

Argomenti della lezione

L' acqua: proprietà chimiche e fisiche.

Soluzioni elettrolitiche: elettroliti forti e deboli.

Acidi e basi.

Sistemi tampone.

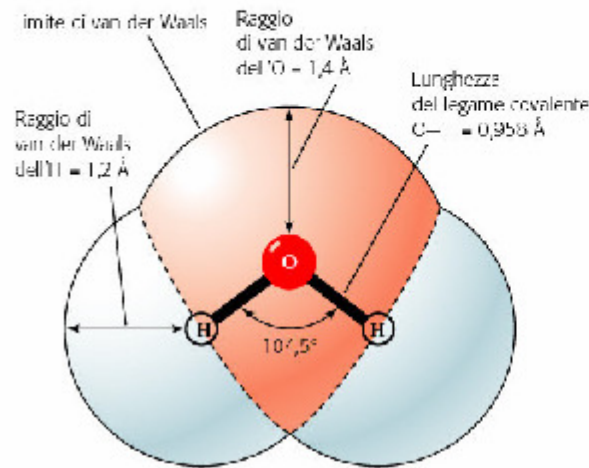
Chimica della vita

- 1) La struttura e la funzione di tutte le molecole biologiche dipendono dalle proprietà chimico-fisiche dell'acqua
- 2) La maggior parte delle reazioni chimiche avvengono nell'H₂O.
- 3) L'acqua partecipa attivamente a molte reazioni chimiche (H⁺ e OH⁻)

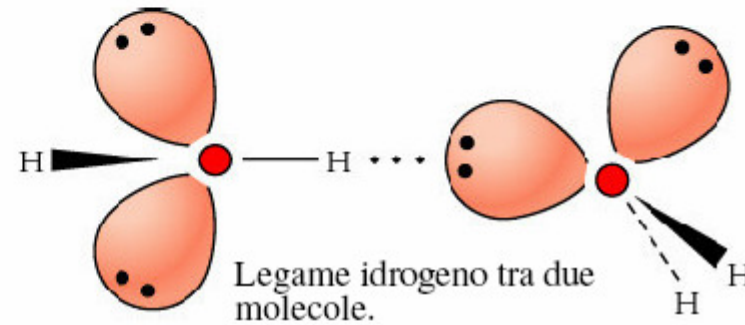
Che cosa rende l'acqua una molecola polare?

- Gli elettroni tra O e H non sono condivisi in modo equo.
- O è più elettronegativo dell' H

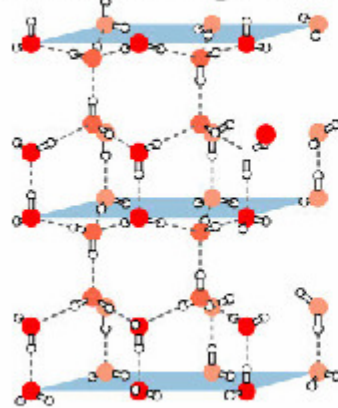
Struttura della molecola H₂O



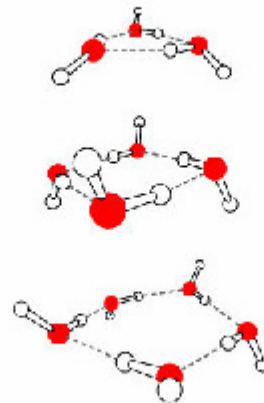
L'acqua è una molecola polare in cui l'atomo di Ossigeno presenta una coppia di elettroni non condivisi che gli conferiscono una carica parzialmente negativa (δ^-); mentre i due atomi di H hanno una carica parzialmente positiva (δ^+).



Struttura del ghiaccio

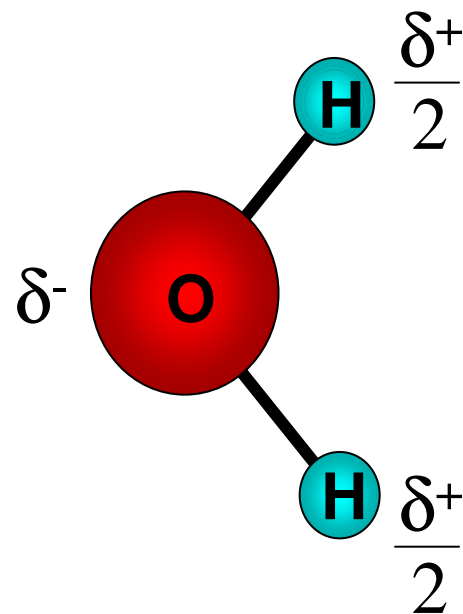
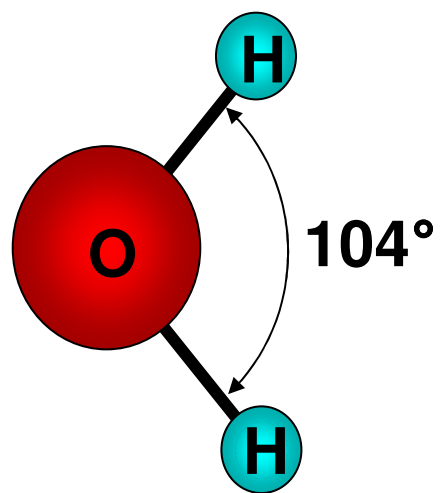


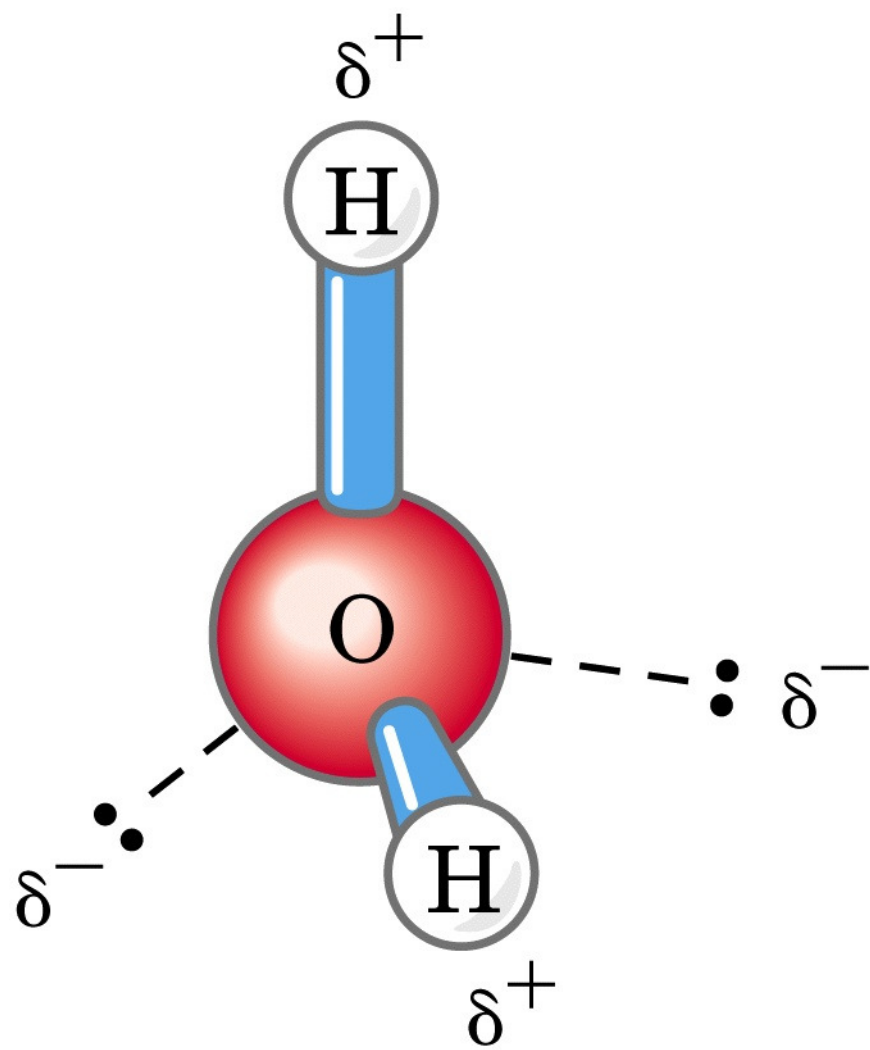
Strutture della H₂O



Le molecole di H₂O allo stato liquido si orientano ogni 10^{-17} sec per cui è difficile predire quale struttura acquisiscono le molecole. La figura qui di lato mostra tre possibili strutture dell'acqua, allo stato liquido, possibili; anche se puramente teoriche.

