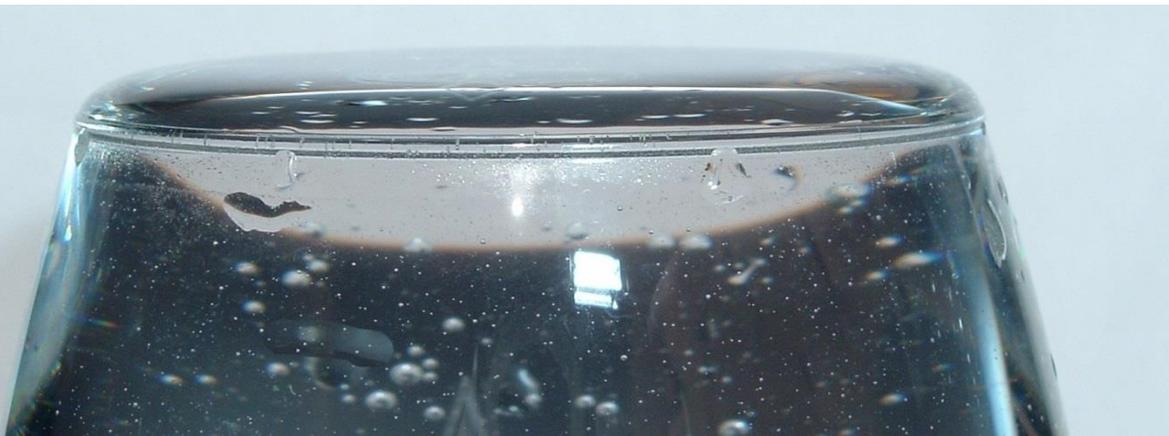
FIGURA 10.3 Dimostrazione schematica della tensione superficiale in una goccia d'acqua. Le attrazioni intermolecolari tra molecole di acqua vicine (freccie più grosse) sono più grandi delle attrazioni tra l'acqua e l'aria (freccie più sottili), e tendono quindi ad attirare le molecole d'acqua alla superficie verso la zona centrale del volume di acqua.

Tensione superficiale di vari liquidi a 20 °C (N m⁻¹):

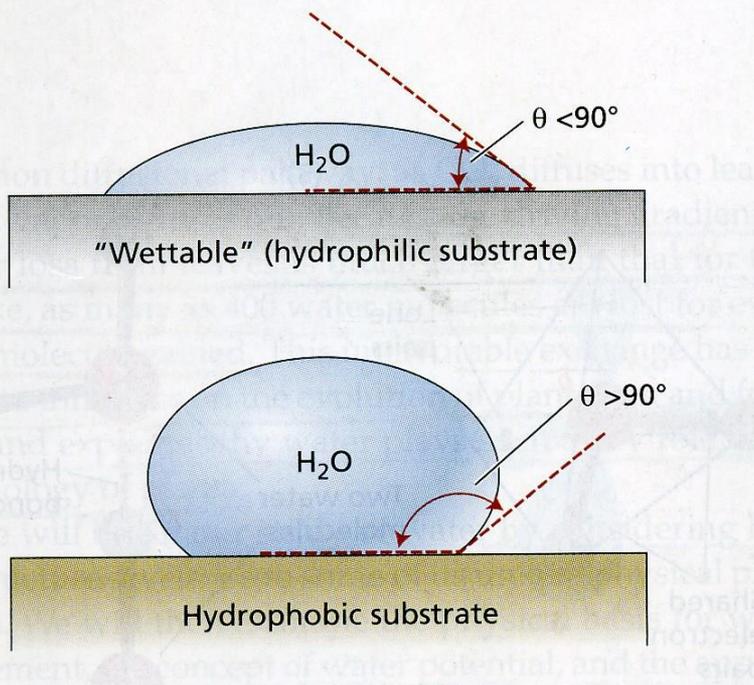
Etanolo	0.023
Benzene	0.028
Olio di oliva	0.032
Acqua	0.073
Mercurio	0.435

$$T = \text{J m}^{-2} = \text{N m m}^{-2} = \text{N m}^{-1}$$

(energia necessaria per aumentare l'area di un'interfaccia aria-liquido)



(A)



