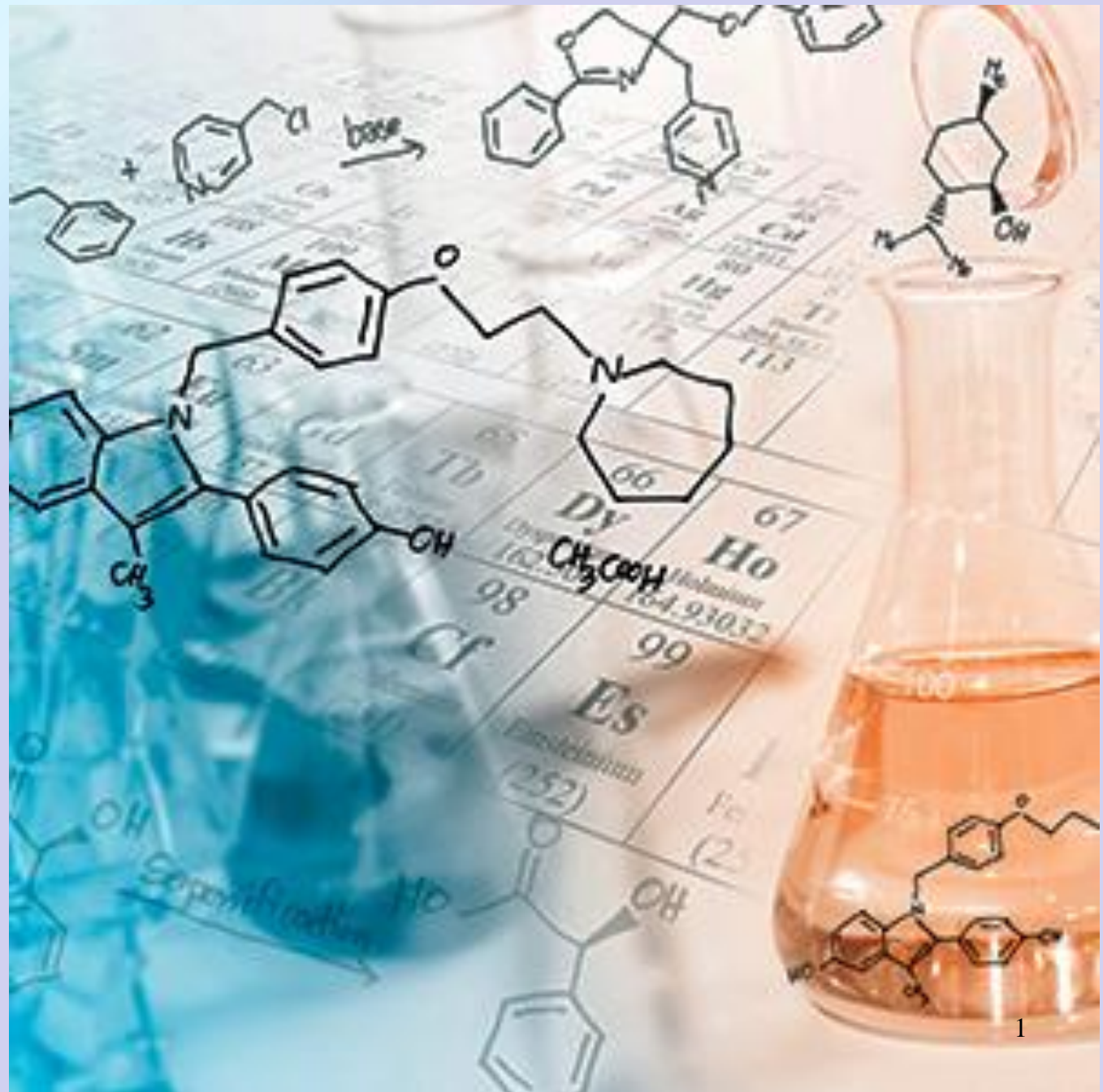




Precorso

PROPEDEUTICA BIOCHIMICA



AVVERTENZA SULL'USO DEL MATERIALE DIDATTICO FORNITAGLI STUDENTI

L'uso del materiale didattico fornito agli studenti deve essere considerato strettamente personale e la sua distribuzione deve essere in ogni caso autorizzata dal docente.

Le reazioni chimiche: proprietà, classificazione e cinetica

Reazioni chimiche

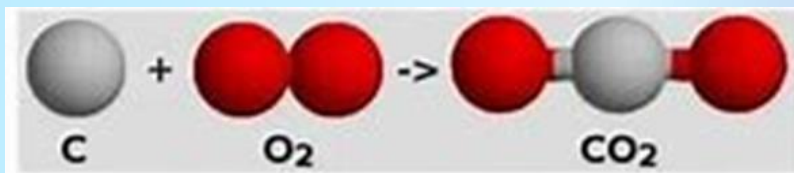
Ogni volta che una o più sostanze si trasformano in altre sostanze abbiamo un fenomeno chimico detto anche **reazione chimica**

In una reazione chimica gli atomi delle sostanze che reagiscono, si ricombinano fra loro formando nuove sostanze e scambiando energia; in altre parole: le sostanze presenti all'inizio della reazione, chiamate **reagenti**, si trasformano in altre sostanze, con caratteristiche differenti da quelle dei reagenti, che vengono chiamati **prodotti**.

Nelle reazioni chimiche si considera valida la legge di Lavoisier: "nel corso di una reazione chimica **la somma delle masse dei reagenti è uguale alla somma delle masse dei prodotti**."

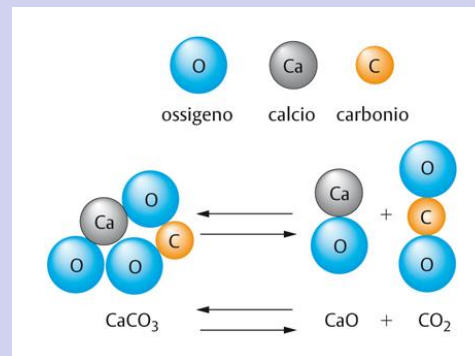
In altre parole, nel corso di una reazione chimica **la materia non si crea e non si distrugge**".

Quindi ogni reazione chimica consiste nella **rottura** di uno o più **legami chimici** nelle molecole che subiscono la trasformazione cioè i **reagenti** seguita dalla formazione di nuovi legami chimici e nuove molecole, i **prodotti**, alla fine della trasformazione



REAGENTI

PRODOTTI



Come si scrivono le reazioni chimiche?

Per rappresentare una reazione chimica bisogna scrivere da sinistra verso destra le formule dei reagenti separati dal segno più; poi si inserisce una freccia per indicare la direzione verso cui avviene la reazione; poi si scrive il prodotto (possono essere anche più molecole) della reazione

REAGENTI \rightleftharpoons PRODOTTI



Per **meccanismo di reazione** si deve intendere il percorso che le molecole dei reagenti devono seguire per essere convertite in quelle dei prodotti.

