

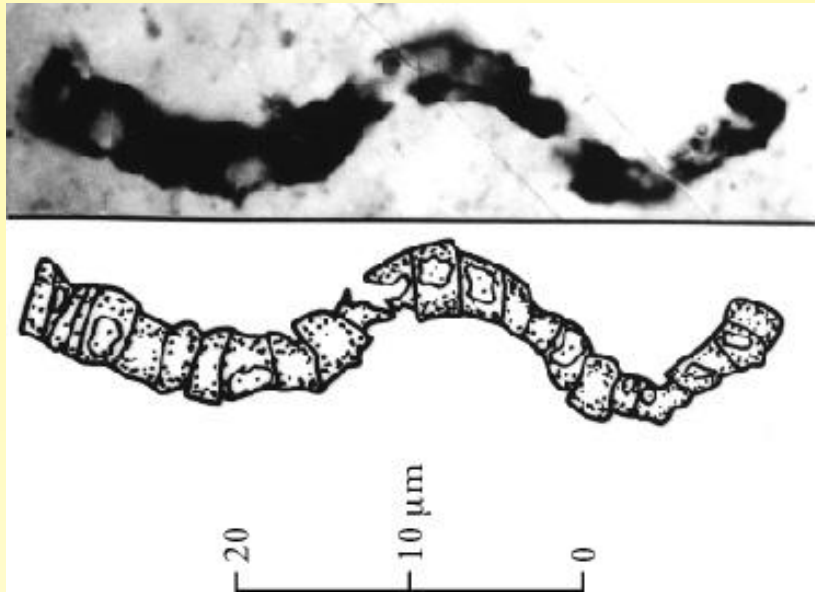
La materia vivente è costituita da un numero relativamente piccolo di elementi

~ 98% C, N, O, Ca, H, P, K, S

~70% H₂O

La prima evidenza fossile risale a circa 3,5 miliardi di anni fa.

L'era precedente, *prebiotica*, inizia con la formazione della terra e risale a 4,6 miliardi di anni fa. Non ha lasciato tracce dirette.



Microfossili di cellule batteriche filamentose ritrovati in una roccia dell'Australia

Gli scienziati hanno riprodotto sperimentalmente le reazioni chimiche che hanno dato origine agli organismi viventi nell'era prebiotica

In laboratorio nel 1953

atmosfera costituita da H_2O , CO_2 , N_2 , CH_4 , NH_3 , SO_2 , H_2



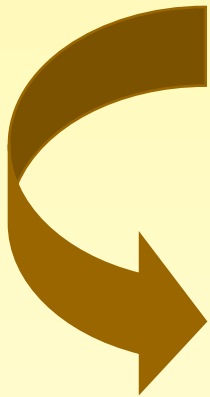
una settimana
di scariche elettriche

Formazione di composti solubili

fra cui *amminoacidi*.

glicina, alanina, acido glutammico, acido aspartico

ancora oggi presenti nelle proteine



*I gruppi funzionali di composti comuni
nel mondo prebiotico sono ancora essenziali
per la loro attività biologica e
sono presenti nelle biomolecole*

| | | | | | |
|-------------|---|--------------------------------|--|--------------|--|
| Acile | $\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ -\text{C}-\text{R} \end{array}$ | Carbossilico | $\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ -\text{C}-\text{OH} \end{array}$ | Ossidrilico | $-\text{OH}$ |
| Amidico | $\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ -\text{C}-\text{NH}- \end{array}$ | Pirofosforico (difosforico) | $\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \quad \\ -\text{P}-\text{O}-\text{P}-\text{OH} \\ \quad \\ \text{OH} \quad \text{OH} \end{array}$ | Imminico | $\begin{array}{c} \diagdown \\ \text{C}=\text{NH} \\ \diagup \end{array}$ |
| Amminico | $-\text{NH}_2$ | Etere | $\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ -\text{C}-\text{O}-\text{R} \end{array}$ | Fosforico | $\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ -\text{P}-\text{OH} \\ \\ \text{OH} \end{array}$ |
| Carbonilico | $\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ -\text{C}- \end{array}$ | Etere | $\text{R}-\text{O}-\text{R}'$ | Sulfidrilico | $-\text{SH}$ |