Coazione: attrazione reciproca tra molecole di H_2O

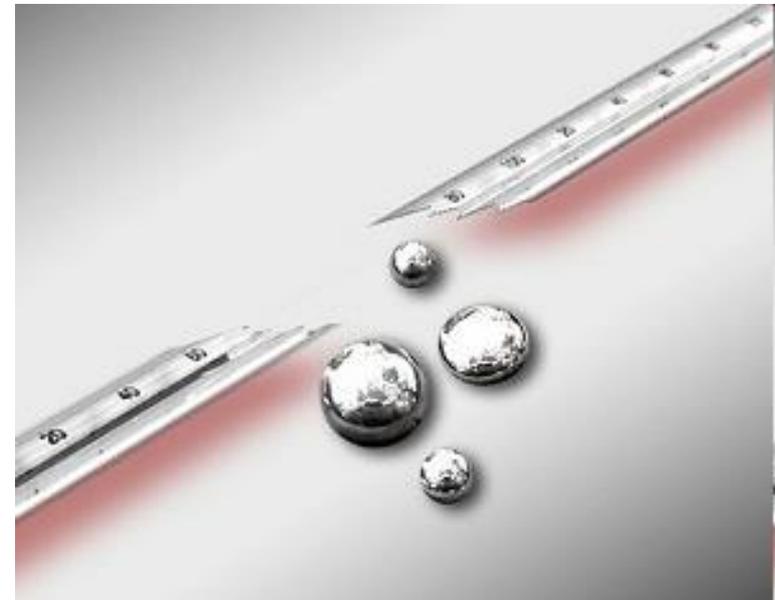
Adesione: attrazione tra molecole di H_2O e superfici solide

Il grado di attrazione di un liquido rispetto a una superficie solida può essere quantificato misurando l'angolo di contatto

Goccia di acqua su foglia: alta tensione superficiale (coesione), bassa adesione

Goccia di mercurio sul tavolo: alta tensione superficiale (coesione), bassa adesione

Acqua su foglio di carta: alta adesione (nessuna goccia)

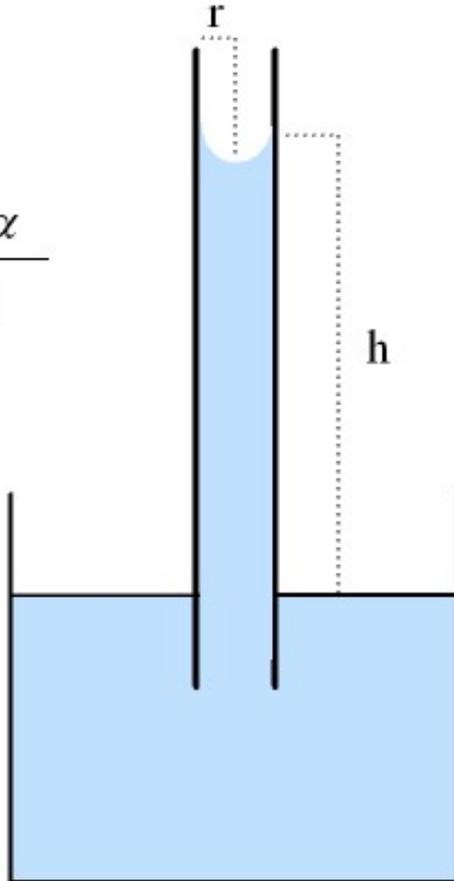


Capillarità: risultato dell'azione combinata di coesione + adesione + tensione superficiale

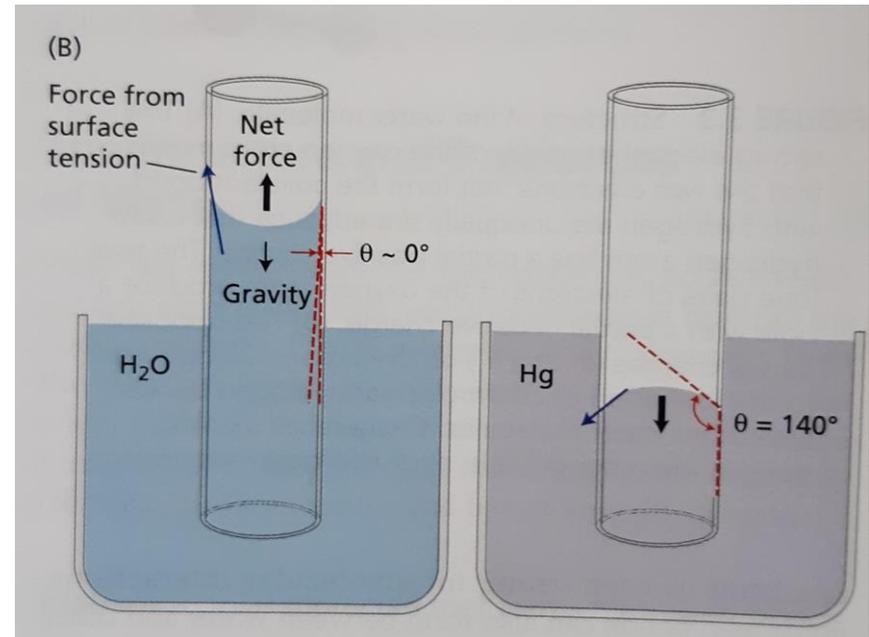
(B)