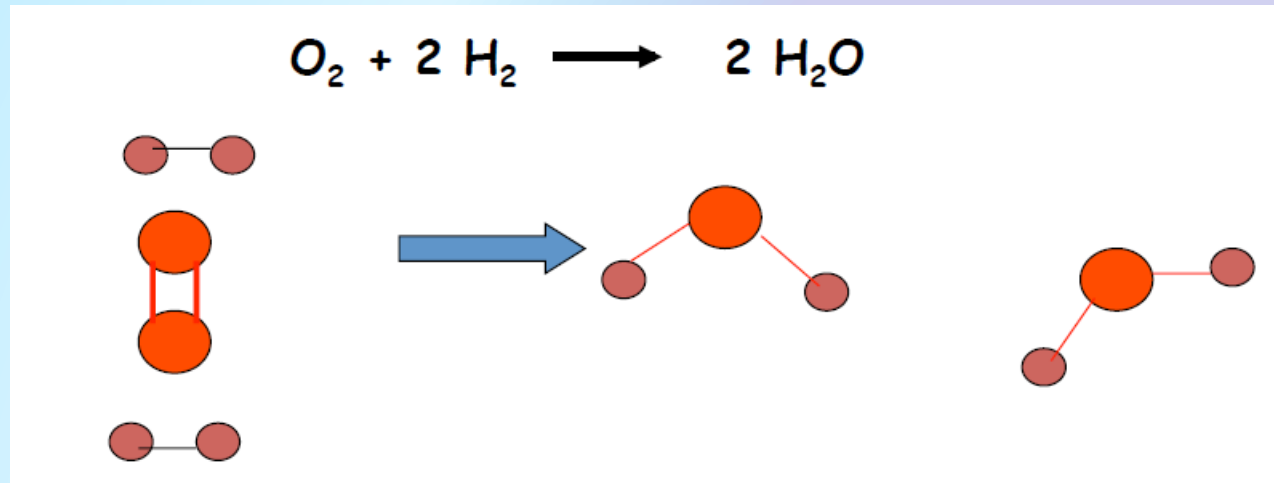
Teoria delle collisioni

Per poter reagire tra loro, due molecole devono urtarsi. Affinché l'urto sia efficace, è necessario che le due molecole si urtino con sufficiente energia così da rompere i vecchi legami e formarne di nuovi, e secondo un fattore sterico o geometrico che assicura che l'urto avvenga in punti sensibili delle molecole.

Teoria degli urti

Le molecole di reagente per trasformarsi nei prodotti devono **collidere** tra loro.

Le molecole dei **reagenti** devono urtarsi con una certa **energia** e secondo un certo **angolo** per scindere i **legami** “vecchi” e formarne di nuovi per dare i **prodotti**.



A temperatura costante, la velocità della reazione è proporzionale alla concentrazione dei reagenti.

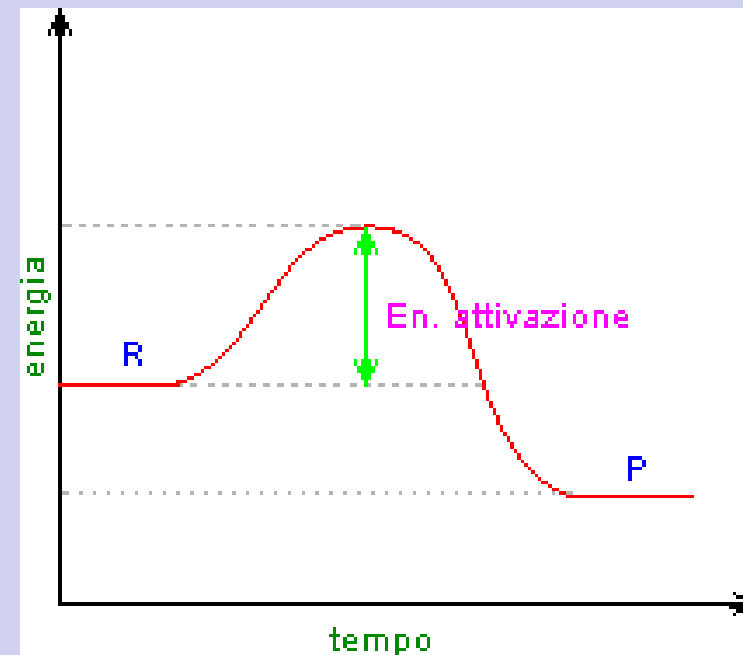
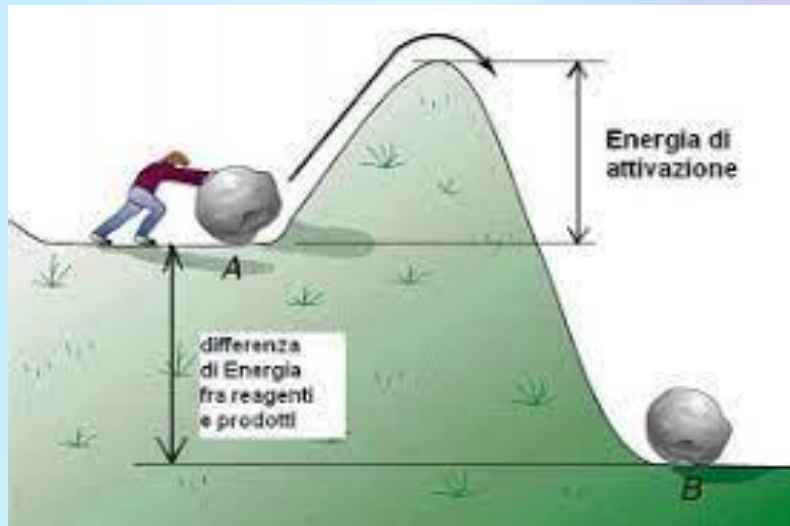
L'energia minima richiesto affinché l'urto dia luogo alla reazione chimica è detta **energia di attivazione** e dipende dalla particolare reazione considerata.

Le collisioni tra le molecole dei reagenti devono avvenire con un corretto orientamento (fattore sterico), in maniera tale da favorire la formazione del **complesso attivato**.