Gruppi funzionali comuni in biochimica

Gruppi amminici, carbossilici e fosforici si trovano ionizzati

Un periodo di

EVOLUZIONE CHIMICA

ha preceduto la comparsa della vita

Molecole semplici si sono condensate



Formazione di **molecole + complesse**

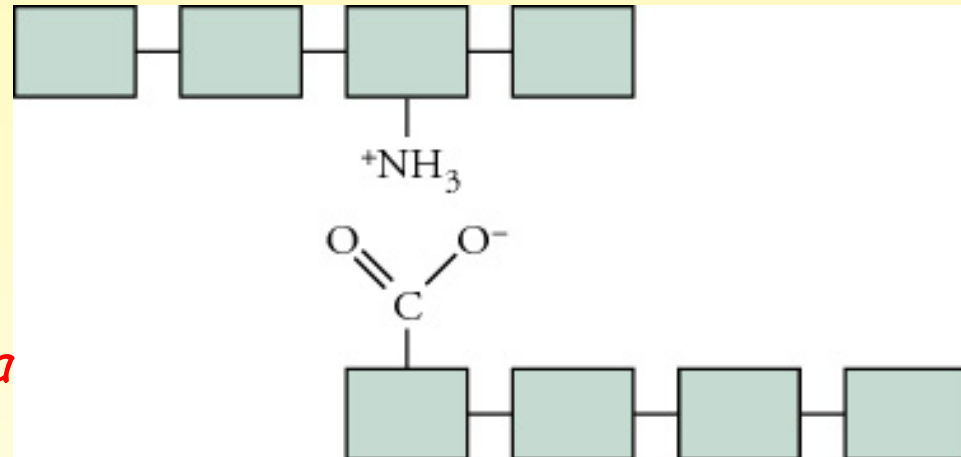
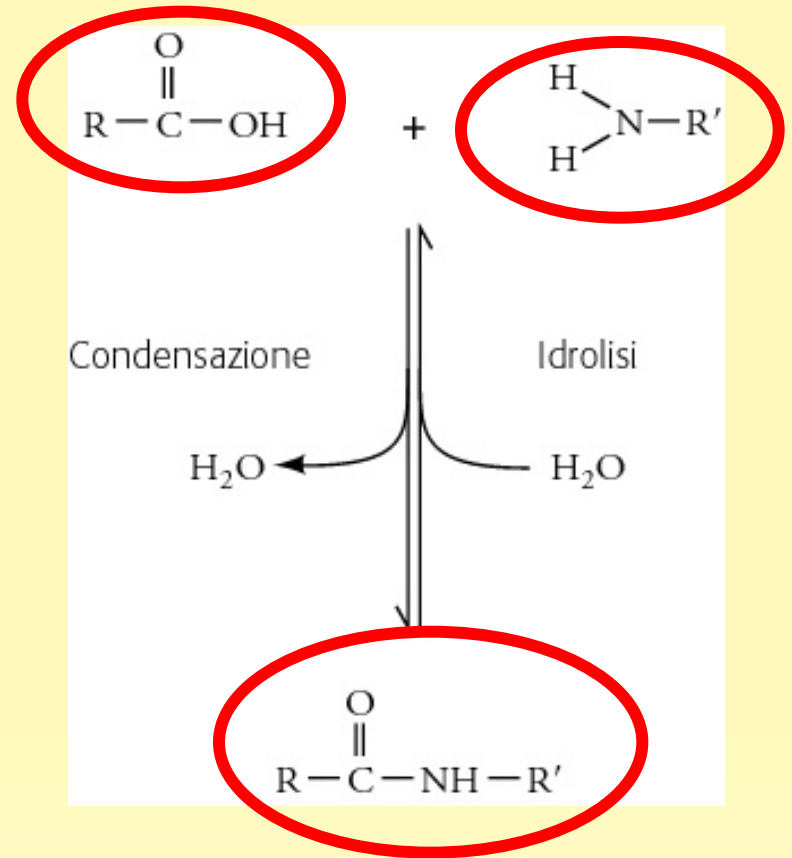
La presenza di + gruppi funzionali

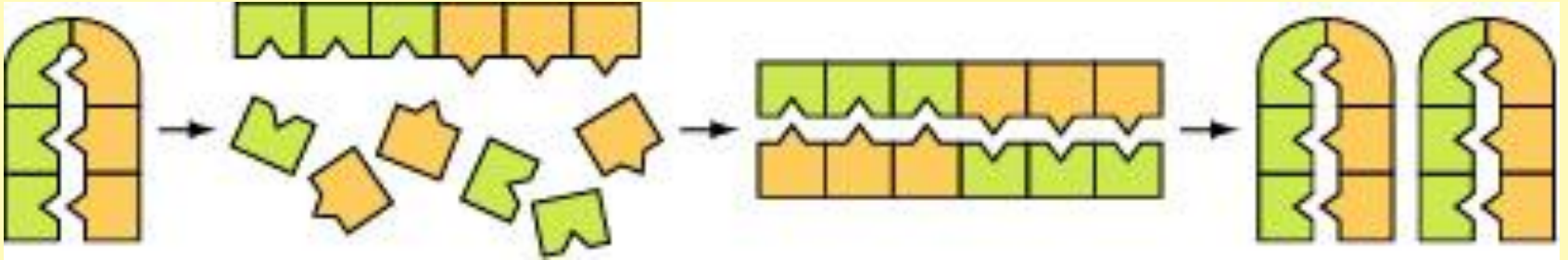
in 1 molecola grande

→ **maggiore versatilità**

rispetto ai composti semplici

*L'insieme è maggiore della somma
delle sue parti*





*La complementarietà ha consentito la **replicazione** :*

1 macromolecola ha replicato sé stessa

a partire da unità semplici :

L'accoppiamento specifico

tra gruppi funzionali complementari

formazione di una nuova molecola



Da un sistema in cui le molecole vengono prodotte **casualmente**

si passa a

un sistema in cui le molecole possono

autoreplicarsi

Passaggio successivo: **COMPARTIMENTAZIONE**

Il sistema si isola dall'esterno mediante una barriera protettiva (vescicole)

Vantaggi:

1. Protezione da ambiente esterno
2. Concentrazione interna elevata —————> aumento velocità delle reazioni
3. Possibilità di diversificazione dall'esterno.

