

Cap.2 TERMODINAMICA

☞ **Quali sono le reazioni o i processi termodinamicamente favoriti: quelli che richiedono energia o quelli che rilasciano energia?**

Sono favoriti (e quindi avvengono SPONTANEAMENTE) le reazioni o i processi che rilasciano energia.

☞ **Una reazione spontanea è necessariamente una reazione veloce?**

No, una reazione può avvenire spontaneamente (rilasciare energia), ma richiedere molto tempo

☞ **In quale dei seguenti processi aumenta l'entropia? Perché?**

a) Una bottiglia di ammoniaca è aperta, l'odore si spande nella stanza.

b) NaCl sciolto in acqua

c) Una proteina è completamente idrolizzata nei suoi amminoacidi costitutivi.

In tutti tre i casi vi è un aumento di entropia: lo stato finale delle molecole (ammoniaca e amminoacidi) o degli ioni (Na^+ e Cl^-) è caratterizzato da una maggior casualità nella disposizione rispetto allo stato iniziale.

☞ **Perché l'entropia di un sistema è dipendente dalla temperatura?**

Perché all'aumentare della temperatura si ha un aumento della cinetica (movimento) delle molecole, in conseguenza del quale aumenta il numero di disposizioni casuali.

☞ Una reazione a 23°C ha un $\Delta G = 1$ kcal/mole. Perché è possibile che questa reazione diventi spontanea a 37°C?

Reazione spontanea: $\Delta G < 0$

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

Ammettendo un ΔS positivo, un aumento della temperatura comporterà un aumento del fattore $T\Delta S$. La sottrazione di un valore più grande a ΔH potrà rendere $\Delta G < 0$

☞ L'urea si dissolve molto velocemente in acqua, ma la soluzione diventa molto fredda. E' possibile che la reazione assorba energia e quindi non sia spontanea?

No, la minore entalpia (calore di reazione = $\Delta H < 0$) è controbilanciata da un robusto aumento di entropia ($\Delta S > 0$), dovuto alla maggior dispersione casuale delle molecole in acqua. $\Delta G < 0$, la reazione cede energia (è spontanea)

☞ La reazione di idrolisi dell'ATP può essere riassunta come segue:



E' accompagnata da un aumento o da una diminuzione di entropia?

Il numero di disposizioni casuali che possono assumere due molecole è sempre maggiore del numero di disposizioni che può assumere una singola molecola. Pertanto la reazione sarà accompagnata da un aumento di entropia

Cap. 2 Elementi di termodinamica

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

Esercizio

Per la reazione $C \rightarrow D$ a 298K $\Delta H = 7\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ e $\Delta S = 20\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$

Al di sopra di quale temperatura (espressa in °C) la reazione diverrà spontanea?

Innanzitutto vediamo a quale temperatura la reazione andrà all'equilibrio ($\Delta G = 0$)

$$0 = 7000\text{J}\cdot\text{mol}^{-1} - X\text{K}(20\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})$$

$$7000/20 = 350\text{K}$$

$$350 - 273 = 77^\circ\text{C}$$

Quindi la reazione dovrebbe diventare spontanea a temperature $>77^\circ\text{C}$

$$\Delta G = 7000\text{J}\cdot\text{mol}^{-1} - 351\text{K}(20\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})$$

$$= 7000 - 7020 = -20\text{J}\cdot\text{mol}^{-1} = -0.02\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \text{ a } 78^\circ\text{C}$$

Per una data reazione ΔH e ΔS NON VARIANO al variare della temperatura

☛ Quindi se conosciamo il ΔG a una certa temperatura possiamo calcolare se la reazione sarà spontanea o meno ad un'altra temperatura

Cap. 2 TAMPONI BIOLOGICI

☞ Un trattamento frequentemente utilizzato per il singhiozzo è trattenere il respiro. La condizione risultante di ipoventilazione, causa un aumento dell'anidride carbonica nei polmoni. Quali saranno gli effetti sul sangue?

