

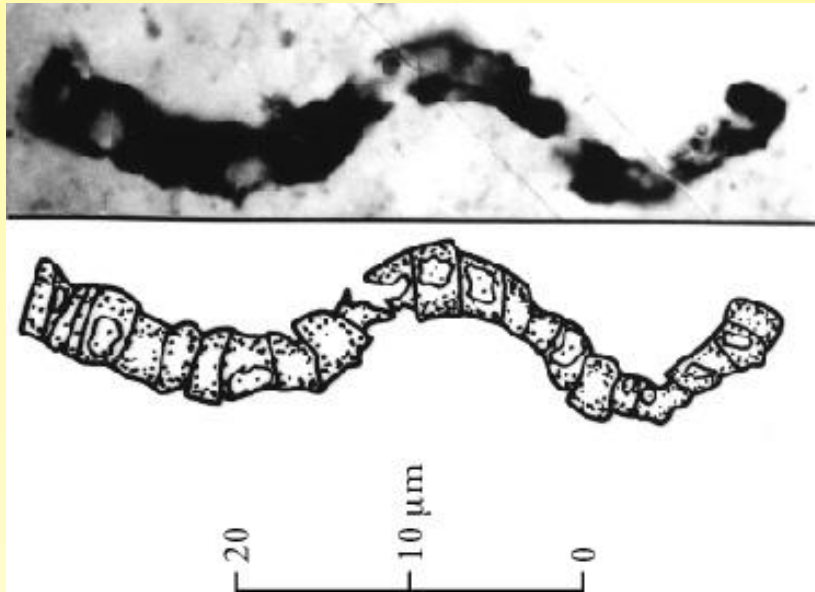
La materia vivente è costituita da un numero relativamente piccolo di elementi

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

~70% H<sub>2</sub>O

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  $H_2O$ ,  $CO_2$ ,  $N_2$ ,  $CH_4$ ,  $NH_3$ ,  $SO_2$ ,  $H_2$



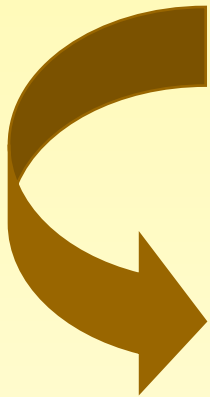
una settimana  
di scariche elettriche

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)	$\begin{array}{c} \text{O} \qquad \text{O} \\    \qquad    \\ -\text{P}-\text{O}-\text{P}-\text{OH} \\   \qquad   \\ \text{OH} \qquad \text{OH} \end{array}$	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**

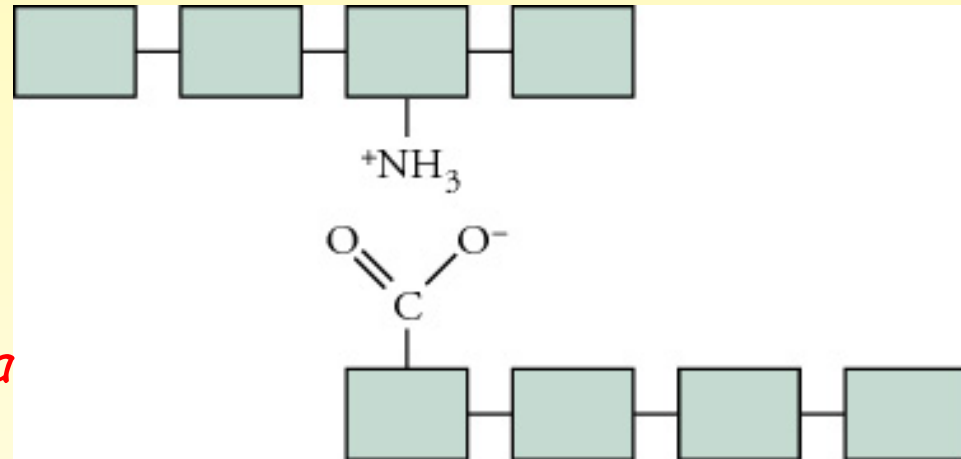
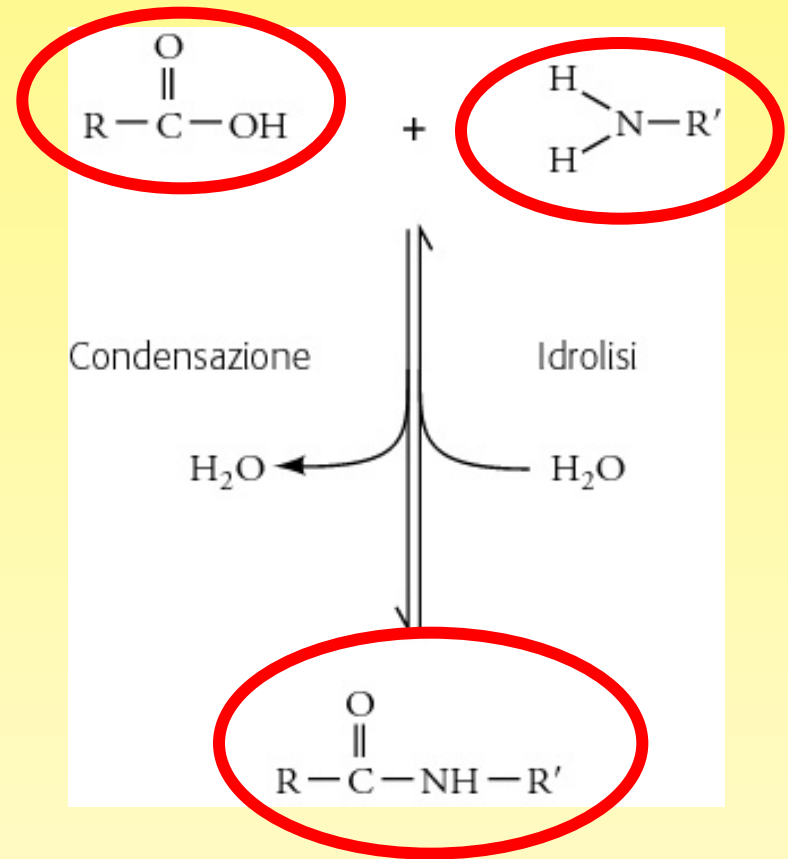
**La presenza di + gruppi funzionali**