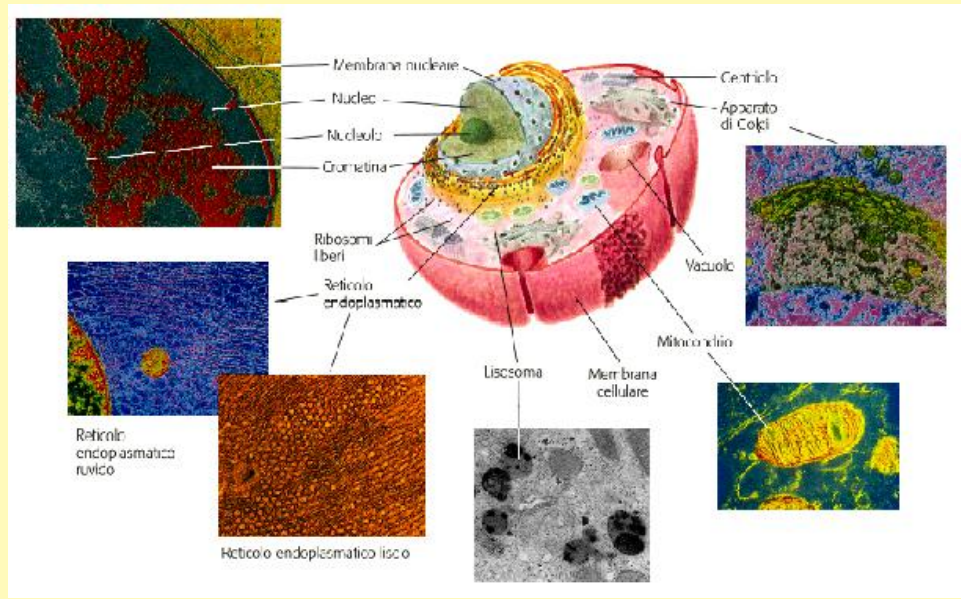
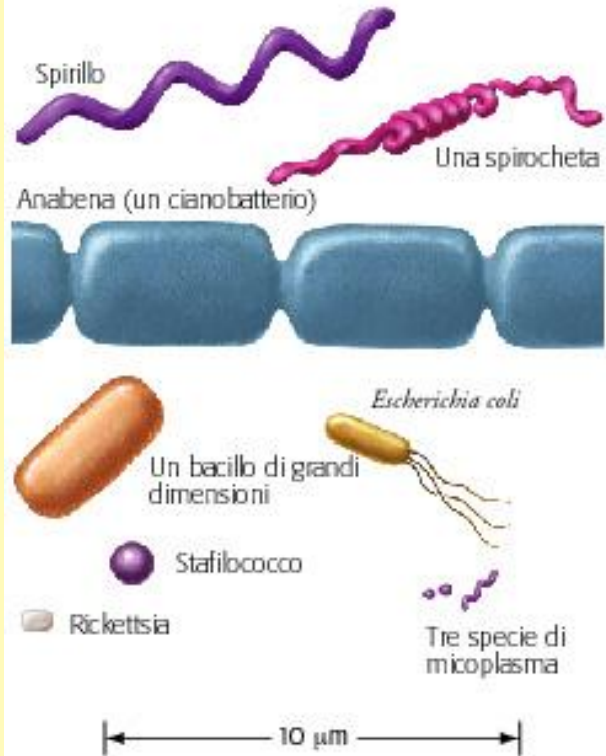
Le prime cellule ricavano

- *i materiali dall'ambiente esterno*
- *i catalizzatori: metalli o argilla dell'ambiente inorganico circostante*

Escherichia Coli è un batterio di 1-2 μm , presente nel colon dei mammiferi: contiene da 3000 a 6000 molecole diverse presenti in milioni di copie



eucarioti



La cellula rappresenta l'unità morfologica comune a tutti gli organismi viventi

procarioti

Le reazioni metaboliche richiedono energia

FOTOSINTESI = Utilizzo della luce come fonte energetica
 accumulo di O_2 a partire dall' H_2O



Passaggio ad ambiente aerobico

Processi ossidativi con

efficienza energetica >> organismi anaerobici

Flusso di energia

Le attività degli organismi viventi:

- Movimento
- Crescita
- Riproduzione

richiedono un rifornimento costante di energia, anche a riposo

La vita sulla terra dipende dal continuo flusso di energia proveniente dal sole.

Circa il 50% di energia arriva sulla superficie terrestre

Una piccola parte (1%), viene utilizzata dalle piante per la fotosintesi



Termodinamica (thermòn= calore; dynamis= forza)

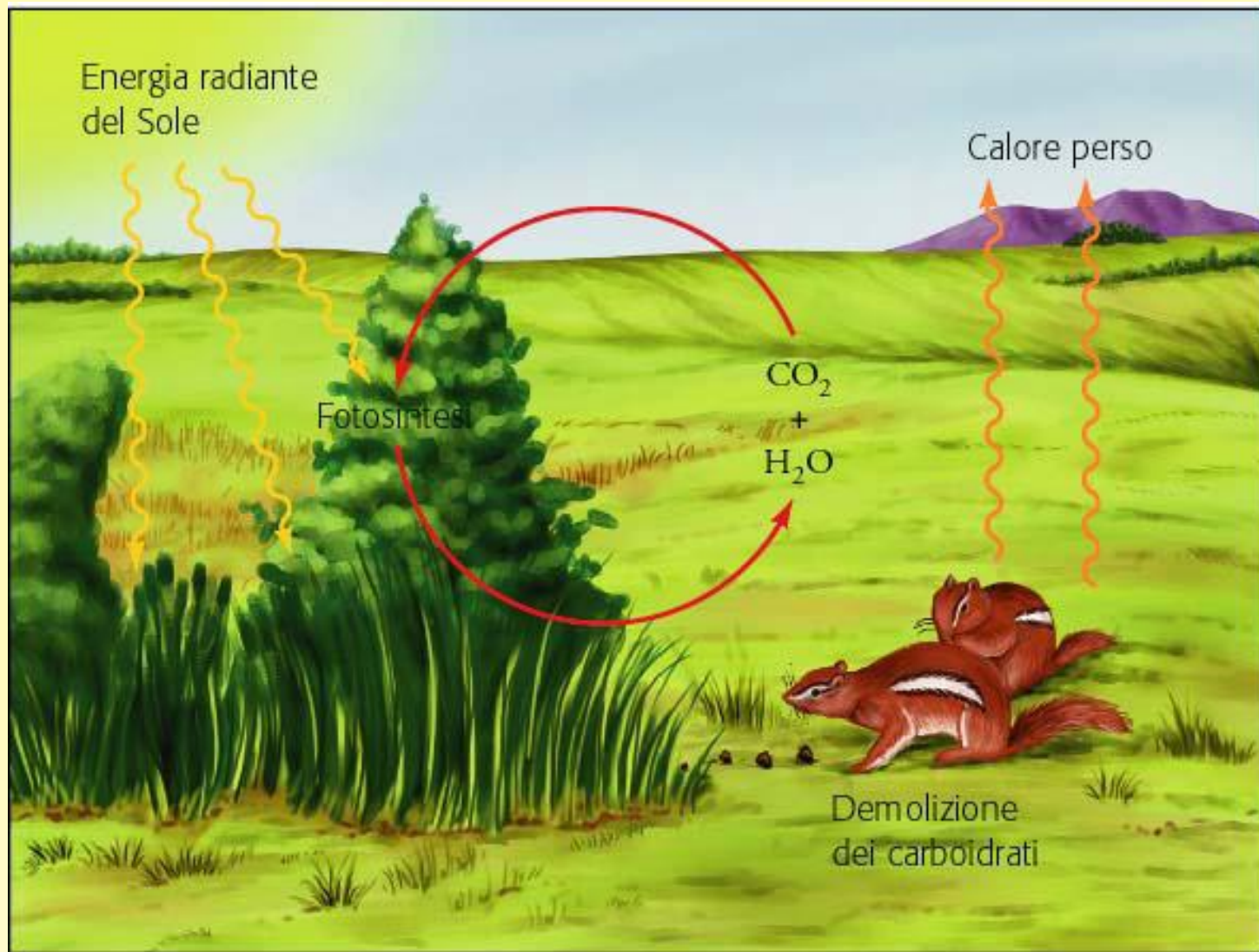
E' lo studio dell'energia nelle sue forme
le sue trasformazioni e i suoi effetti sulla materia