ENERGIA DI ATTIVAZIONE

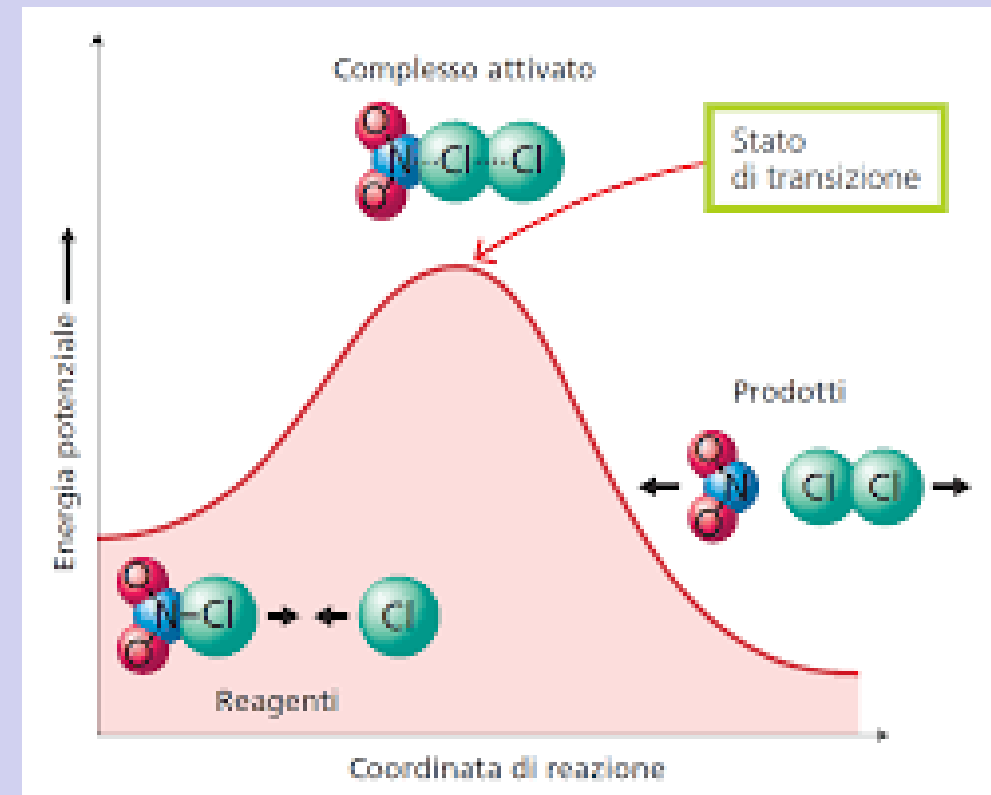
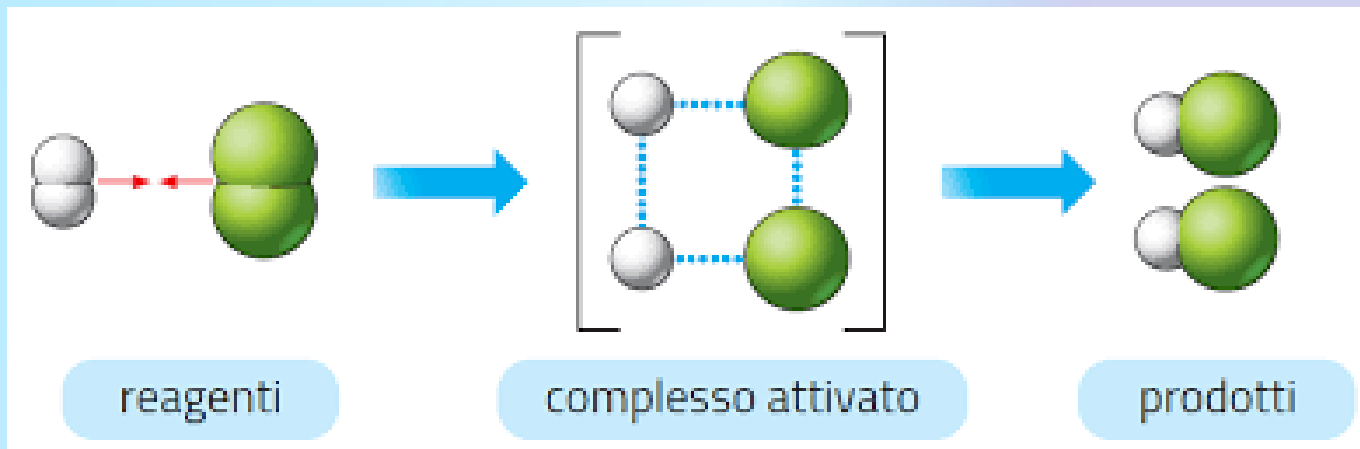
Ogni reazione per procedere necessita di raggiungere l' **energia di attivazione** (energia necessaria per far superare al **sistema** chimico la "collina" che gli impedisce il passaggio da **reagenti** a **prodotti**)

L'energia di attivazione aumenta l'**energia cinetica delle molecole di reagente** e, quindi, la **probabilità degli urti produttivi**. Permette la formazione del **composto intermedio**, ricco di energia e instabile



Complesso attivato

Il **complesso attivato** è un **composto intermedio** tra i reagenti e i prodotti, quando ancora non si sono scissi i legami nelle molecole di **reagente** ma non si sono ancora stabilizzati i legami propri delle molecole di **prodotto**.

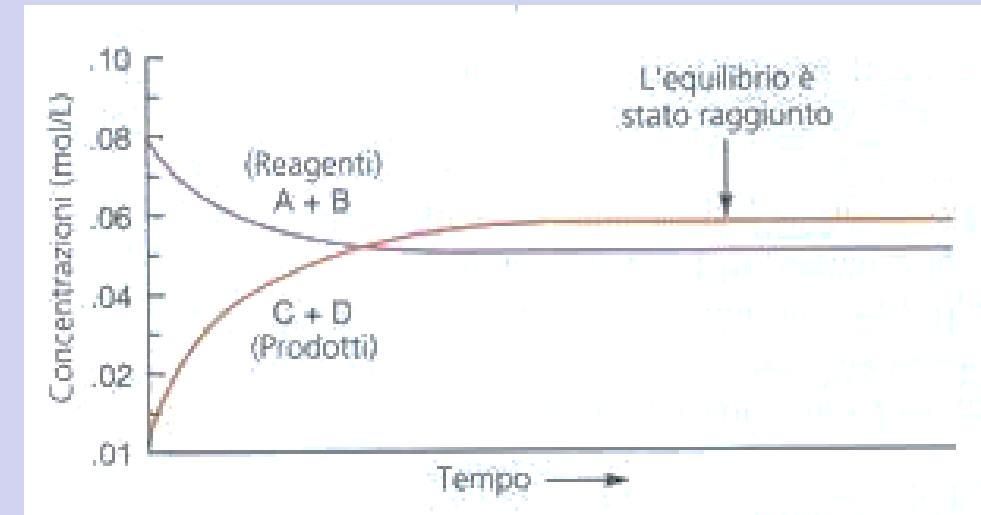


Equilibrio e velocità delle reazioni

La velocità di reazione è funzione del numero di urti tra le molecole di reagente per unità di tempo ossia della concentrazione dei reagenti secondo una costante di proporzionalità $v = k \times [\text{reagente}]$

Si definisce **VELOCITÀ DI REAZIONE** la diminuzione nel tempo della concentrazione dei reagenti o all'opposto, l'aumento nel tempo della concentrazione dei prodotti.