5





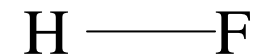
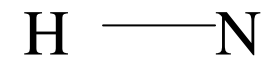
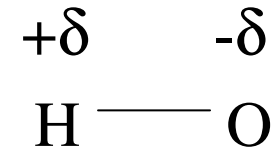
(a)

Caratteristiche della molecola di acqua

- Ossigeno è più elettronegativo dell'idrogeno, per cui gli elettroni in compartecipazione stanno più dalla parte dell'ossigeno che dell'idrogeno.
- La conseguenza è che sull'ossigeno c'è una carica parzialmente negativa, mentre sugli idrogeni una carica parzialmente positiva.
- L'attrazione tra l'atomo di ossigeno di una molecola di acqua e l'atomo di idrogeno di un'altra molecola di acqua adiacente genera una interazione elettrostatica detta **legame idrogeno**

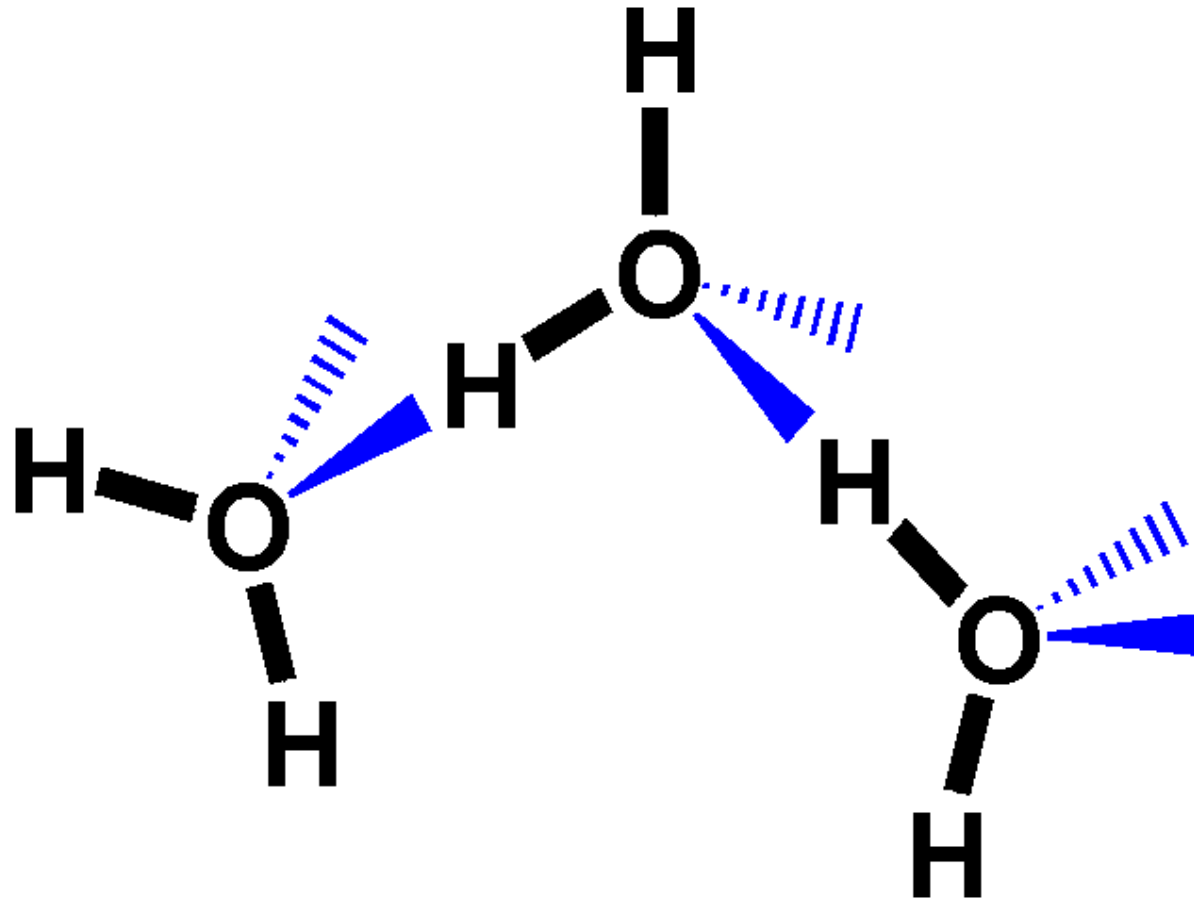
Legame a idrogeno

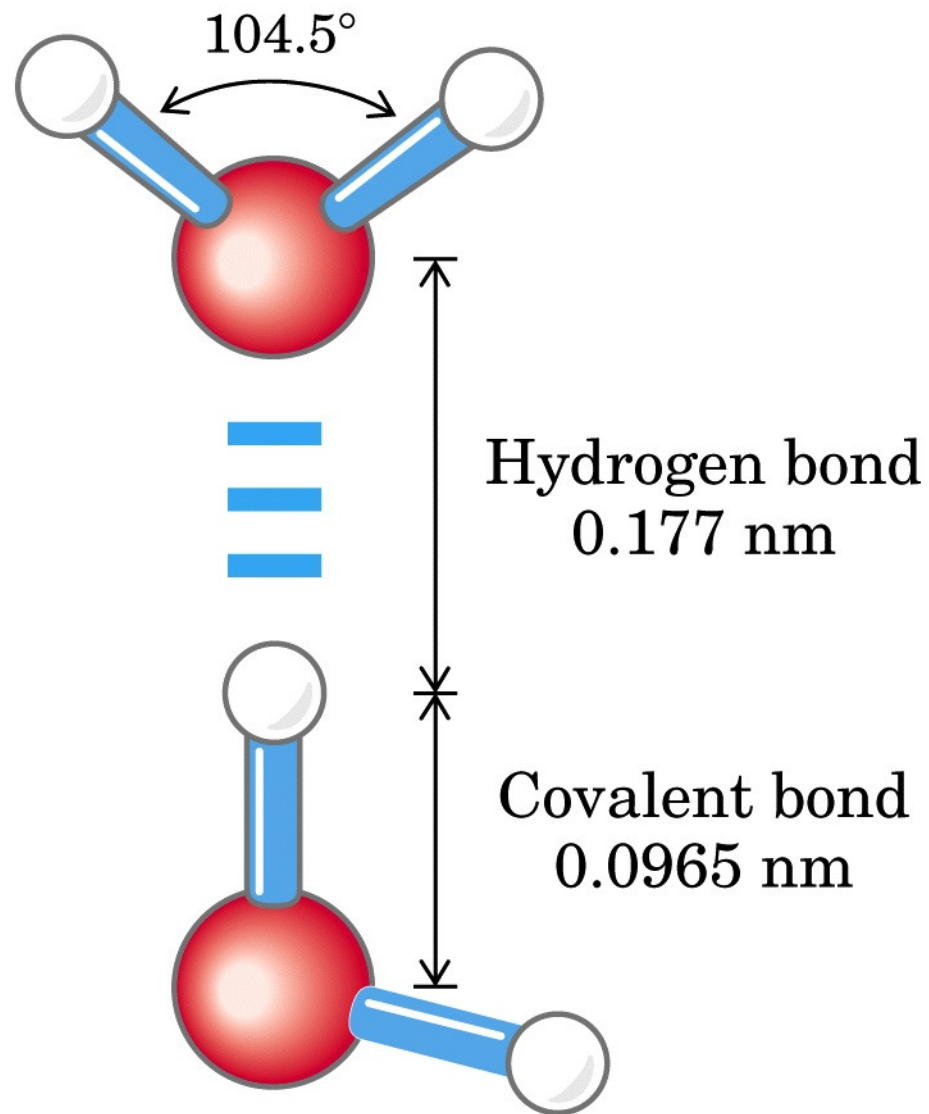
Quando l'atomo di idrogeno è unito a un atomo molto elettronegativo, può unirsi con un legame dipolo-dipolo, detto legame a idrogeno (indicato con il tratteggio), all'atomo elettronegativo di una molecola vicina .
I legami a idrogeno, che tengono unite le molecole, sono forze attrattive di discreta intensità e sono quindi abbastanza stabili.