Un'aumento di anidride carbonica nei polmoni sposterà a sinistra l'equilibrio
 $CO_2 + H_2O \Leftrightarrow H_2CO_3 \Leftrightarrow HCO_3^- + H^+$
facendo quindi diminuire il pH del sangue (aumentandone la $[H^+]$)

☞ Un intenso sforzo muscolare produce alti livelli di acido lattico che, dissociandosi, abbassa il pH del sangue. Qual è il modo più efficace ed immediato per prevenire un'eccessiva produzione di ioni H^+ ?

Una respirazione molto intensa che, rimuovendo la CO_2 dai polmoni, sposta l'equilibrio
 $CO_2 + H_2O \Leftrightarrow H_2CO_3 \Leftrightarrow HCO_3^- + H^+$
verso sinistra, determinando quindi una diminuzione di ioni H^+ nel sangue

Cap. 3 AMINOACIDI e PEPTIDI

☞ Quale aminoacido non contiene un atomo di carbonio chirale?

Glicina

☞ Citate almeno un aminoacido in cui il gruppo R contiene:

un gruppo ossidrilico

Ser, Thr, Tyr

un gruppo ammidico

Gln, Asn

un anello aromatico

Tyr, Phe, Trp

un atomo di zolfo

Met, Cys

un gruppo amminico

Lys, Arg

un gruppo acido

Glu, Asp

una catena laterale ramificata

Leu, Val

☞ Identificate gli aminoacidi non polari e gli aminoacidi acidi nel seguente peptide:

Glu- Thr-Val-Asp-Ile-Ser-Ala

Non polari: Val, Ile, Ala

Acidi:Glu, Asp

☞ **Identificate gli amminoacidi polari, gli amminoacidi aromatici e quelli che contengono zolfo, in un peptide con questa sequenza di amminoacidi:**

Val-Met-Ser-Ile-Phe-Arg-Cys- Tyr-Leu

Polari: Ser, Arg, Cys, Tyr

Aromatici: Phe, Tyr

Zolfo: Met, Cys

☞ **Il pKa del gruppo imidazolico della catena laterale dell'istidina è 6. Qual è il rapporto tra catene laterali cariche e neutre a pH 7**

$$pH = pka + \log \text{carica/neutra}$$

$$7=6 + \log \text{carica/neutra}$$

$$1= \log \text{carica/neutra}$$

$$\text{Carica/Neutra} = 10$$

☞ Considerate i seguenti peptidi:

(A)=Phe-Glu-Ser-Met e (B)=Val-Trp-Cys-Leu.

Questi peptidi hanno cariche nette differenti a pH 1? E a pH 7? Indicate le cariche a entrambi i valori di pH.

Entrambi i peptidi hanno carica netta -1 a pH1.

A pH7 (B) non ha carica netta, mentre (A) ha carica -1.

☞ **Mostrate le strutture di risonanza del gruppo peptidico.**

☞ Considerate i seguenti peptidi:

Ser-Glu-Gly-His-Ala e Gly-His-Ala-Glu-Ser

In cosa differiscono?

☞ **Scrivere le sequenze di tutti i tripeptidi possibili che contengano gli aminoacidi serina, leucina e fenilalanina (usare le abbreviazioni a tre lettere).**

Ser-Leu-Phe

Ser-Phe-Leu

Leu-Phe-Ser

Leu-Ser-Phe

Phe-Ser-Leu

Phe-Leu-Ser

☞ **Scrivere la forma ionizzata predominante dei seguenti amminoacidi a pH 7: acido glutammico, leucina, arginina.**

☞ **Disegnate le strutture dei seguenti amminoacidi, indicando le forme cariche che questi assumono a pH 4: istidina, asparagina e tirosina.**

☞ **Suggerite una ragione per cui gli amminoacidi sono in genere più solubili a pH estremi di quanto lo siano a pH neutro. (Notate che ciò non significa che siano insolubili a pH neutro).**

☞ **Scrivete le equazioni che mostrano le reazioni di dissociazione ionica dei seguenti aminoacidi: acido aspartico, valina, istidina, serina, lisina.**