I^A LEGGE: *Conservazione dell'energia*

- In un *sistema*, in tutte le trasformazioni fisiche e chimiche, l'energia viene conservata, non può essere né creata né distrutta.
- In ogni processo l'energia complessiva:
Energia del sistema + Energia dell'ambiente = **COSTANTE**

★ **Sistema**: porzione di spazio, oggetto dello studio.

★ **Ambiente**: tutto il resto dell'universo



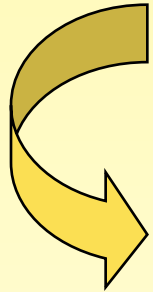
Gli organismi viventi assumono dall'ambiente le sostanze nutritive e rilasciano prodotti di scarto generando lavoro e calore
Sono sistemi aperti e non possono essere mai all'equilibrio

Termodinamica dell'equilibrio fornisce informazioni

sul livello energetico di un sistema :

- Nello stato iniziale (prima del processo)
- Nello stato finale (dopo il processo)

Perché la termodinamica?

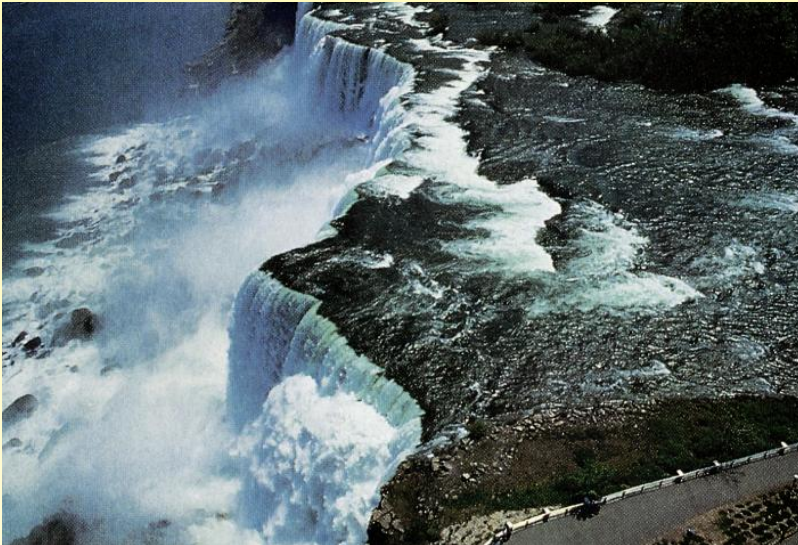


- Per studiare le trasformazioni energetiche
- Per verificare se un processo può avvenire

Primo principio della termodinamica

In ogni processo la variazione totale di energia del sistema

ΔE è uguale alla somma di calore (q) assorbito o scambiato e del lavoro (w) compiuto.



$$\Delta E = \Delta q - \Delta w$$

*Durante una trasformazione, si fornisce energia al sistema sia tramite un lavoro meccanico che con uno scambio di calore. Questa energia resta immagazzinata sotto forma di **energia interna** e può essere successivamente riutilizzata*

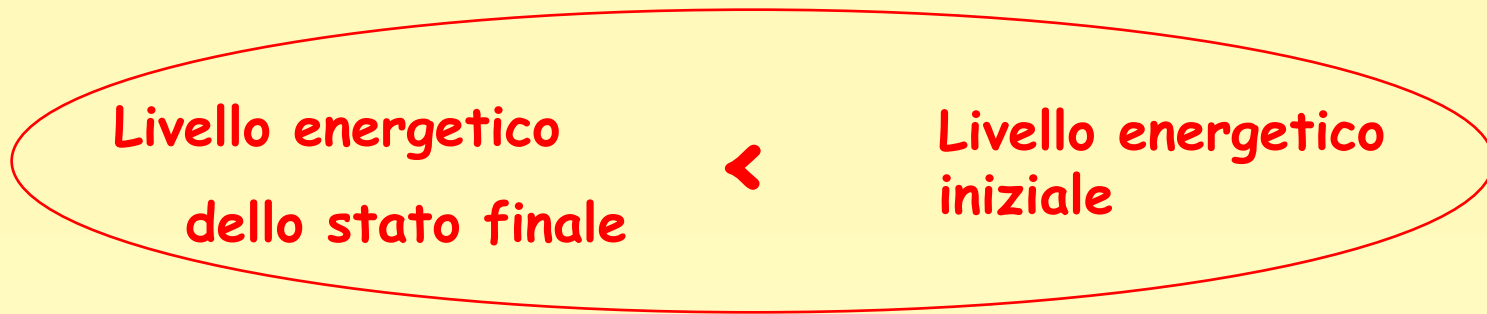
Energia interna (E): somma delle diverse energie cinetiche e di interazione delle particelle di un sistema