Il legame ad idrogeno è la più forte tra le interazioni deboli.

La struttura dell'acqua ed il legame ad Idrogeno

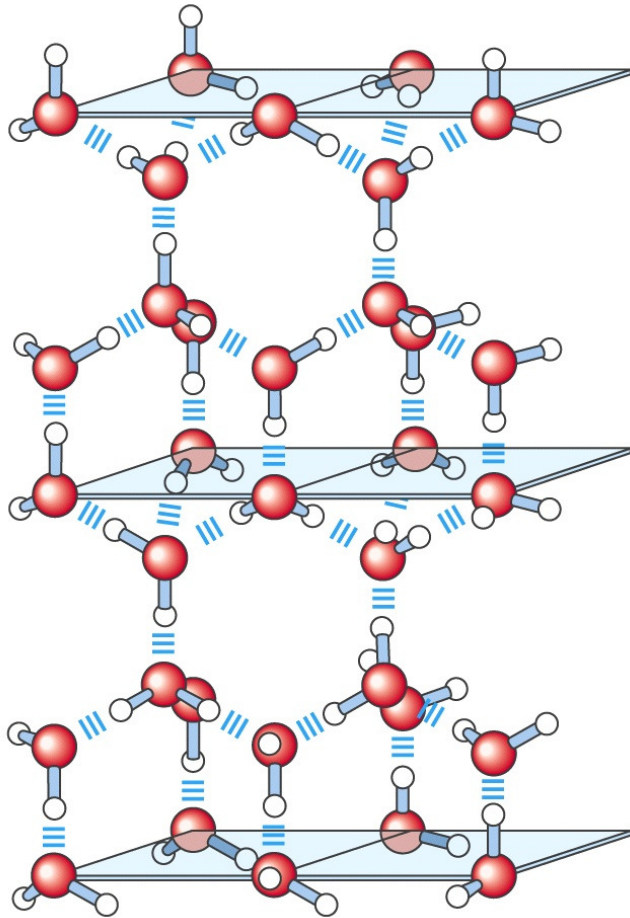




(c)

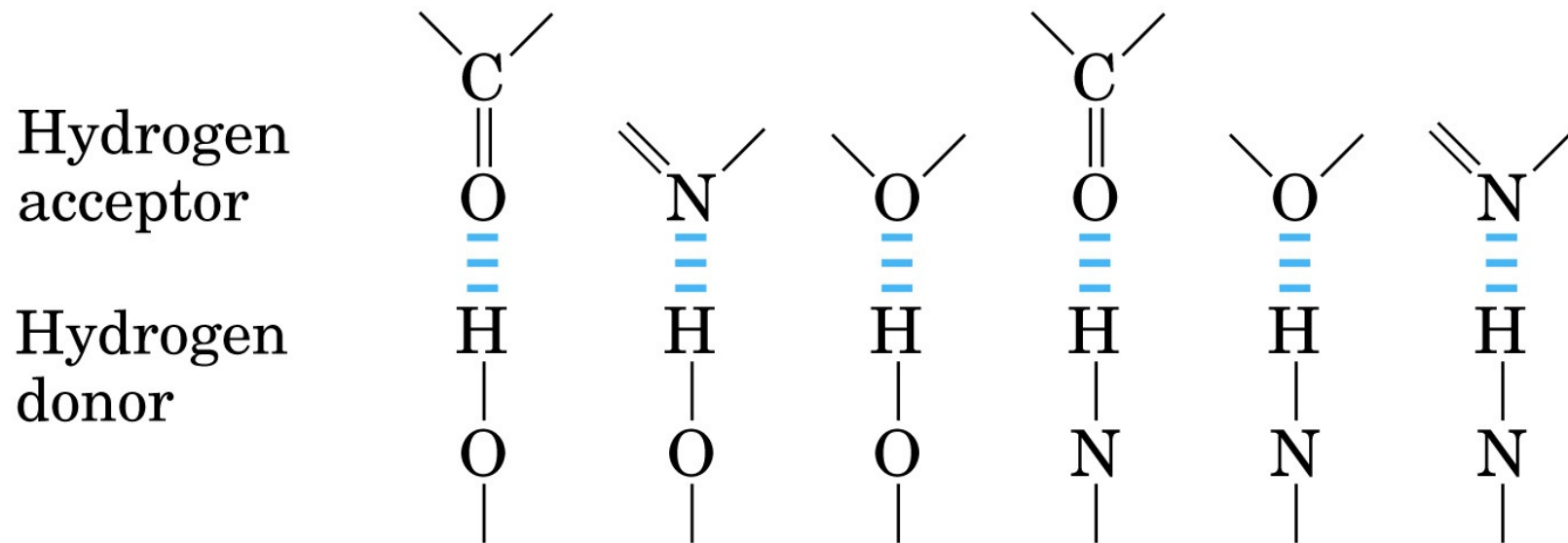
Caratteristiche del legame idrogeno

- La cooperatività, che assicura una architettura ordinata alle molecole.

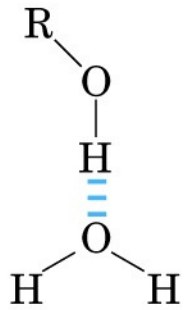


- Il ghiaccio è formato da una struttura cristallina in cui ciascun atomo di ossigeno è legato con due H covalentemente e con due H mediante legami idrogeno.
- Questi due ultimi idrogeni a loro volta sono legati covalentemente ad un altro atomo di ossigeno

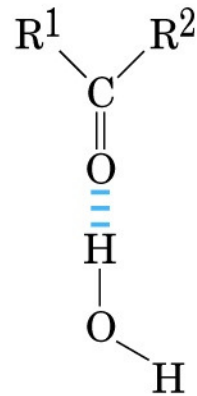
COMUNI LEGAMI IDROGENO NEI SISTEMI BIOLOGICI: AZOTO E OSSIGENO ACCETTORI DI H



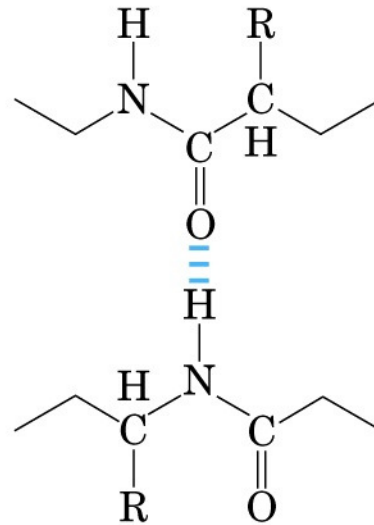
Between the hydroxyl group of an alcohol and water