- ✓ Quanto è maggiore la concentrazione dei reagenti tanto più veloce è la reazione.
- ✓ A mano a mano che la reazione prosegue le concentrazioni dei reagenti diminuiscono e la velocità di reazione diminuisce in proporzione.
- ✓ Quando non ci sono più reagenti, la velocità è pari a zero e la reazione ha termine **velocità**



In teoria, ogni trasformazione può avvenire anche **in senso opposto** cioè i prodotti di una reazione in seguito a urti tra loro possono riformare i reagenti iniziali sia così la trasformazione inversa

Una reazione può avvenire in un **unico stadio**, ad es. $A \rightarrow B$, oppure in **più stadi**, ad es. $A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow D$

Ogni stadio è detto **processo elementare**.

Nel meccanismo di reazione a più stadi, lo stadio che determina la velocità globale della reazione è quello più lento.

CATALIZZATORI

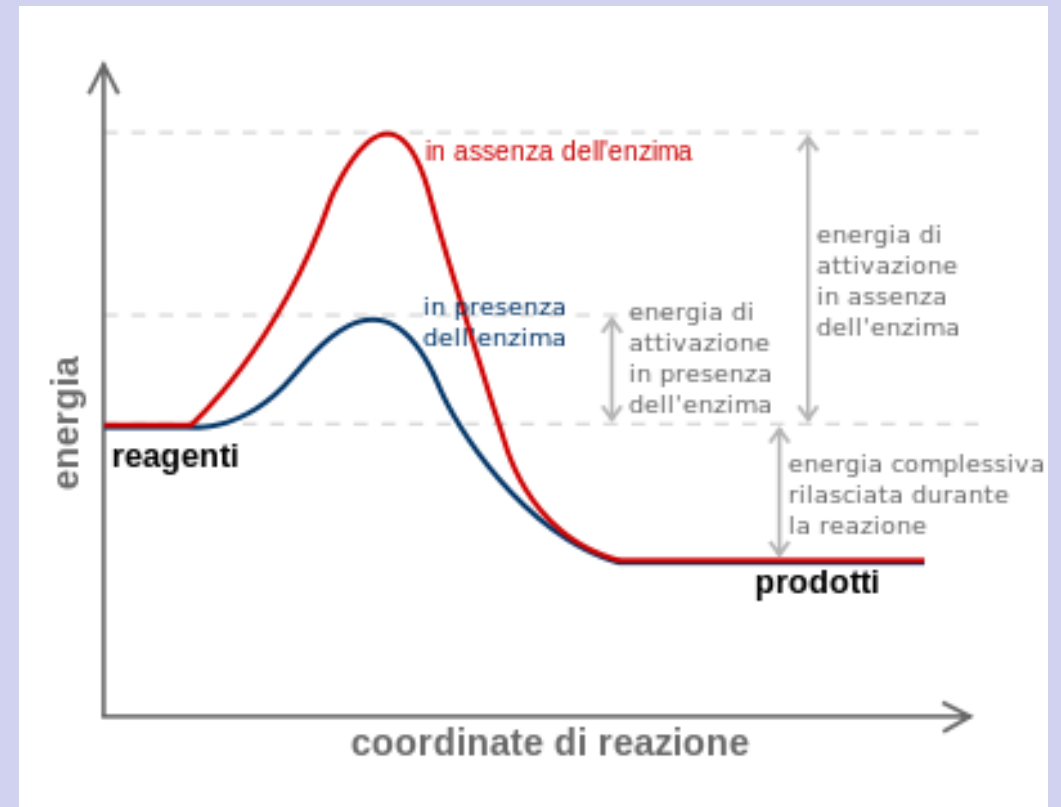


Il catalizzatore è un elemento, una molecola che ha la capacità di abbassare l'energia di attivazione di una reazione chimica facilitandola, accelerandola.

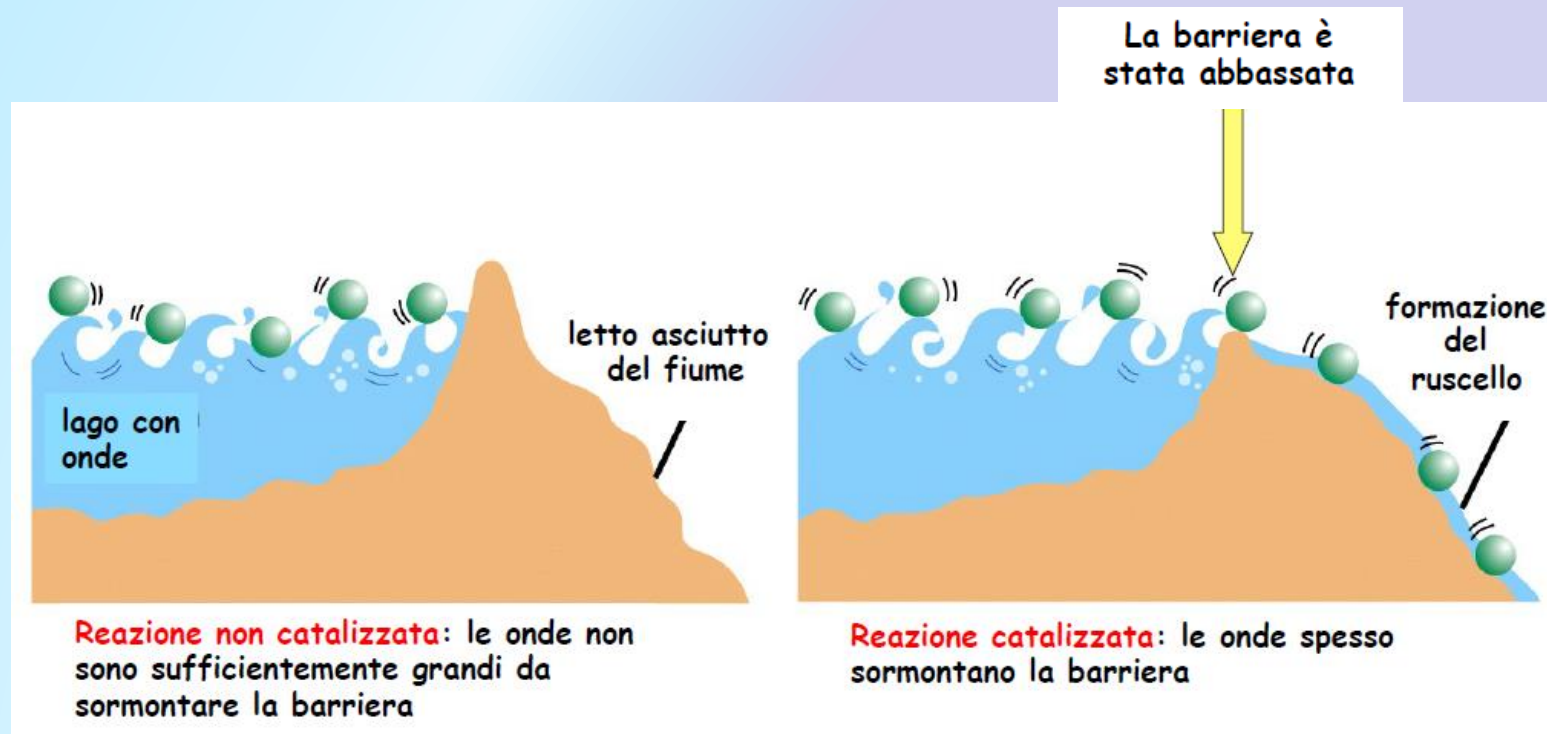
I catalizzatori fanno aumentare la velocità di raggiungimento dell'equilibrio facendo percorrere alla reazione un **percorso diverso** da quello che sarebbe spontaneo e che implica quindi un'energia di attivazione minore.