E' importante conoscere lo stato di energia di un sistema per prevedere

- se un determinato processo avverrà*
- in che direzione*

In un Processo

termodinamicamente possibile e spontaneo



La spontaneità del processo è indipendente dalla velocità

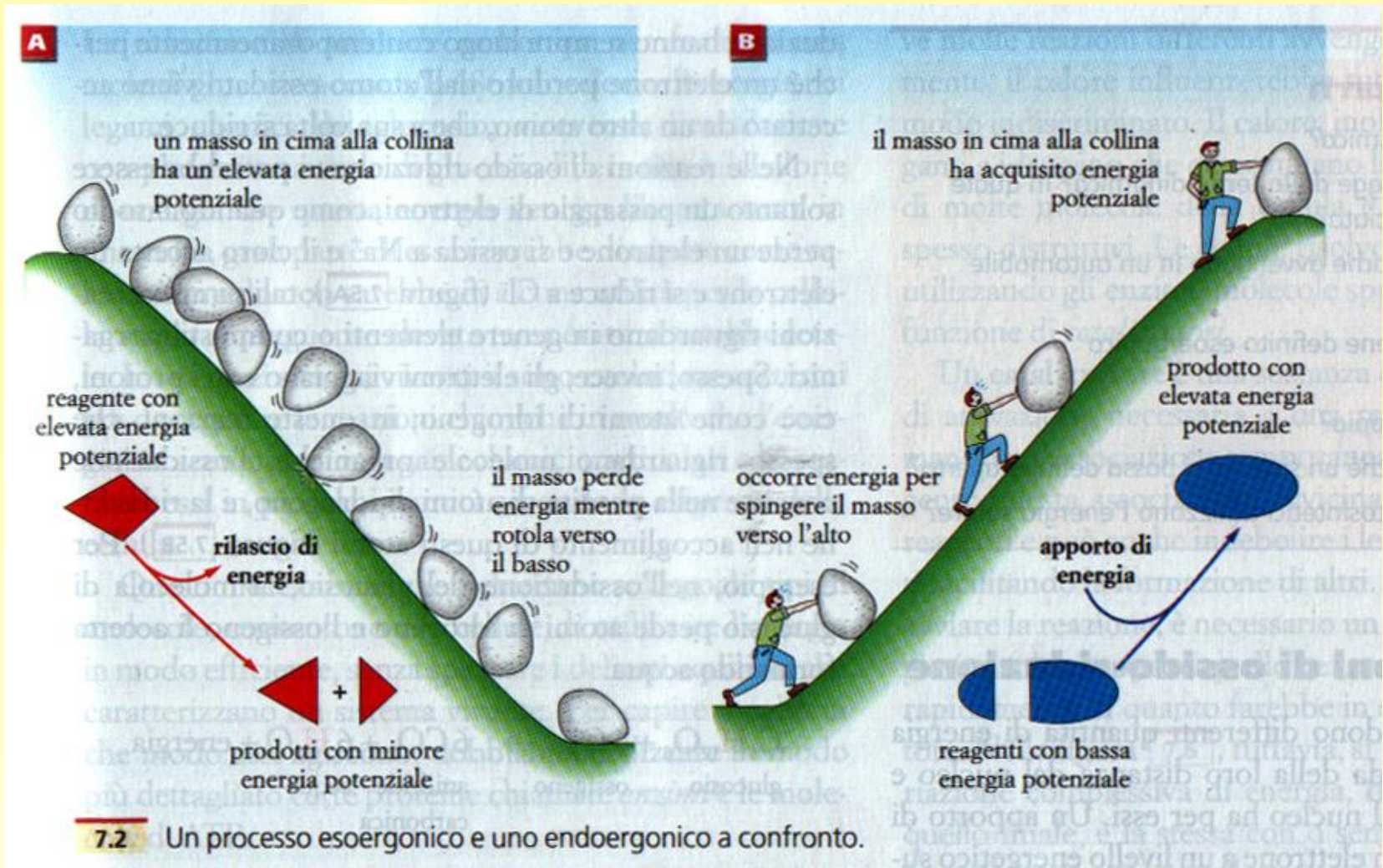
- Un processo energeticamente possibile può non avvenire a condizioni ambiente di T e p**

→ richiesta di una certa energia di attivazione

Es: la Combustione del legno

Un processo che presenta, nello stadio finale, un'energia minore viene detto **esoergonico** (avviene spontaneamente)

Un processo che presenta, nello stadio finale, un'energia maggiore viene detto **endoergonico** (richiede energia per avvenire)



Entalpia (H)

$$\Delta H = \Delta E + \Delta(PV)$$

- L'entalpia è una forma di energia interna che fa riferimento al calore: è numericamente uguale al calore scambiato dal sistema con l'ambiente

L'entalpia è una funzione di stato indica le variazioni energetiche di un sistema termodinamico per le trasformazioni che avvengono a pressione costante

| Processo | P = costante | |
|-------------|----------------|---------------|
| Esotermico | $\Delta H < 0$ | Spontaneo |
| Endotermico | $\Delta H > 0$ | Non spontaneo |

l'Entalpia non è sufficiente a far prevedere se una reazione avviene spontaneamente:

Ci sono processi spontanei con $+ \Delta H$

ENTROPIA (S)

è in relazione con il grado di disordine di un sistema e con la spontaneità di una reazione

Secondo principio della termodinamica

*In un processo spontaneo, c'è un **aumento netto di entropia**, sia del sistema, sia dell'ambiente*