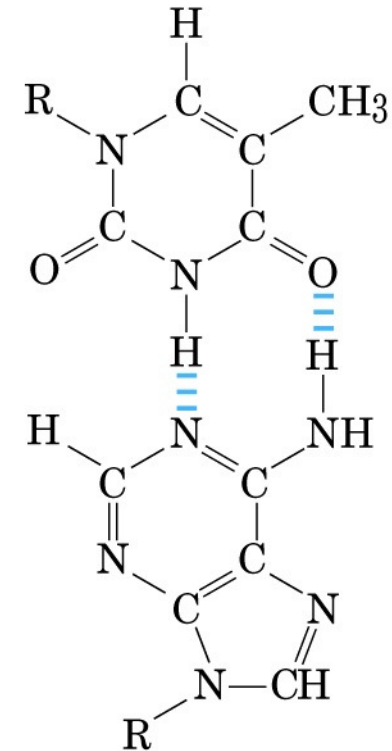
Between the carbonyl group of a ketone and water



Between peptide groups in polypeptides



Between complementary bases of DNA



Thymine

Adenine

Solubilità dell'H₂O

- -Sostanze idrofiliche
- -Sostanze idrofobiche

composti ionici

- formati da legami ionici
- In soluzione si dissociano negli ioni costituenti
- Formano soluzioni elettrolitiche

composti molecolari:

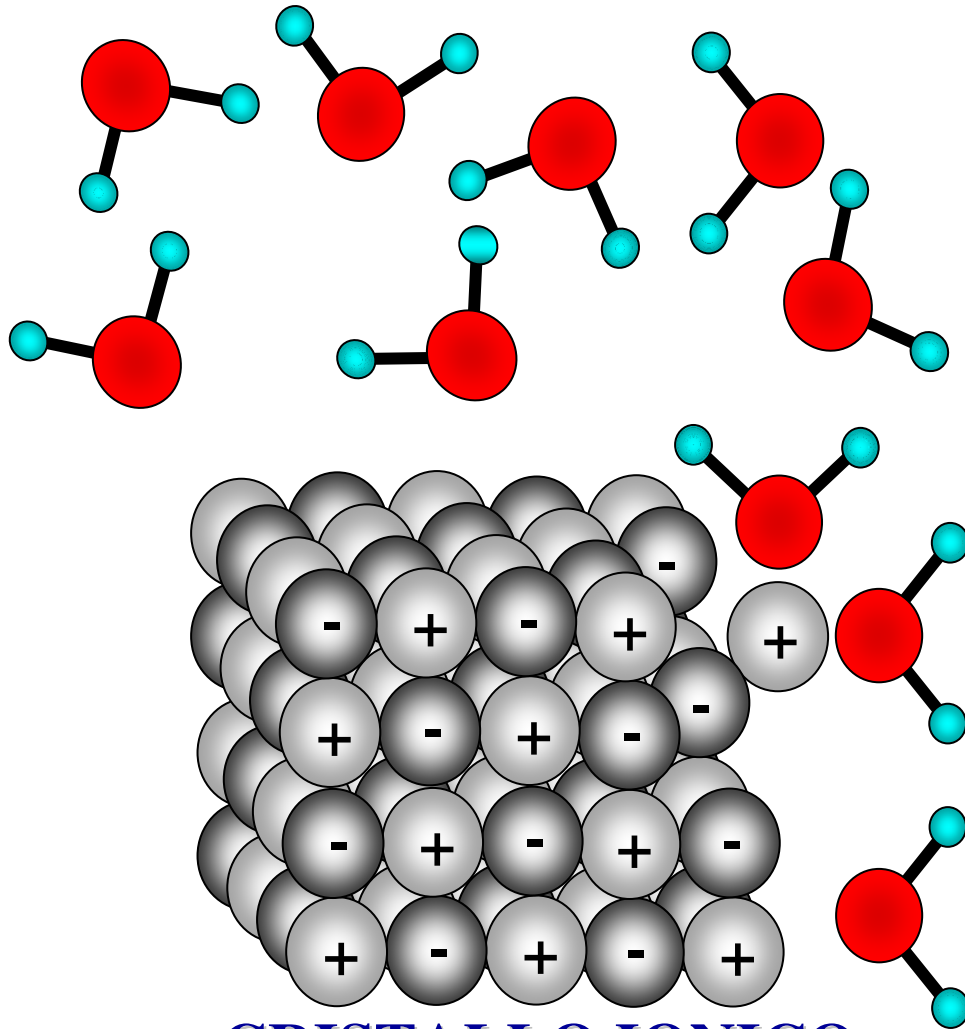
- formati da legami covalenti
- In soluzione si sciolgono a livello molecolare
- Formano soluzioni NON elettrolitiche

Interazioni dell'acqua con soluti polari

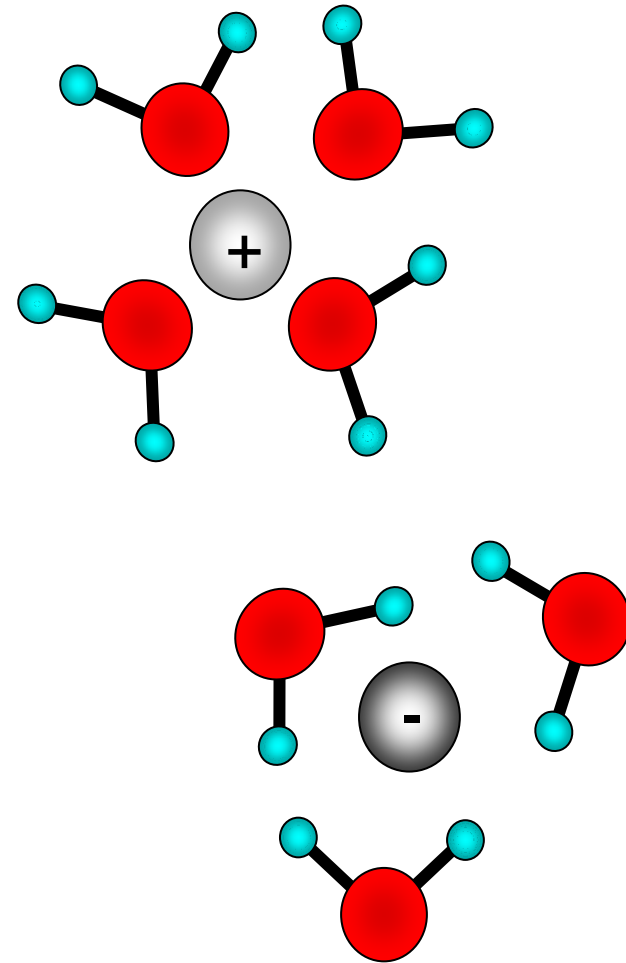
- L'acqua è capace di solvatare completamente le molecole polari , disperdendole omogeneamente nel sistema a legami idrogeno. Tra la molecola polare e l'acqua si stabiliscono interazioni elettrostatiche tra gli estremi di ogni molecola provvisti di carica opposta. (esempio: Metanolo (CH_3OH)/ H_2O).
- I Sali in acqua si dissociano in ioni, che vengono completamente idratati (Esempio: NaCl / H_2O).