$$h = \frac{2T \cos \alpha}{r \rho g}$$

Legge di Jurin



L'adesione e la tensione superficiale esercitano una tensione sulle molecole di H₂O appena sotto la superficie causandone un movimento di risalita lungo il tubo. Il movimento si arresta quando la forza di adesione è bilanciata dal peso della colonna di H₂O



Nota: se la superficie del tubo è perfettamente 'bagnabile' (elevata adesione), l'angolo di contatto è pari a 0 e l'equazione si riduce a:
 $h = 2T/(r\rho g)$



Come possiamo descrivere e quantificare lo stato idrico di una pianta?

Contenuto di acqua = $\frac{\text{Peso fresco} - \text{Peso secco}}{\text{Peso fresco}} \times 100$
(assoluto)

Contenuto relativo di acqua = $\frac{\text{Peso fresco} - \text{Peso secco}}{\text{Peso turgido} - \text{Peso secco}} \times 100$

In realtà, le attività metaboliche della pianta e i processi di trasporto dell'acqua non sono determinati dal contenuto di acqua, ma dallo **stato energetico dell'acqua** nella pianta e nell'ambiente circostante!

L'acqua nelle piante: stato termodinamico e trasporto

Equazioni fenomenologiche che descrivono il trasporto spontaneo/passivo di materia, sia essa acqua, singole molecole, elettroni ecc..., riconducibili a:

Flusso (F) = Forza traente x Conduttanza (K)

Flusso = V/t

K = fattore di proporzionalità che tiene conto delle caratteristiche fisiche del sistema

$K = 1/R$

R = resistenza

Quale natura ha la forza traente nel caso dell'acqua?

Ovvero, perché l'acqua si sposta da un punto A ad un punto B?

G=energia libera di Gibbs = l'energia di un sistema disponibile per la conversione in lavoro, a temperatura e pressione costanti

Come possiamo quantificare l'energia libera (o meglio, le variazioni di G) di una sostanza?

POTENZIALE ELETTROCHIMICO

$$\mu = \mu_0 + RT \ln a + P\bar{V} + zEF + mgh$$

μ_0 = potenziale in condizioni standard

R = costante dei gas

T = T assoluta in K

a = attività (per soluzioni diluite corrisponde alla concentrazione)

P = pressione

V = volume parziale molare della sostanza

z = carica elettrica della sostanza

E = potenziale elettrico

F = costante di Faraday

m = massa della sostanza

g = accelerazione di gravità

h = altezza alla quale si trova la sostanza

Potenziale elettrochimico di una sostanza (μ_i)

=

Energia libera per mole di sostanza (J mol^{-1})

$$\mu_i = \mu_i^* + f_{\text{concentrazione}} + f_{\text{elettrico}} + f_{\text{pressione}} + f_{\text{gravità}}$$

$$\mu_i = \mu_i^* + RT \ln a_i + zFE + PV + mgh$$

Nota: nel caso dell'acqua:

$$\pi = RT \ln a_w / V \text{ da cui } RT \ln a_w = \pi V_w \text{ dove } \pi \text{ è il potenziale osmotico (MPa)}$$

$$V_w: \text{ volume parziale molare dell'acqua} = 18 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

$$R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \text{ ovvero } 0.008314 \text{ L MPa mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

T = temperature (K)

Nota: $a_w = P/P_0$, dove P è la pressione di vapore della soluzione, e P_0 è la pressione di vapore dell'acqua pura

Nel caso dell'acqua...