Sostanze in grado di causare un aumento della velocità di reazione, senza cambiare la termodinamica (la costante di equilibrio non cambia).

Pur intervenendo nella reazione (legano reagenti e prodotti) non vengono consumati nel corso della reazione stessa.



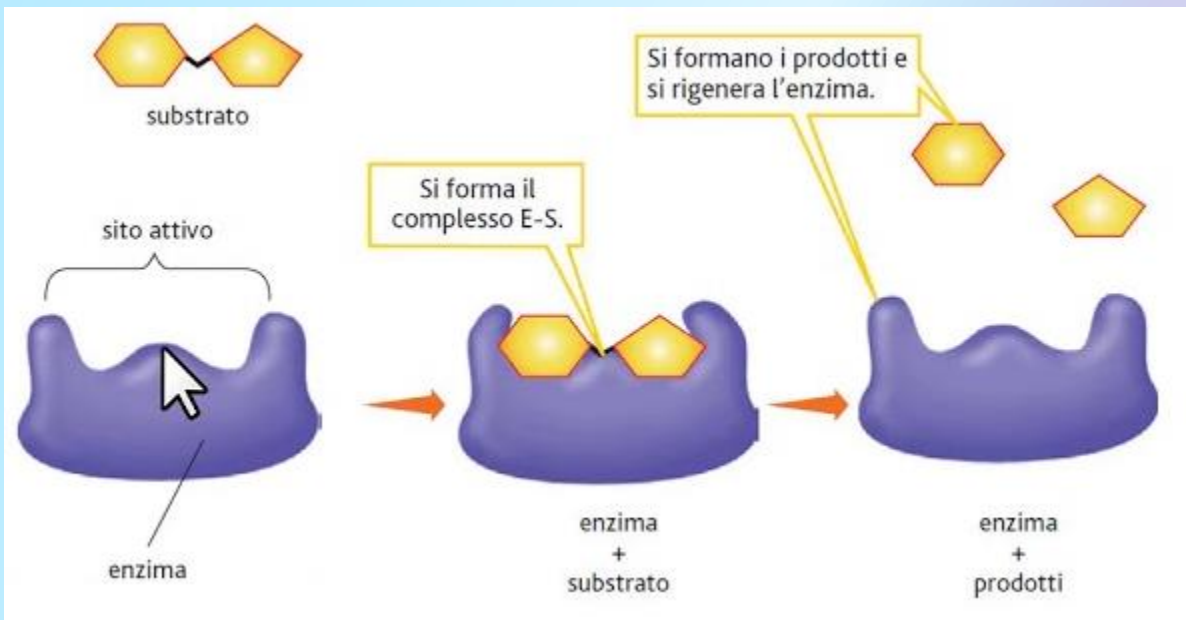
EFFETTO DEL CATALIZZATORE



L'azione del catalizzatore consiste appunto nell'abbassare tale barriera, cioè considerando la teoria delle collisioni, nel ridurre il valore dell'energia di attivazione

Le reazioni biochimiche sono catalizzate da molecole specifiche, dette **enzimi**: catalizzatori biologici che accelerano (catalizzano) le reazioni.

Sono proteine altamente specializzate



Gli **enzimi** accelerano la reazione facilitando la formazione dello stato di transizione