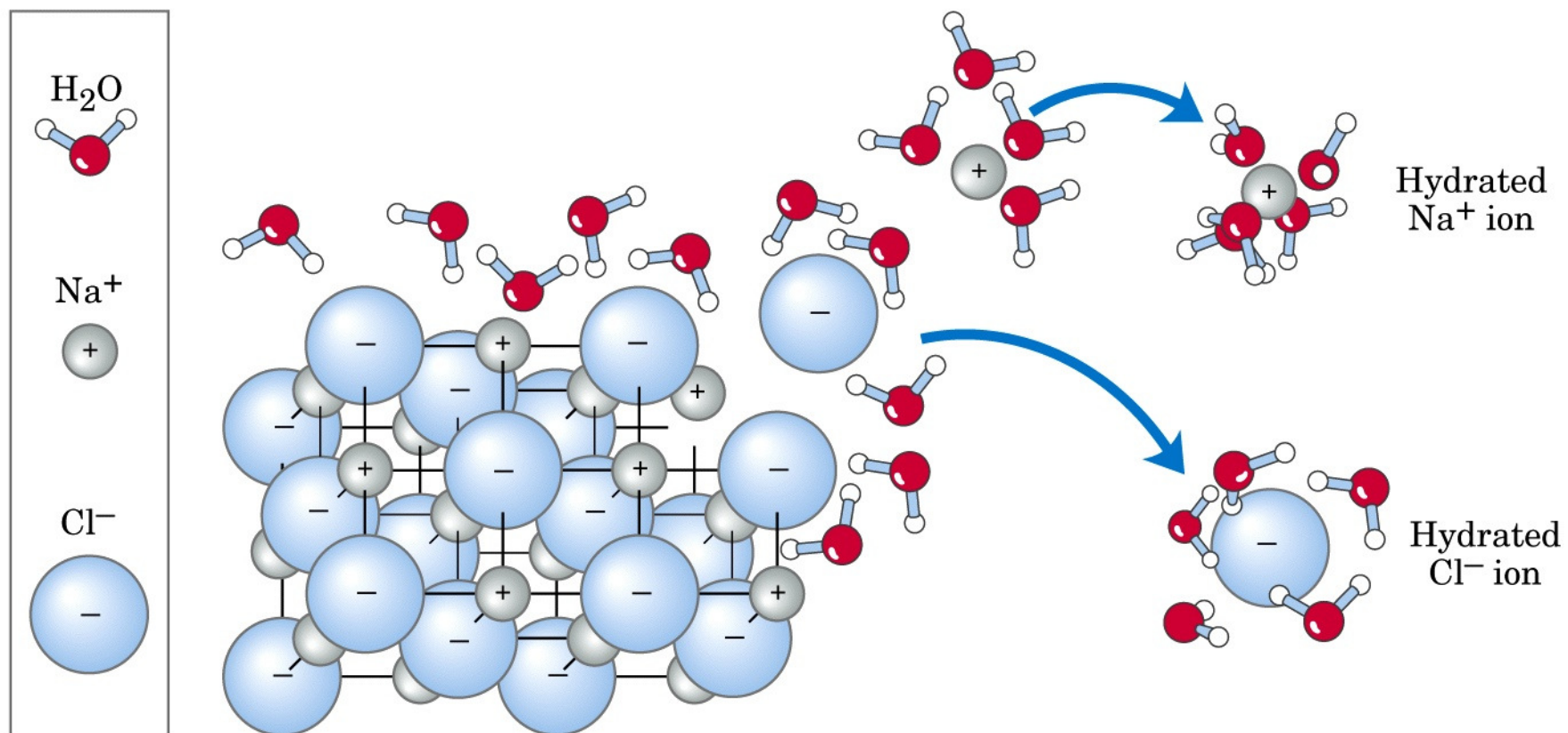
Dissociazione di composti ionici



CRISTALLO IONICO



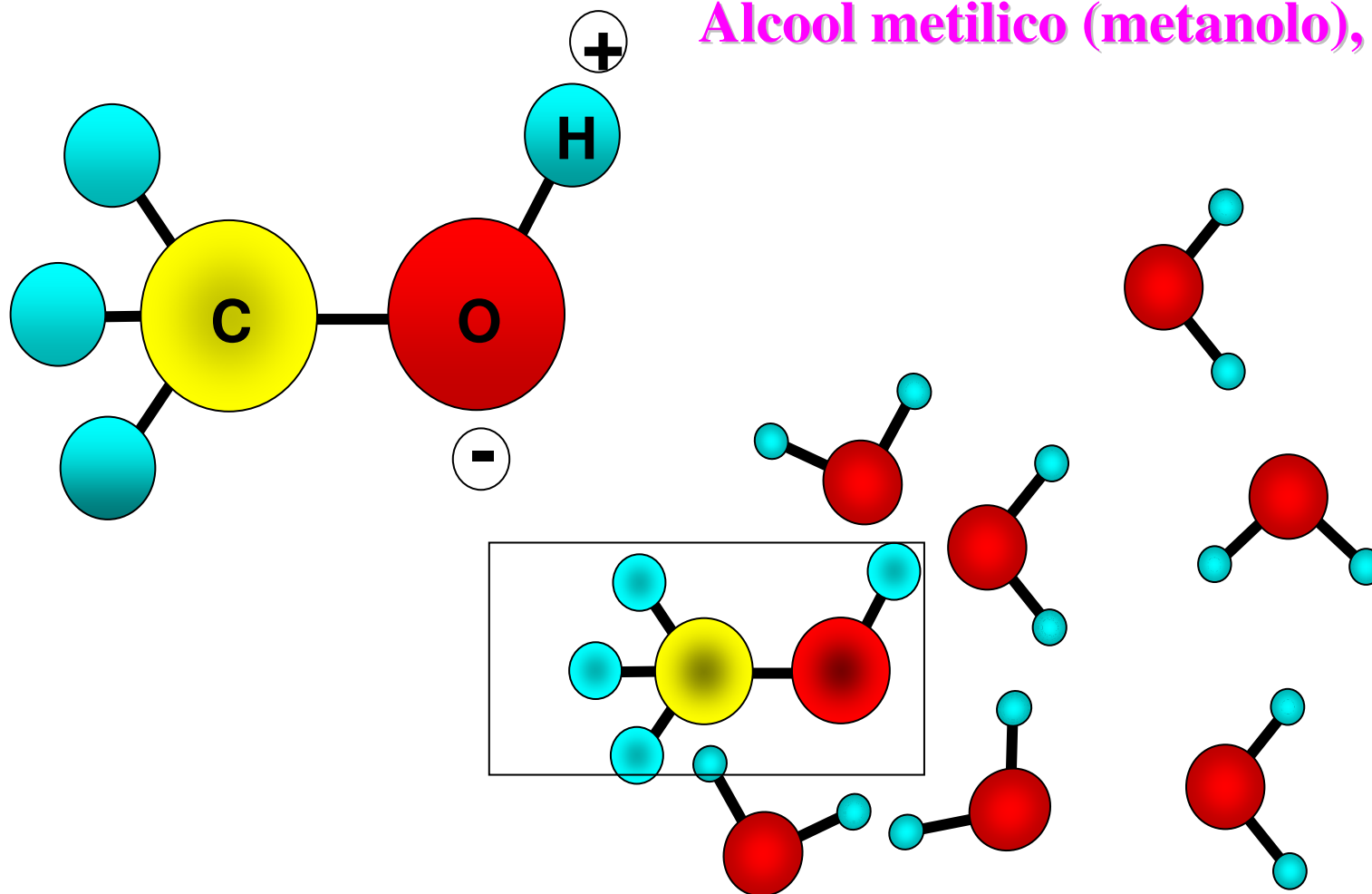
IONI SOLVATATI (IDRATI)



solubilizzazione composti molecolari

$\text{CH}_3\text{OH}(l) \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}(aq)$