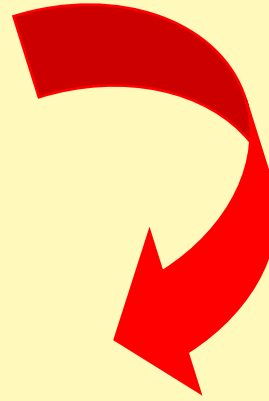
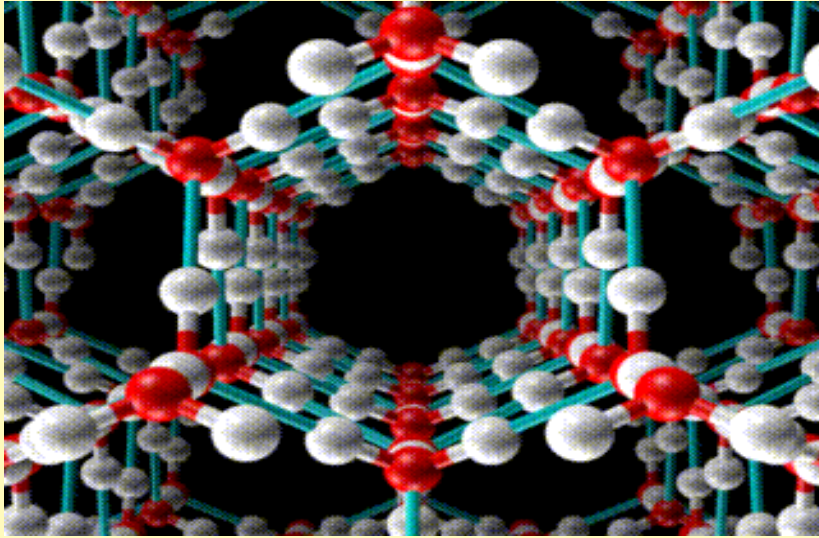
$$dS = \frac{dQ}{T}$$

In un processo a T costante il calore assorbito è legato alla funzione entropia S secondo la relazione

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T}$$

per un processo a P = costante diventa

I processi spontanei devono comportare
un aumento di Entropia + ΔS

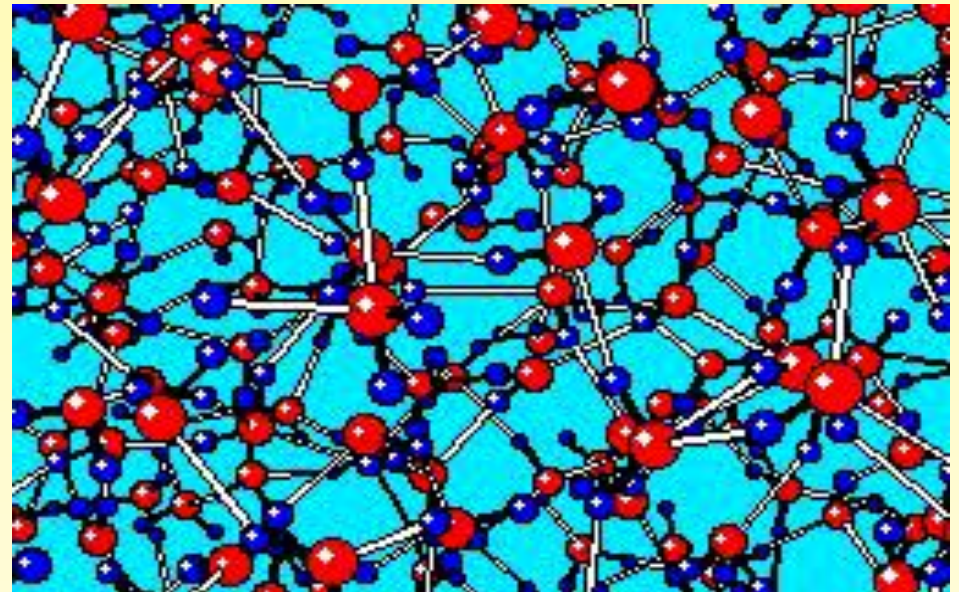


Un sistema può
essere ordinato a
spese del disordine
del suo ambiente
circostante