Non alterano gli equilibri di reazione

Non fanno parte del prodotto

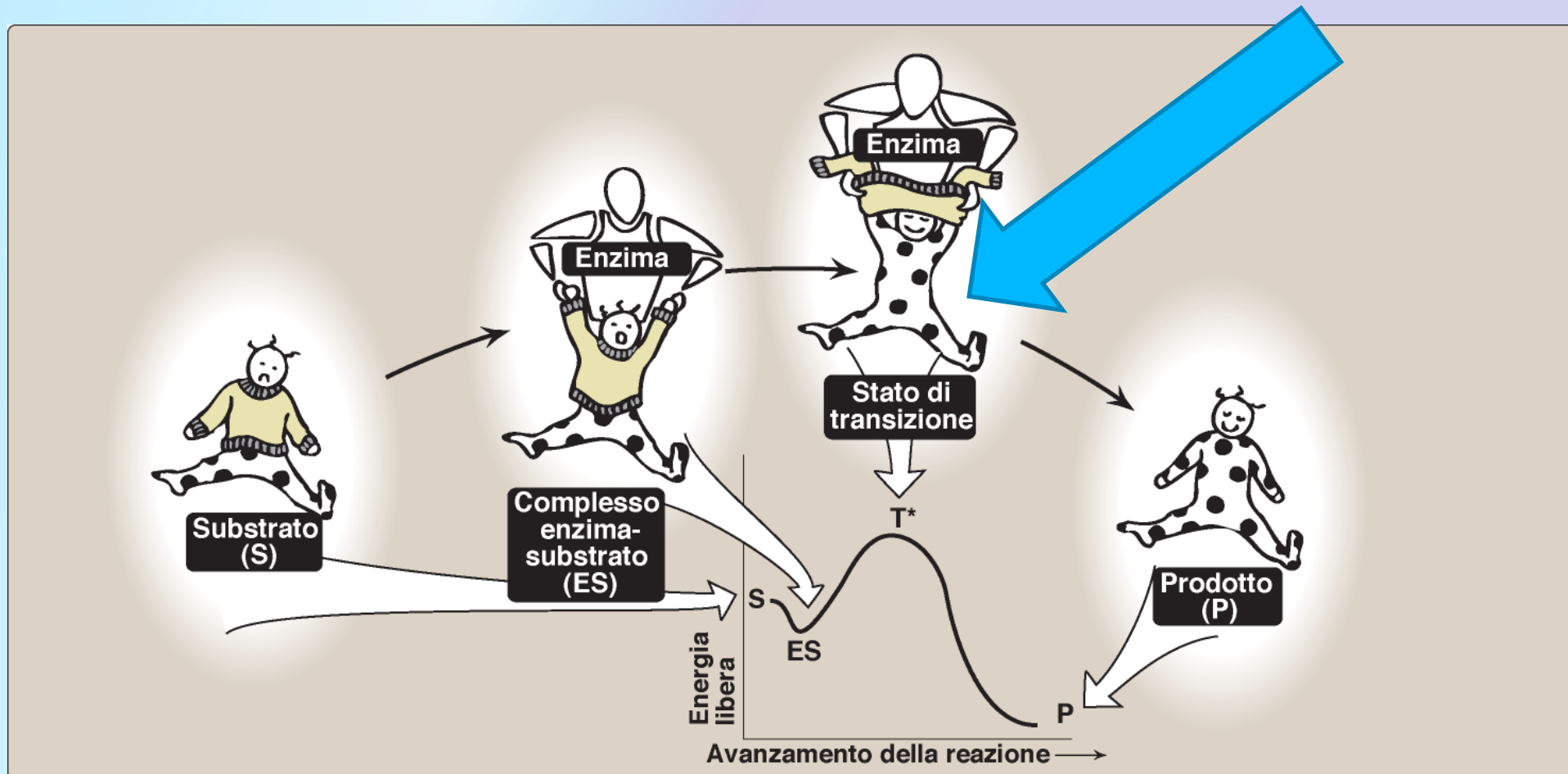
Non vengono consumati

Una semplice reazione enzimatica può essere descritta



Gli **Enzimi** si combinano con i reagenti **modificando** il meccanismo cinetico della reazione, con conseguente **diminuzione** dell'energia di attivazione

Una rappresentazione schematica delle modificazioni dell'energia che accompagnano la formazione di un complesso E-S e la successiva formazione di un complesso nello stato di transizione





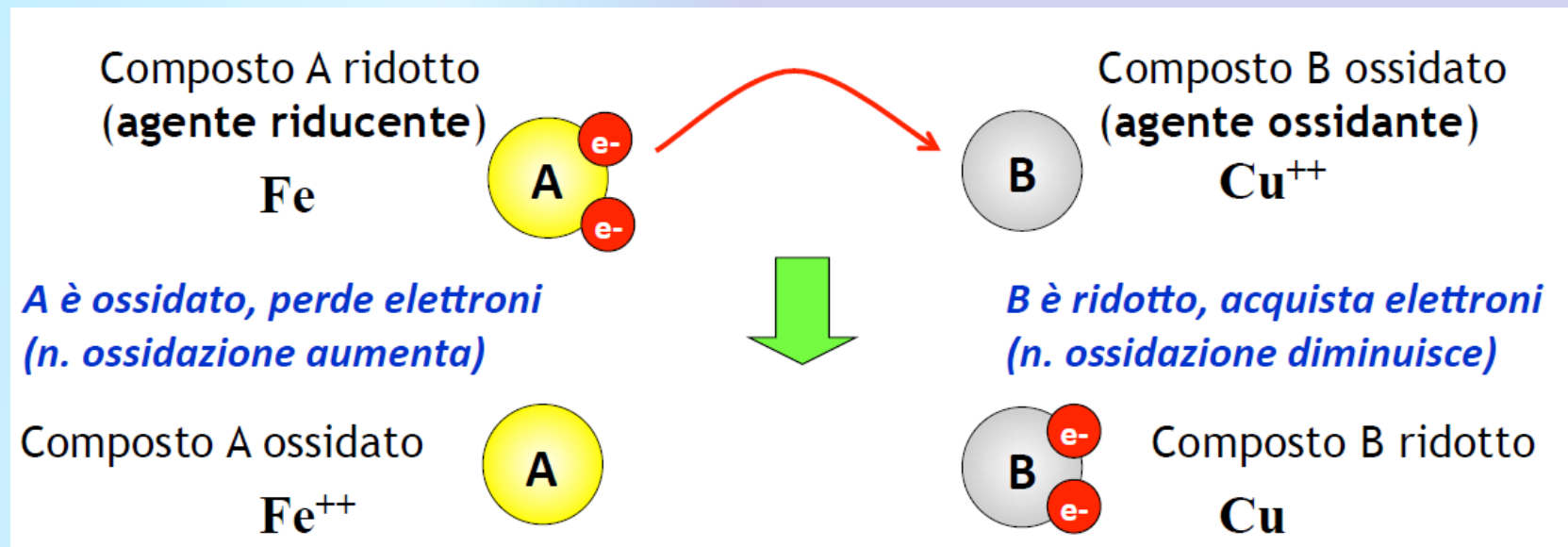
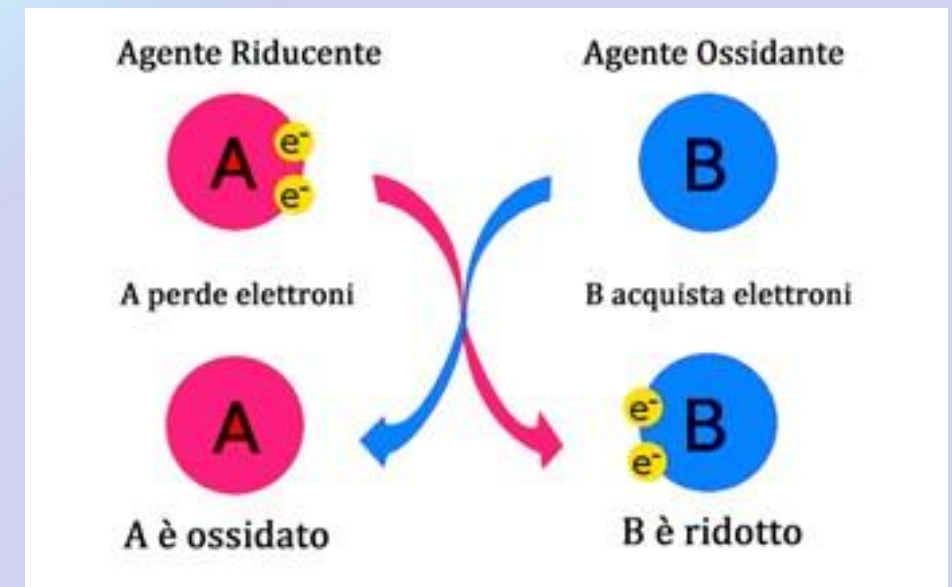
Le reazioni chimiche possono suddividersi in due grandi classi:

- 1. Reazioni di ossido riduzione**
- 2. Reazioni non di ossido riduzione**

Reazioni di ossido riduzione

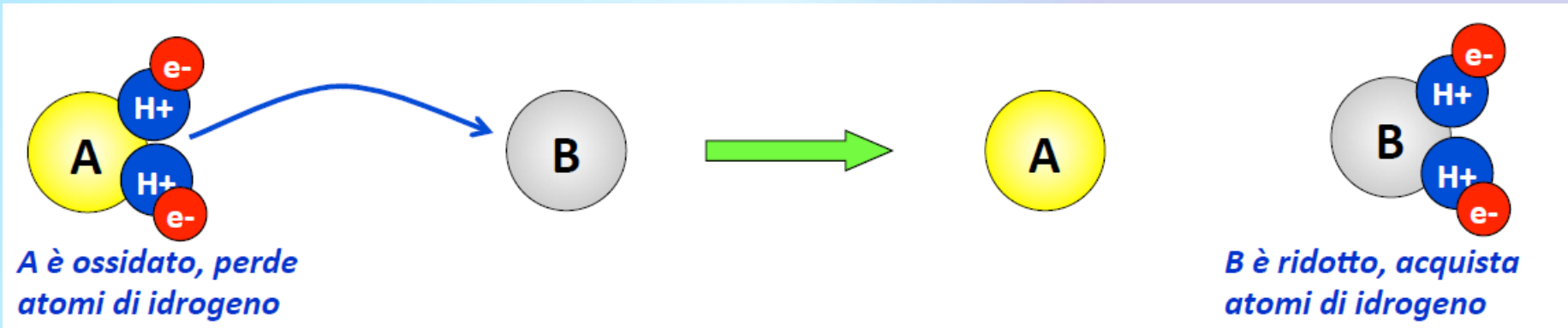
Hanno alla base la **CESSIONE** di elettroni tra le specie chimiche reagenti. In particolare:

- La specie chimica che perde elettroni si **OSSIDA** (ha azione riducente)
- La specie chimica che acquista elettroni si **RIDUCE** (ha azione ossidante)



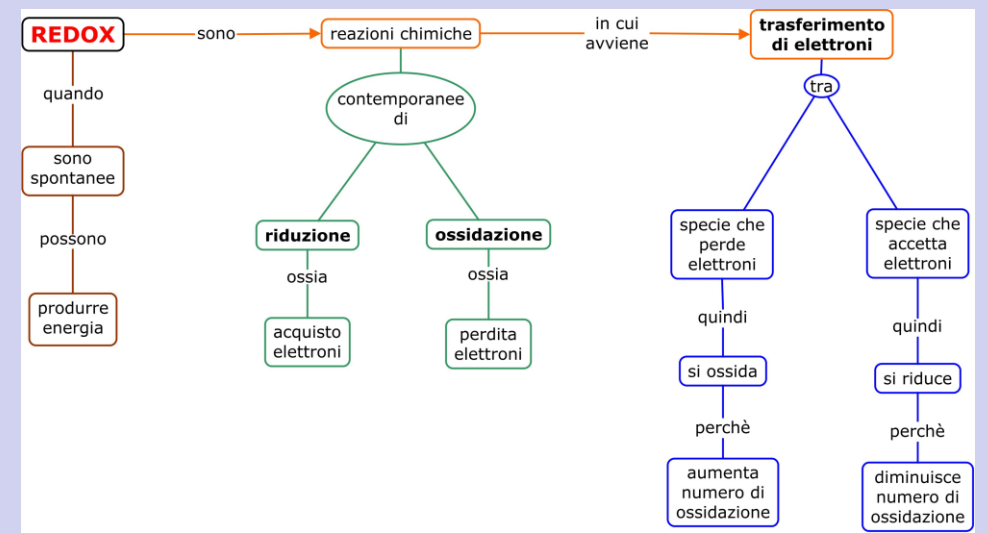
Una reazione di ossidoriduzione comporta sempre il trasferimento di elettroni da una sostanza che si ossida (riducente) ad una che si riduce (ossidante).

Reazioni di ossido-riduzione di interesse biochimico:



Non può esistere una reazione isolata di sola ossidazione o di sola riduzione → non esistono elettroni isolati → gli elettroni persi da un atomo o molecola devono essere necessariamente acquistati da un altro atomo o molecola.

Esistono quindi soltanto reazioni di ossido-riduzione o reazioni redox



Reazioni di ossido riduzione

Nei **sistemi biologici** alla fine della scala si trova l'ossigeno molecolare → ossidante fisiologico negli organismi cosiddetti aerobi

I sistemi biologici **non** utilizzano come **riducente** l'idrogeno molecolare H_2 , ma atomi di idrogeno **legati** a sostanze organiche → NADH, $FADH_2$

Il numero degli e^- acquistati o ceduti in una reazione redox determina il **numero di ossidazione**.

Uno stesso elemento può possedere diversi numeri di ossidazione a seconda del partner.

Esiste una scala delle specie chimiche ordinate secondo il loro **potere ossidante** (potenziale **redox**).

Le sostanze che compaiono all'inizio della scala hanno spiccate proprietà riducenti:

Es.

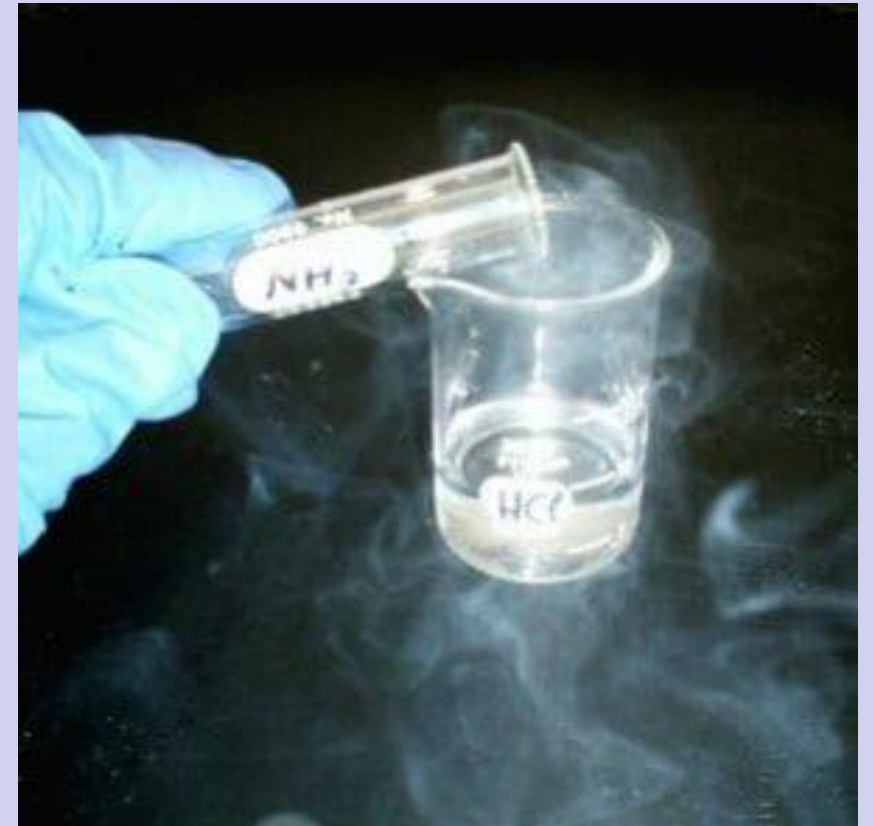
- ✓ L' H_2 ha una tendenza a cedere e^- → è riducente e si trova nella parte iniziale della scala
- ✓ L' O_2 ha spiccate proprietà ossidanti (acquista e^-) → si trova alla fine della scala

Reazioni non di ossido riduzione

Nessuno dei reagenti si ossida o si riduce.