Alcool metilico (metanolo), CH_3OH

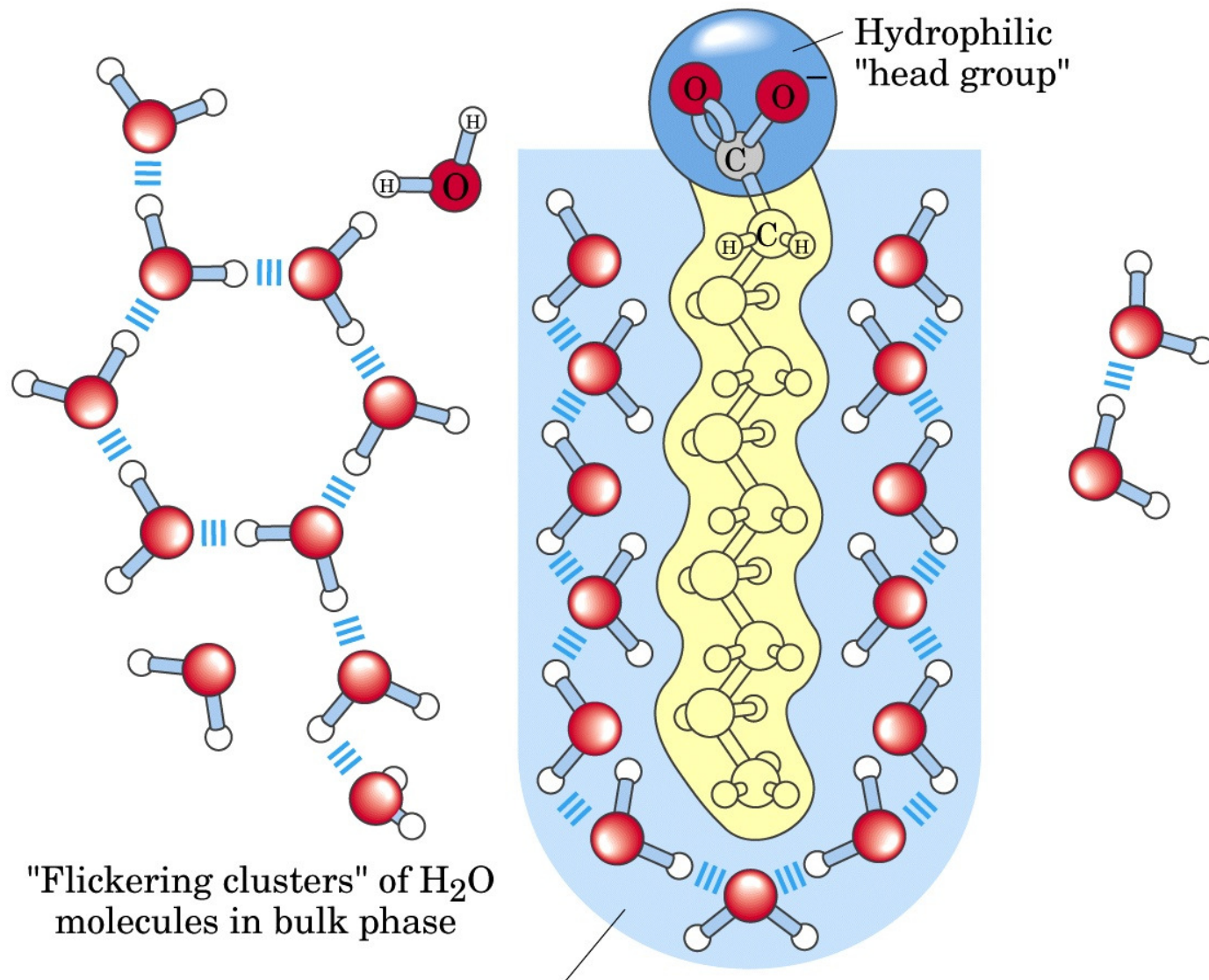


Interazioni dell'acqua con soluti apolari

- I composti apolari non hanno alcuna possibilità di inserzione nel sistema di legami idrogeno.
- La miscela di H₂O con un composto apolare (benzene, cloroformio), può arrivare al grado di massima dispersione di un sistema nell'altro per mezzo di agitazione meccanica e/o termica (emulsione) .
- Quando, però si lascerà raggiungere la massima stabilità, l'emulsione si separerà in due fasi in cui le molecole di acqua si aggregheranno dinuovo tra loro mediante legami a idrogeno.
- La fase apolare formerà una fase più leggera (benzene) o più pesante (Cloroformio)porterà alla formazione di due fasi

Interazioni dell'acqua con soluti anfilitici o anfipatici

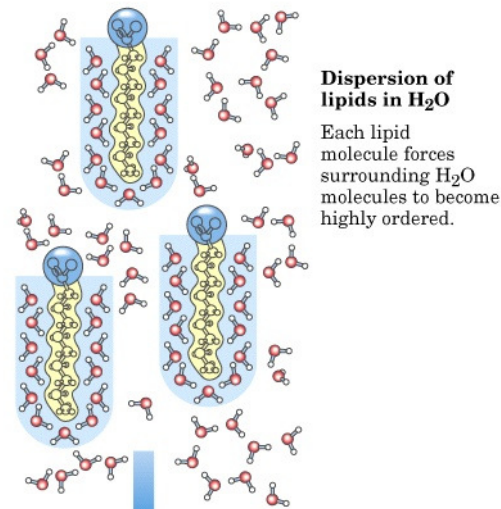
- Composti anfipatici sono costituiti da una parte idrofila ed una idrofobica nella loro struttura(acidi grassi, detersivi).
- La coda apolare della molecola tende a segregarsi dall'acqua , attraendo altre code apolari, mentre gli estremi polari, caratterizzati dai gruppi carbossilici si orientano verso l'esterno per interagire con il solvente.
- Formazione di micelle : gruppi apolari all'interno legati da interazioni idrofobiche, e quelli polari all'esterno che interagiscono con l'acqua.



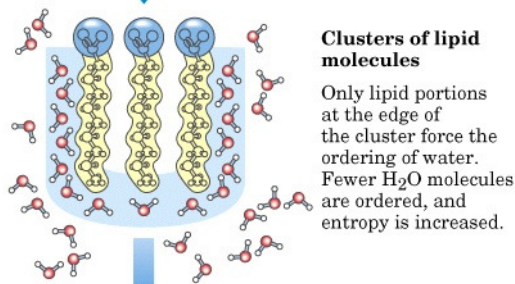
(a)

La lunga catena alchilica dell'acido grasso è idrofobica e viene circondata da molecole di acqua, altamente ordinate

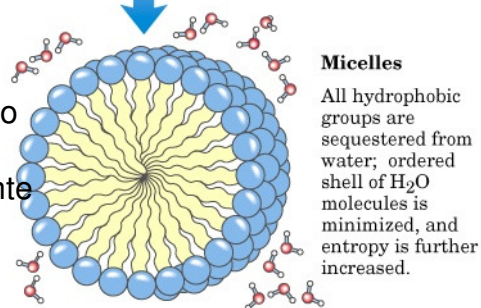
- Ogni lipide costringe le molecole di acqua circostanti a disporsi in maniera ordinata



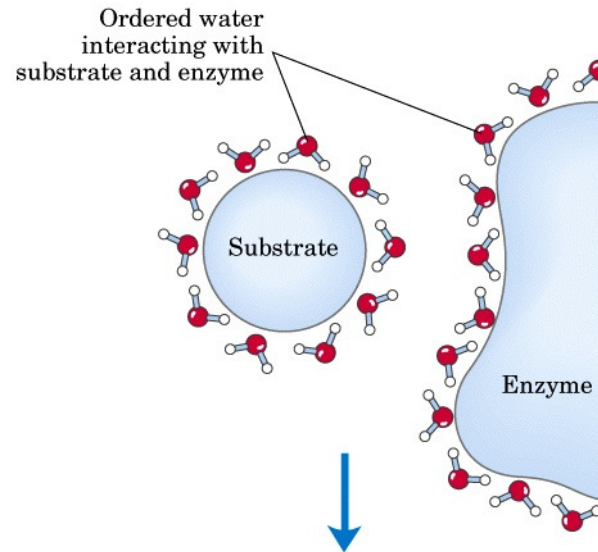
- Quando si raggruppano più molecole di acidi grassi, solo le porzioni lipidiche idrofobiche costringono l'acqua a disporsi in maniera ordinata. Quindi solo poche molecole di acqua sono ordinate e l'entropia aumenta