Potenziale chimico dell'acqua, μ_w

$$\mu_w = \mu_w^* + f_{\text{pressione}} + f_{\text{concentrazione}} + f_{\text{gravità}}$$

$$\mu_w = \mu_w^* + V_w P + \pi V_w + mgh$$

Per convenzione μ_w^* dell'acqua pura a pressione atmosferica e a 25 °C è pari a zero

Potenziale dell'acqua = potenziale chimico dell'acqua per unità di volume molare:

$$\mu_w/V_w = V_w P/V_w + \pi V_w/V_w + mgh/V_w$$

$$\Psi = \Psi_p + \Psi_s + \Psi_g$$

$$\Psi = P - \pi + \rho gh$$

$$\frac{\text{J mol}^{-1}}{\text{m}^3 \text{ mol}^{-1}} = \frac{\text{N m}}{\text{m}^3} = \frac{\text{N}}{\text{m}^2} = \text{Pa (Pascal, unità di misura della pressione)}$$

1 MPa = 10 bar
1 bar = 0.1 MPa
1 bar = 0.9869 atm

Per soluzioni diluite:
 $\pi = - RTc_s$ (sempre ≤ 0)

Potenziale dell'acqua o potenziale idrico (Ψ_w)

Potenziale chimico dell'acqua diviso il volume parziale molare dell'acqua

Il potenziale dell'acqua è l'energia per unità di volume necessaria per trasportare l'acqua a T costante da un punto del sistema al punto di riferimento

E' una misura dell'energia libera dell'acqua rispetto all'energia libera dell'acqua pura

A cosa serve la misura di Ψ_w ?

Valutare lo **stato idrico** della pianta

Definire la **direzione del flusso di acqua** attraverso le membrane cellulari, i tessuti e gli organi della pianta

$$\Psi_w = \Psi_p + \Psi_s + \Psi_g$$

Ψ_w dipende dalla **pressione**, dalla **concentrazione**, e dalla **gravità**

Ψ_p Potenziale di pressione (P)

PRESSIONE IDROSTATICA

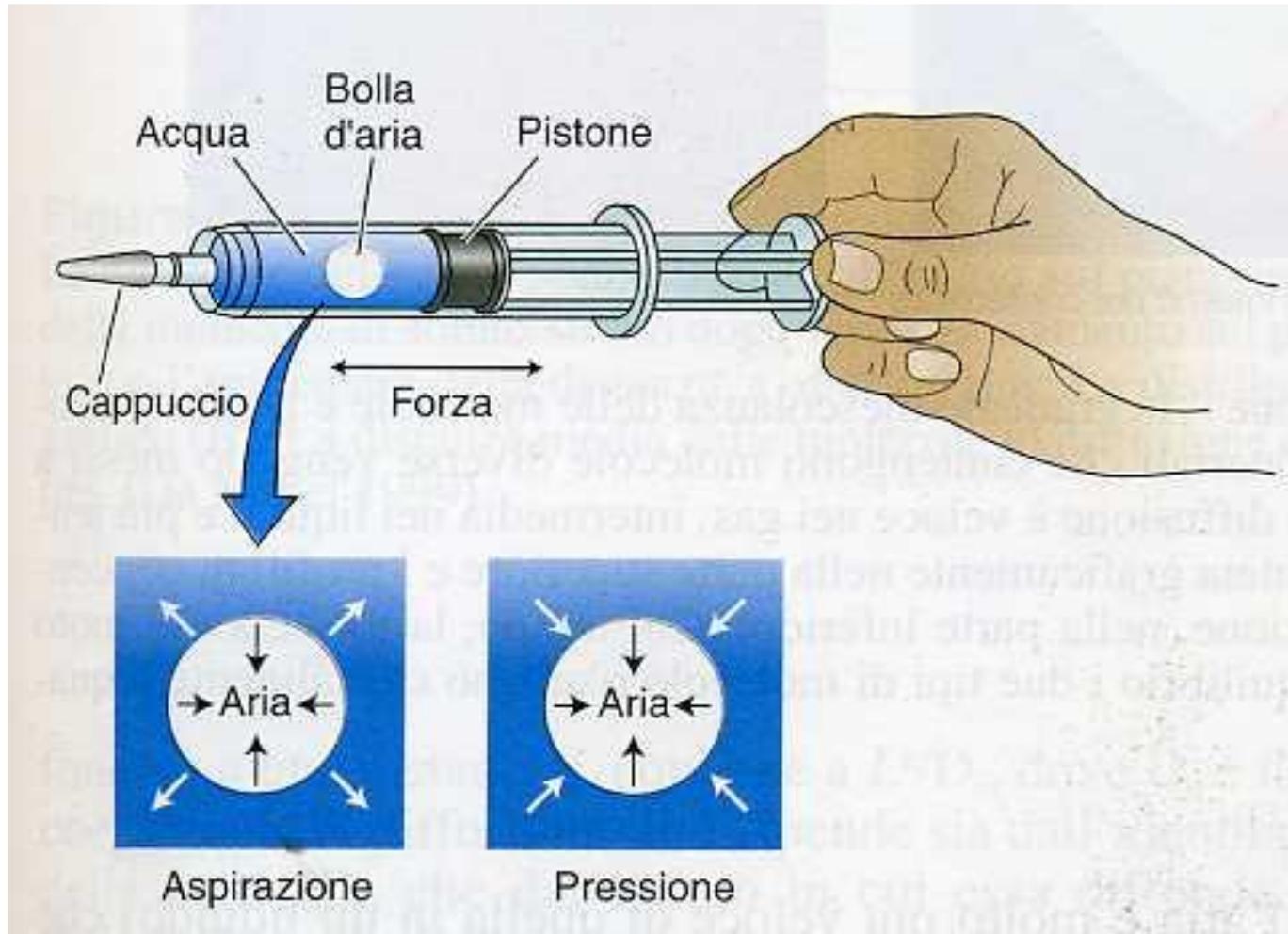
$$P = P_{\text{assoluta}} - P_{\text{atmosferica}}$$