La direzione di tutti i
Processi spontanei

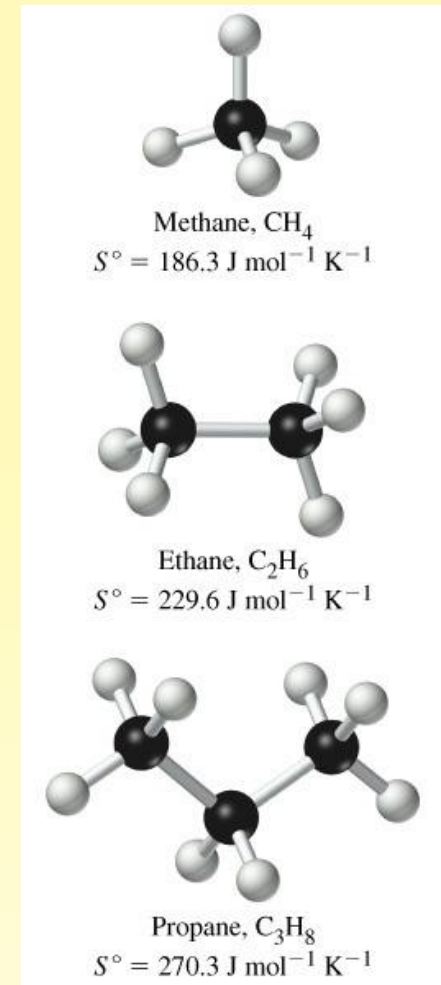
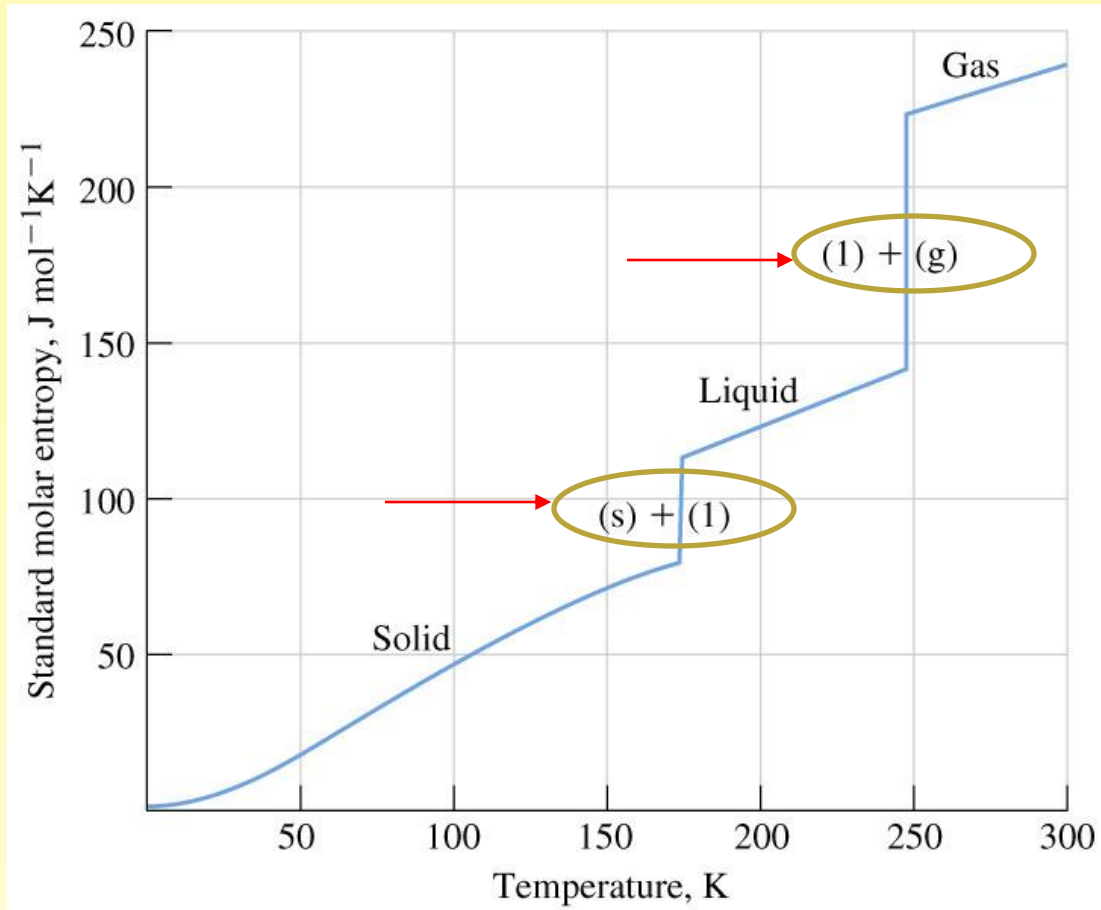


Aumento della entropia o
casualità dell'universo



Entropia

l'entropia aumenta con la temperatura e con la complessità della molecola



L'entropia di ciascuna sostanza è 0 a $T = 0$

Si raggiunge l'**equilibrio** quando il sistema è nel suo
massimo stato di disordine (**S max**)

L'**EQUILIBRIO** indica che le forze agenti su un sistema sono
equamente bilanciate — **→** non c'è tendenza netta al cambiamento

L'ENTROPIA è un indice di esaurimento:

-Valore di **S elevato** **→** sistema vicino all'equilibrio
scarsa capacità di cambiamenti spontanei

-Valore di **S Basso** **→** sistema lontano dall'equilibrio
maggiore capacità di cambiamento

Termodinamica delle reazioni

I cambiamenti di entropia non sono facilmente quantificabili.

Un criterio utile per predire la spontaneità di un sistema
fa riferimento alle variazioni di

Energia libera di Gibbs = Energia utile per svolgere
(G) lavoro in condizioni di T e p= cost

Relazione fra le grandezze termodinamiche

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

ΔG e ΔH si esprimono in calorie
 $T = \text{°Kelvin}$, $\Delta S = \text{cal/grado}$

ΔG indica la variazione in energia disponibile per svolgere lavoro
mentre il sistema procede verso l'equilibrio a T, p, V costanti

All'equilibrio il sistema possiede la sua minima energia libera

Energia libera di Gibbs

ΔG indica la spontaneità di una reazione a temperatura e pressione costanti

$$\Delta G_{\text{reaz}} = \sum G_{\text{(prodotti)}} - \sum G_{\text{(reagenti)}}$$

| | | |
|----------------|----------|----------------|
| $\Delta G < 0$ | reazione | spontanea |
| $\Delta G = 0$ | „ | all'equilibrio |
| $\Delta G > 0$ | „ | non spontanea |

- Più lontana è la reazione dall'equilibrio



maggiore sarà ΔG

- La velocità di una reazione è indipendente dal ΔG

La variazione di energia libera in una reazione chimica dipende dalla **concentrazione dei reagenti e dei prodotti**

Per la reazione



La variazione in **energia libera totale** è data da

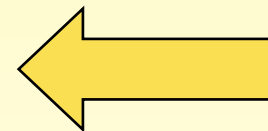
$$\Delta G = c\bar{G}_c + d\bar{G}_d - a\bar{G}_a - b\bar{G}_b$$

\bar{G}_c , \bar{G}_d , \bar{G}_a e \bar{G}_b rappresentano l'energia parziale molare o potenziale chimico
è funzione della concentrazione

Per quantificare ΔG definiamo

ΔG° = variazione di energia libera in **condizioni STANDARD**:

- Concentrazione di ogni reagente è 1 M
- T= 25°C (298°K)
- P= 1 atm



Nella reazione



la costante di equilibrio (K_{eq}) è il prodotto delle concentrazioni dei prodotti diviso il prodotto delle concentrazioni dei reagenti

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

La costante di equilibrio K è un altro indicatore della spontaneità delle reazioni

- $K_{eq} > 1$ reazione spostata verso la formazione dei prodotti
- $K_{eq} < 1$ reazione spostata verso la formazione di reagenti