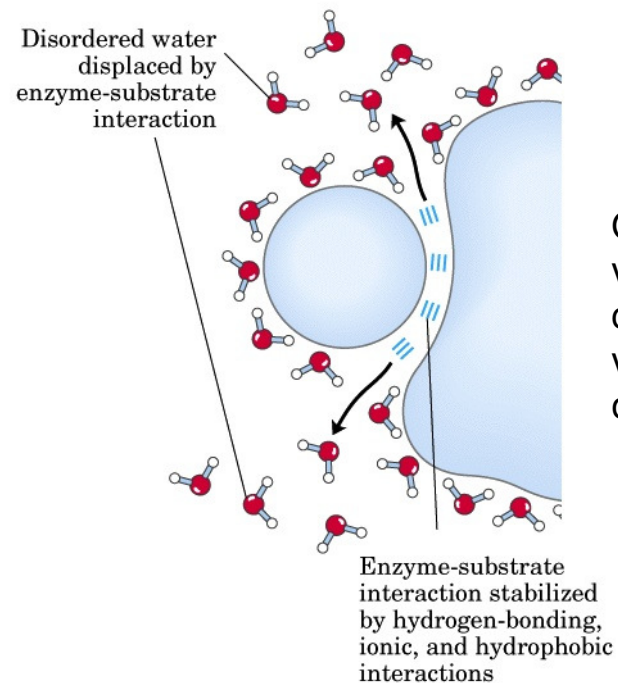
- Raggrupandosi in micelle, le molecole di acido grasso, tutti i gruppi idrofobici sono all'interno, non vi sono strati di molecole di acqua altamente ordinati, perciò l'entropia aumenta e le micelle risultano stabilizzate.



(b)



Quando l'enzima e il substrato sono separati, l'enzima e substrato costringono le molecole di acqua vicine a disporsi in modo ordinato



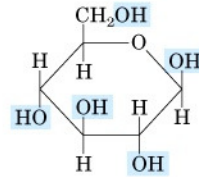
Quando l'enzima e il substrato sono vicini, l'enzima e substrato costringono le molecole di acqua vicine a disporsi in modo non ordinato

table 4-2

**Some Examples of Polar, Nonpolar, and Amphipathic Biomolecules
(Shown as Ionic Forms at pH 7)**

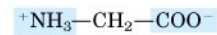
Polar

Glucose

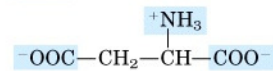


 Polar groups
 Nonpolar groups

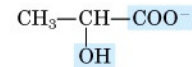
Glycine



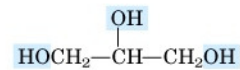
Aspartate



Lactate

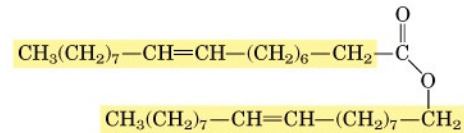


Glycerol



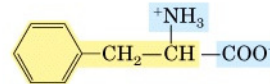
Nonpolar

Typical wax

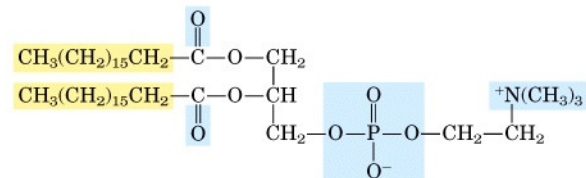


Amphipathic

Phenylalanine



Phosphatidylcholine



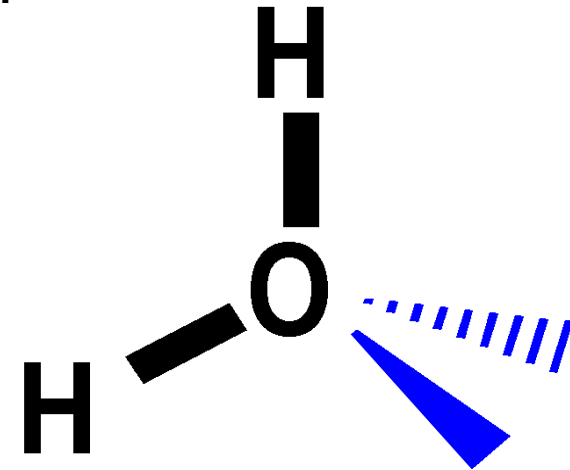
Le proprietà dell'acqua

La vita nelle forme in cui la conosciamo non potrebbe esistere senza acqua.

Tutte le cellule, sia di organismi acquatici che terrestri, contengono più del 70% di acqua.

La sua molecola ha proprietà inusuali quando le si mettono a confronto con quelle di molecole simili in struttura o dimensione come NH_3 , HF or H_2S .

- * Punto di ebollizione più alto
- * punto di fusione più alto
- * tensione superficiale più elevata
- più alto calore di vaporizzazione



Tutte queste proprietà indicano che le interazioni tra le singole molecole d'acqua devono essere insolitamente più forti.

table 4–1

Melting Point, Boiling Point, and Heat of Vaporization of Some Common Solvents

	Melting point (°C)	Boiling point (°C)	Heat of vaporization (J/g)*
Water	0	100	2,260
Methanol (CH ₃ OH)	−98	65	1,100
Ethanol (CH ₃ CH ₂ OH)	−117	78	854
Propanol (CH ₃ CH ₂ CH ₂ OH)	−127	97	687
Butanol (CH ₃ (CH ₂) ₂ CH ₂ OH)	−90	117	590
Acetone (CH ₃ COCH ₃)	−95	56	523
Hexane (CH ₃ (CH ₂) ₄ CH ₃)	−98	69	423
Benzene (C ₆ H ₆)	6	80	394
Butane (CH ₃ (CH ₂) ₂ CH ₃)	−135	−0.5	381
Chloroform (CHCl ₃)	−63	61	247

*The heat energy required to convert 1.0 g of a liquid at its boiling point, at atmospheric pressure, into its gaseous state at the same temperature. It is a direct measure of the energy required to overcome attractive forces between molecules in the liquid phase.

Interazioni ioniche (legami salini).

La forza di legame tra due gruppi con carica opposta dipende dall'identità degli ioni, dalla loro distanza e dalla costante dielettrica del mezzo.

Costante dielettrica D.

La costante dielettrica di un solvente è data dalla sua tendenza ad opporsi all'attrazione elettrostatica tra ioni positivi e negativi. Tale tendenza è forte quando il solvente è formato da molecole dipolari come H₂O. La costante dielettrica D è definita dalla relazione:

$$F = \frac{a_1 a_2}{D r^2}$$

dove F = forza attrattiva tra
gli ioni di carica opposta
a₁ a₂ = cariche degli ioni
r = distanza tra gli ioni
D = costante dielettrica

Costante dielettrica D di alcuni liquidi:

Acqua	80
Metanolo	33
Etanolo	24
Acetone	21.4
Benzene	2.3
Esano	1.9

Proprietà chimiche dell'acqua

- Ionizzazione dell' H_2O
- Reazioni Acido-Base
- Tamponi

Ionizzazione dell'acqua

Prodotto ionico dell'acqua

- $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$
- In realtà il protone libero non esiste in soluzione, ma è associato ad una molecola di H_2O **e si forma H_3O^+ (ione idronio)**
- $K_a = \text{costante di dissociazione} = [\text{H}^+][\text{OH}^-] / [\text{H}_2\text{O}]$
- $[\text{H}_2\text{O}] = 55,5\text{M}$ $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7}\text{M}$
- $K_a = [\text{H}^+][\text{OH}^-] / 55,5\text{M}$
- $K_w =$ prodotto ionico o costante di ionizzazione
- $K_w = k_a 55,5\text{M} = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14} \text{ M}$ (valida per ogni soluzione acquosa sia acida che basica che neutra)
- Necessità di definire un'unità di misura più idonea di questa esponenziale per esprimere le $[\text{H}^+]$ e di $[\text{OH}^-]$
- $K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14} \text{ M}$