Ψ_p può essere positivo, uguale a zero o negativo

Pressione idrostatica **positiva** = **pressione di turgore**
(all'interno delle cellule, mediamente da 0 a circa 2.0 MPa)

Pressione idrostatica **negativa** = **tensione**
(nello xilema da 0 a -10 MPa, nel suolo da 0 a -20 MPa)

Pressioni idrostatiche positive e negative



Il potenziale dell'acqua (senza soluti) alla pressione atmosferica è uguale a 0

$$P = P_{\text{assoluta}} - P_{\text{atmosferica}}$$

Nello stato standard:

$$P_{\text{assoluta}} = P_{\text{atmosferica}} = 0.1 \text{ MPa}$$



Quindi

$$P = 0 ; \Psi = 0 \text{ MPa}$$

Nel vuoto:

$$P_{\text{assoluta}} = 0$$



Quindi

$$P = -0.1 \text{ MPa}; \Psi = -0.1 \text{ MPa}$$

Ψ_s

Potenziale di soluto o Potenziale osmotico (π)

Rappresenta l'effetto dei soluti disciolti sul potenziale dell'acqua

In una **soluzione** l'attività dell'acqua è sempre < 1

Ψ_s è quindi sempre < 0

In base all'equazione di van't Hoff

$$\pi = -RTC_s$$

R = costante dei gas ($8.32 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)

T = temperatura assoluta

C_s = concentrazione di soluti espressa come osmolalità (moli di soluti totali disciolti in 1 L di acqua)

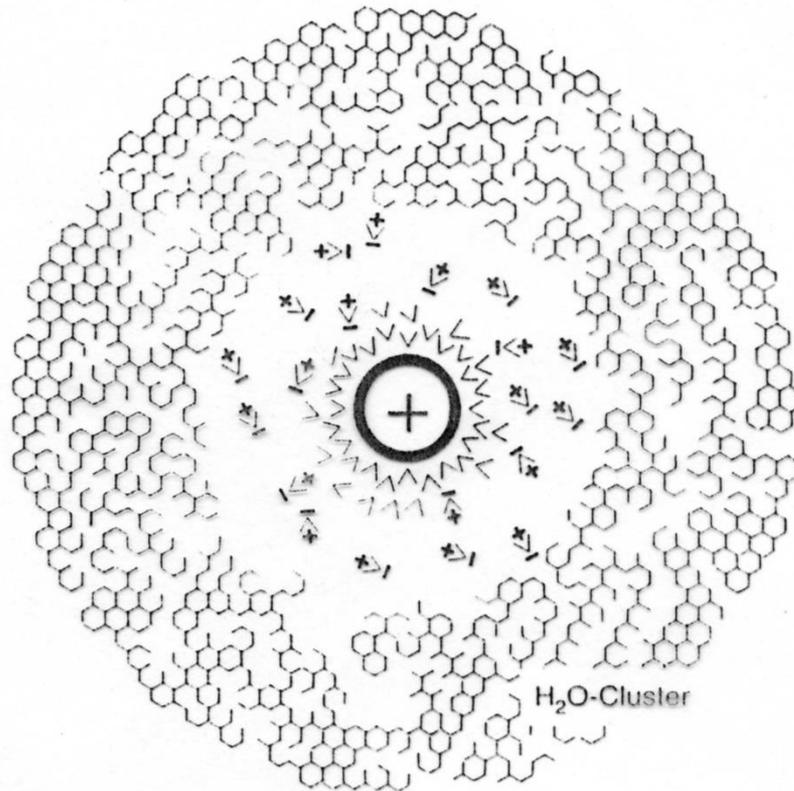
Nota: per soluzioni diluite, π dipende solo dal numero di particelle di soluto per unità di volume e NON dalla natura del soluto!