Relazione fra ΔG° e K_{eq}

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_{eq} \quad \text{ricorrendo ai log decimali}$$

$$\Delta G^\circ = -2,303 RT \log \frac{\text{Prodotti}}{\text{Reagenti}} \quad \begin{array}{l} R = 8,314 \text{ J/moli Cost gas reali} \\ T = \text{temp } ^\circ\text{K} \end{array}$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln \frac{\text{Prodotti}}{\text{Reagenti}}$$

Prodotti > Reagenti $K_{eq} > 1$
- $\Delta G^\circ =$ reazione esoergonica

Prodotti < Reagenti $K_{eq} < 1$
+ $\Delta G^\circ =$ reazione endoergonica

Il ΔG° è una costante per ogni reazione
e si riferisce a condizioni non sempre riproducibili

In condizioni non standard

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{[\text{Prodotti}]}{[\text{Reagenti}]}$$

il rapporto risulta negativo quando:

$$[\text{Reagenti}] > [\text{Prodotti}] \longrightarrow \Delta G < 0$$

La variazione in energia libera di una reazione è costituita da 2 parti:

- 1) ΔG° è una costante
- 2) Termine variabile che dipende dalle conc di reagenti e prodotti, dalla stechiometria della reazione e dalla T

ΔG risulta negativo anche se $\Delta G^\circ > 0$,
la reazione è sfavorita in condizioni standard

RIASSUMENDO

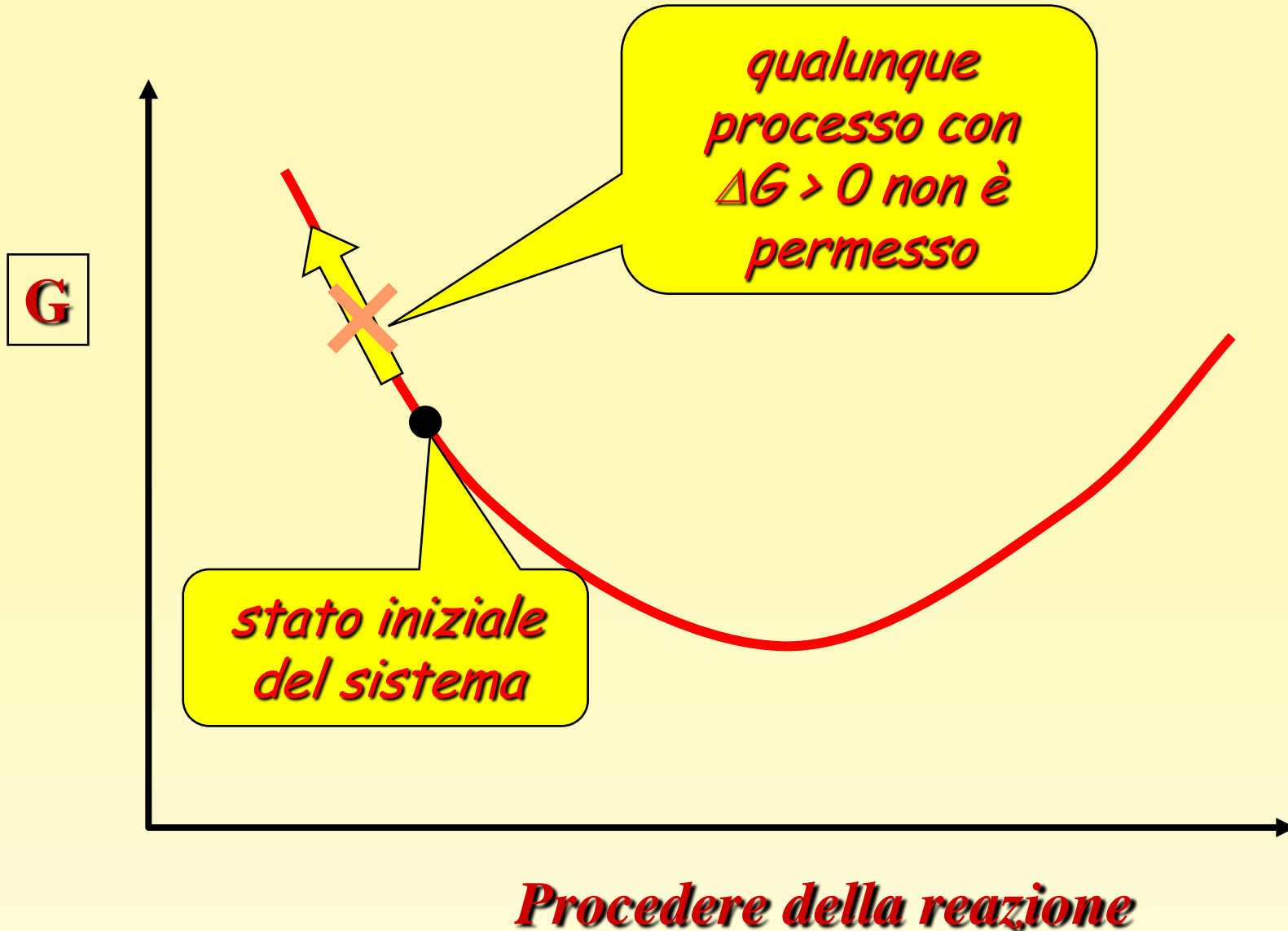
- ΔG° è una costante per ogni reazione chimica a una data temperatura
- ΔG varia con le concentrazioni dei reagenti e dei prodotti, la stechiometria della reazione e la temperatura
- $\Delta G = \Delta G^\circ$ quando Reagenti e Prodotti sono a concentrazione = 1 M
- E' il ΔG che determina se una reazione è favorita e avviene spontaneamente $\Delta G < 0$

Una reazione con $\Delta G^\circ > 0$ può procedere nella direzione descritta se

La concentrazione dei REAGENTI \gg PRODOTTI per cui $\Delta G < 0$

*In una sequenza di reazioni, con + reazioni consecutive
Il ΔG dell'intero processo sarà uguale alla somma dei
valori di ΔG delle singole reazioni*

Variazione di G durante una reazione



Variazione di G durante una reazione



Variazione di G durante una reazione