- $[H^+] = [OH^-] = 10^{-7} \text{ M}$
- $[H^+] \text{ maggiore } 10^{-7} \text{ M}$ ($[OH^-] \text{ minore } 10^{-7} \text{ M}$)
sol. Acida
- $[H^+] \text{ minore } 10^{-7} \text{ M}$ ($[OH^-] \text{ maggiore } 10^{-7} \text{ M}$)
sol. Basica
- $[H^+] = [OH^-] = 10^{-7} \text{ M}$ **sol. neutra**

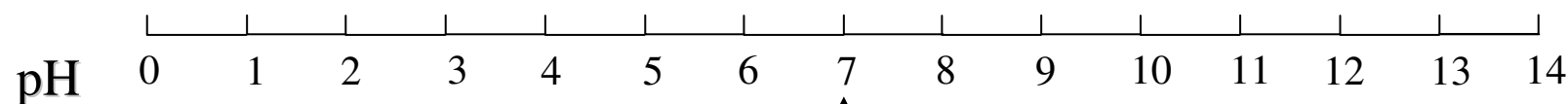
pH

$$\text{pH} = -\log_{10}[\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$\text{pOH} = -\log_{10}[\text{OH}^-]$$

$$\text{pH} < 7$$

$$\text{pH} > 7$$



soluzione acida

soluzione basica

$$\begin{aligned} \text{pH} &< 7 \\ \text{pOH} &> 7 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{pH} &> 7 \\ \text{pOH} &< 7 \end{aligned}$$

*soluzione
neutra*

$$\text{pH} = \text{pOH} = 7$$

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14$$

Il pH di una
soluzione e la
concentrazione di
Acidi e basi

Arrhenius

Acidi e Basi



Svante August Arrhenius
Wijk (Svezia), 1859 – Stoccolma, 1927

**Definizione di Arrhenius
(1887):** *acidi e basi sono
composti che in acqua danno
luogo a dissociazione
elettrolitica:*



Brønsted e Lowry

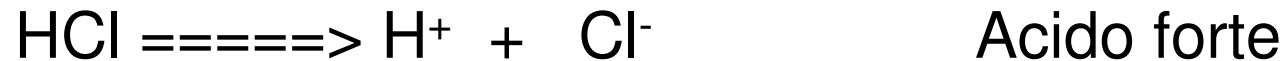
Definizione di Brønsted e Lowry (per acidi e basi in soluzioni acquose)

Acido = donatore di protoni

Base = accettore di protoni

FORZA DEGLI ACIDI

Misura della tendenza a liberare protoni

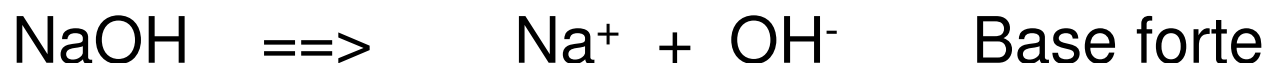
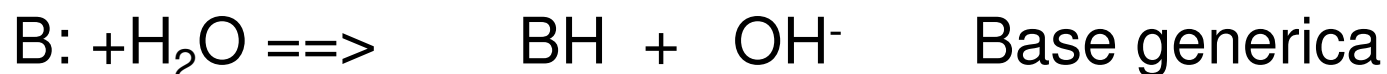


$$K_a = \frac{[\text{H}^+] \times [\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad \text{Costante di dissociazione acida}$$

FORZA DELLE BASI

Misura della tendenza a dissociare ossidrioni (B forte)

Misura della tendenza ad accettare protoni (B debole)



$$K_b = \frac{BH \times OH^-}{B:} \quad \text{Costante di dissociazione basica}$$

VALORI DELLE COSTANTI DI DISSOCIAZIONE ACIDA E BASICA

Acido forte : $K_a > 1$

Acido debole: $K_a < 1$

Base forte: $K_b > 1$

Base debole: $K_b < 1$

COPPIA ACIDO_BASE CONIUGATA

- $$\text{HCHO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{CHO}_2^-$$

Acido formico (debole) ione formiato
- $$K_a = [\text{CHO}_2^-] [\text{H}^+] / [\text{HCHO}_2]$$

Quando un soluto che contiene lo ione formiato (esempio: Na CHO₂⁻ è sciolto in acqua la soluzione risulta debolmente basic, ossia lo ione formiato è una base in acqua

- $$\text{CHO}_2^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCHO}_2 + \text{OH}^-$$
- $$K_b = [\text{HCHO}_2] [\text{OH}^-] / [\text{CHO}_2^-]$$
- $$K_a \times K_b = K_w = [\text{H}^+] [\text{OH}^-] \text{ vale x tutte le coppie acido-base}$$

DISSOCIAZIONE DI UN ACIDO DEBOLE CH_3COOH

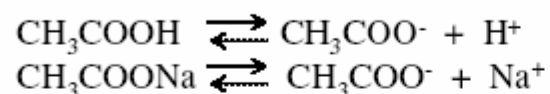
- Acido è un donatore di protoni e le basi sono accettori di protoni.
- Un donatore di protoni e la sua corrispondente base coniugata si definiscono coppia **acido –base coniugata**
- **Esempio : CH_3COOH , donatore di protoni, e la sua base coniugata accettore di protoni (CH_3COO^-)costituiscono una coppia acido base coniugata**

TAMPONI

- Un tampone è una soluzione il cui pH non varia pur aggiungendo grandi quantità di acidi o basi
- Si possono preparare tamponi che funzionano ad un determinato pH scegliendo un acido debole e il suo sale

I Tamponi

Quando si mescola una soluzione di un acido debole con una soluzione di un sale dello stesso acido con una base forte si ottiene una soluzione tampone. L'acido debole si dissocia poco



Il sale dell'acido debole con una base forte si dissocia completamente (o quasi). Ogni molecola del sale dà origine ad uno ione CH_3COO^- . Per la legge dell'azione di massa gli ioni $\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH}$ Diminuisce la $[\text{H}^+]$ e quindi aumenta il pKa; il pH della soluzione dipende dal rapporto tra sale ed acido

$$\frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = K_a \quad [\text{H}^+] = K_a \frac{[\text{HA}]}{[\text{A}^-]} \quad [\text{H}^+] = K_a \frac{[\text{Acido}]}{[\text{Sale}]} \quad \text{pH} = -\log K_a \frac{[\text{Acido}]}{[\text{Sale}]}$$

$$\text{pH} = - \left(\log K_a + \log \frac{[\text{Acido}]}{[\text{Sale}]} \right) = -\log K_a - \log \frac{[\text{Acido}]}{[\text{Sale}]}$$

$$\text{pH} = \text{pKa} + \log \frac{[\text{Sale}]}{[\text{Acido}]}$$

Equazione di
Henderson - Hasselbach

TITOLAZIONE

- Consente di determinare la quantità di un acido in una data soluzione.
- Un volume di acido viene titolato con una soluzione di base forte (NaOH), a concentrazione nota.
- La soluzione di NaOH viene aggiunta a piccole dosi fino a che tutta la soluzione di acido viene consumato (neutralizzato).
- Il punto esatto di neutralità viene misurato attraverso un indicatore o il pHmetro.
- La concentrazione dell'acido nella soluzione viene determinata dal volume della concentrazione di NaOH aggiunto

Curva di titolazione dell'acido acetico

- Si riporta in grafico la variazione del pH in funzione degli equivalenti di NaOH aggiunti e si misura il pH ad ogni aggiunta della base forte
- La titolazione termina quando tutto l'acido è convertito nella sua forma non protonata acetato.