Ad esempio:

- ✓ **Le reazioni acido-base**
- ✓ **Le reazioni di idrolisi**



Reazione acido-base

Acidi e basi sono tra le sostanze più comuni presenti in natura e sono normalmente presenti nelle nostre case.

Alcuni alimenti quali l'aceto, il limone, lo yogurt presentano un tipico sapore aspro che viene meglio definito come **acido**.

Tale sapore è causato da particolari sostanze contenute in questi prodotti dette acidi l'acido acetico nel caso dell'aceto, l'acido citrico nel caso del succo del limone, e l'acido lattico nel caso dello yogurt.

Alcuni acidi possono essere molto pericolosi tra questi l'acido cloridrico, commercialmente chiamato acido muriatico, usato per togliere le incrostazioni da calcare, o l'acido solforico usato per sturare i bagni, o ancora l'acido solfidrico usato per togliere le macchie di ruggine dai tessuti.

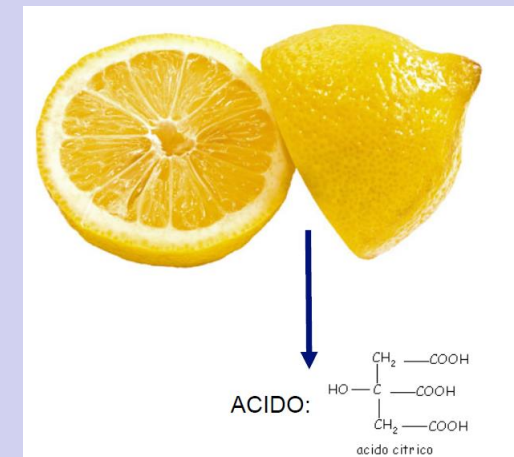
Altre sostanze invece presentano un gusto differente. Ad esempio se sciogliamo un cucchiaino di **bicarbonato di sodio** in un bicchiere di acqua la soluzione è un sapore amarognolo il bicarbonato di sodio e le sostanze che presentano lo stesso comportamento sono dette **basi**.



Basi

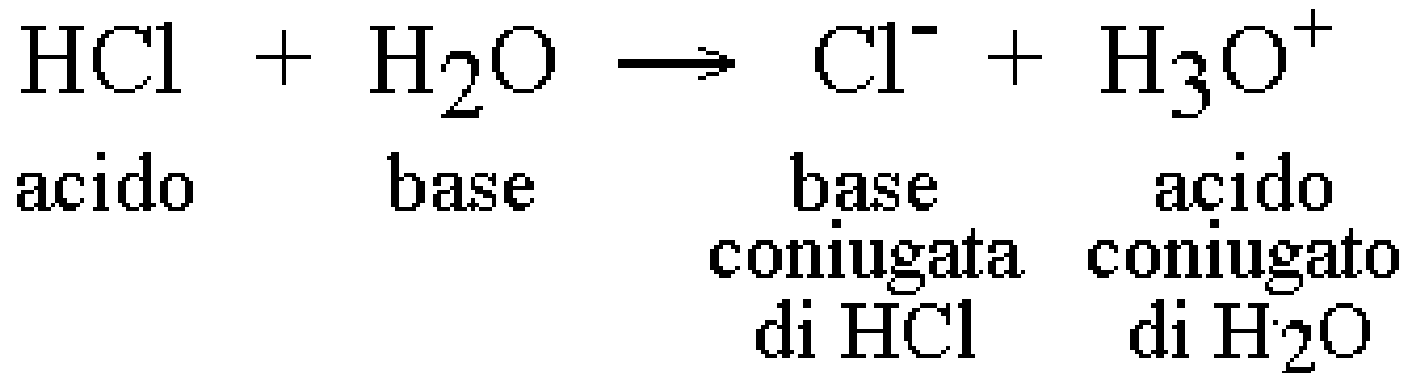


Acidi



Reazione acido-base

È detta, in chimica, **reazione acido-base** una reazione chimica in cui non vi è alcuna variazione dagli *stati di ossidazione* degli elementi dei reagenti a quelli dei prodotti.



LE TEORIE SUGLI ACIDI E SULLE BASI

Boyle (1680)

Arrhenius (1887)

Brönsted-Lowry (1922)

Lewis (1923)

□ Teoria Arrhenius (1887)

“Acido è una specie chimica che in soluzione acquosa si dissocia per dare uno (monoprotico) o più (poliprotico) ioni idrogeno”.

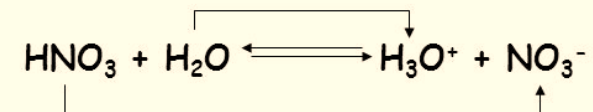
“Base è una specie chimica che in soluzione acquosa dà uno o più ioni ossidrile”.



□ Teoria Brönsted-Lowry

“Acido è un specie chimica in grado di donare uno ione idrogeno ad un'altra” - “Base è una specie chimica in grado di accettare uno ione idrogeno da un'altra”.

Sistemi acido-base / coppie coniugate acido-base



Tutti gli acidi e le basi in soluzione si dissociano in ioni e quindi sono elettroliti.

Possono essere, però, elettroliti forti o deboli, cioè possono dissociarsi molto o poco.

Acidi e basi che in acqua sono molto dissociati sono detti acidi forti e basi forti.

Acidi e basi che in acqua sono parzialmente dissociati sono detti acidi deboli e basi deboli.

Reazione acido-base

Le reazioni acido-base sono le reazioni più semplici: un protone H^+ si trasferisce da un acido ad una base

Secondo Brønsted:

- ✓ un acido è una sostanza che si dissocia cedendo un protone (cioè H^+ , una specie che non ha elettroni)
- ✓ una base è una sostanza che lega un protone

Reazione acido-base

Requisito necessario perché un composto sia un **acido** → avere almeno un atomo di idrogeno

Requisito necessario perché un composto sia una **base** → avere almeno un atomo con una coppia di elettroni non condivisi, per poter fare legame con il protone (che non ha elettroni)

Reazione di idrolisi: prevede la partecipazione di molecole di acqua