I soluti **RIDUCONO IL POTENZIALE DELL'ACQUA** poichè diminuiscono l'energia libera dell'acqua, cioè la sua capacità di compiere un lavoro

Miscelare soluti e acqua aumenta l'entropia del sistema!

Diminuzione dell'energia libera rispetto a quella dell'acqua nello stato standard (acqua pura)

Potenziale osmotico:
interazione acqua-soluti



Potenziale di matrice:
interazione acqua-superfici idrofile

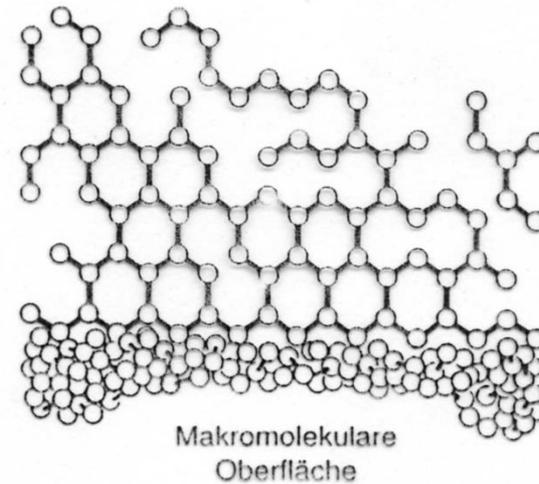


TABELLA 3.2**Valori di RT e del potenziale osmotico di soluzioni a varie temperature**

Temperatura (°C)	RT^* (L MPa mol ⁻¹)	Potenziale osmotico (MPa) di soluzioni con concentrazione di soluto in mol l ⁻¹ d'acqua			Potenziale osmotico dell'acqua di mare (MPa)
		0,01	0,10	1,00	
0	2,271	-0,0227	-0,227	-2,27	-2,6
20	2,436	-0,0244	-0,244	-2,44	-2,8
25	2,478	-0,0248	-0,248	-2,48	-2,8
30	2,519	-0,0252	-0,252	-2,52	-2,9

* $R = 0.0083143 \text{ L MPa mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

A 20 °C

Soluzione 1 M di saccarosio → $\pi = -2.44 \text{ MPa}$

Soluzione 1 M di NaCl → $\pi = -4.88 \text{ MPa}$

Soluzione 0.5 M di NaCl → $\pi = -2.44 \text{ MPa}$

Ψ_g

Rappresenta l'effetto della gravità su Ψ_w

La componente del potenziale dell'acqua funzione della gravità dipende dalla densità dell'acqua (ρ_w), dall'accelerazione di gravità (g) e dall'altezza (h) dell'acqua rispetto allo stato di riferimento

$$\Psi_g = \rho_w g h$$

$$\rho_w g = 0.01 \text{ MPa m}^{-1}$$

per piccole altezze (e tanto più a livello cellulare) è trascurabile

Nelle piante l'acqua si muove passivamente da punti a energia libera maggiore (= maggiore potenziale dell'acqua) a punti a energia libera minore (= minore potenziale dell'acqua).

$$\Psi_{\text{iniziale}} > \Psi_{\text{finale}}$$

Non ci sono 'pompe' metaboliche che spostano l'acqua da una parte all'altra della pianta, e il potenziale dell'acqua delle singole cellule tende sempre ad equilibrarsi con il potenziale dell'acqua del mezzo che le circonda.