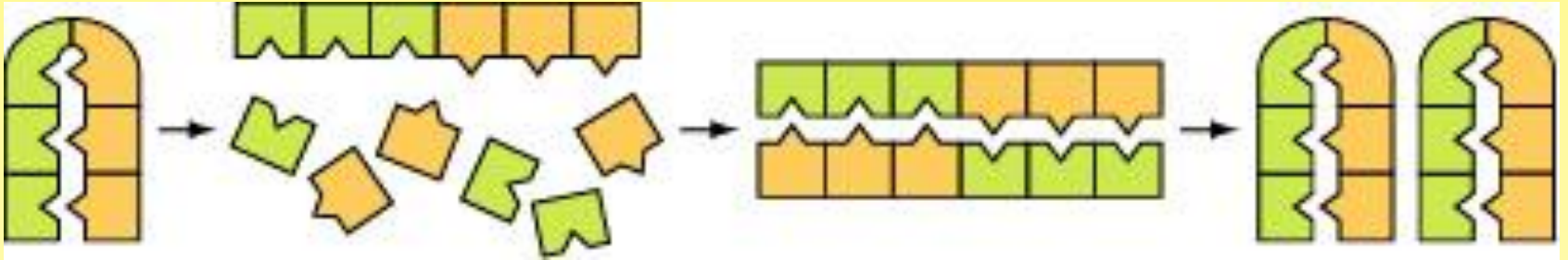
in 1 molecola grande

→ **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*

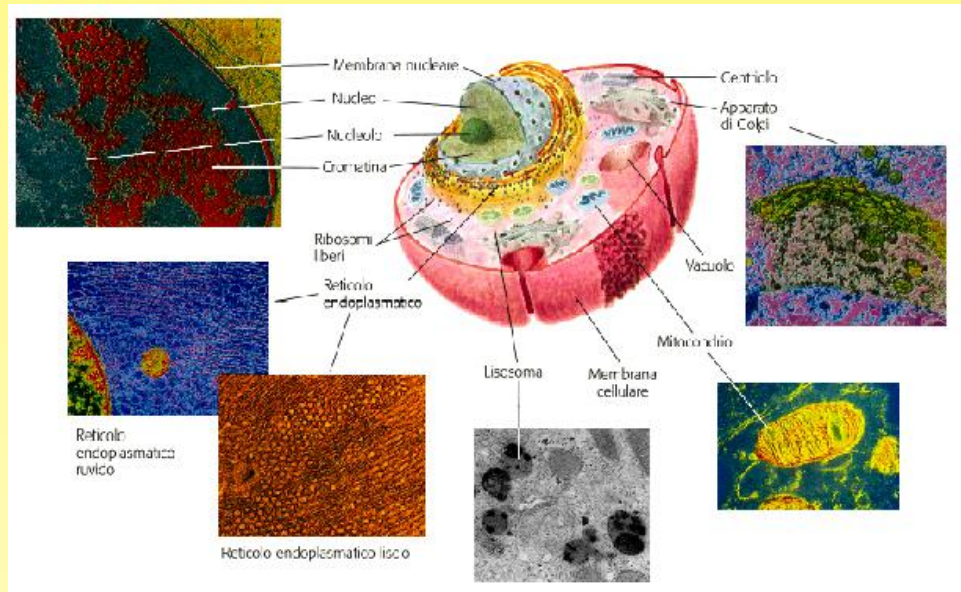
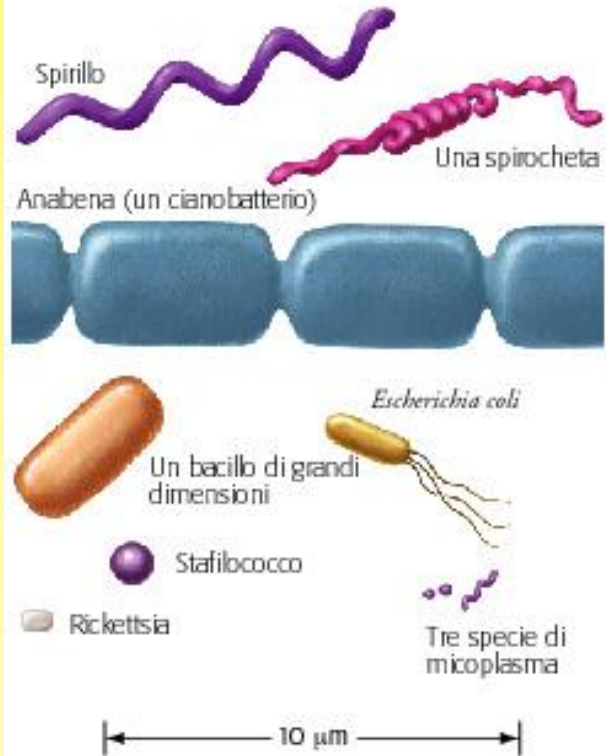
- *i materiali dall'ambiente esterno*
- *i catalizzatori: metalli o argilla dell'ambiente inorganico circostante*

***Escherichia Coli*** è un batterio di 1-2  $\mu\text{m}$ ,  
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<sub>2</sub> a partire dall'H<sub>2</sub>O



**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)

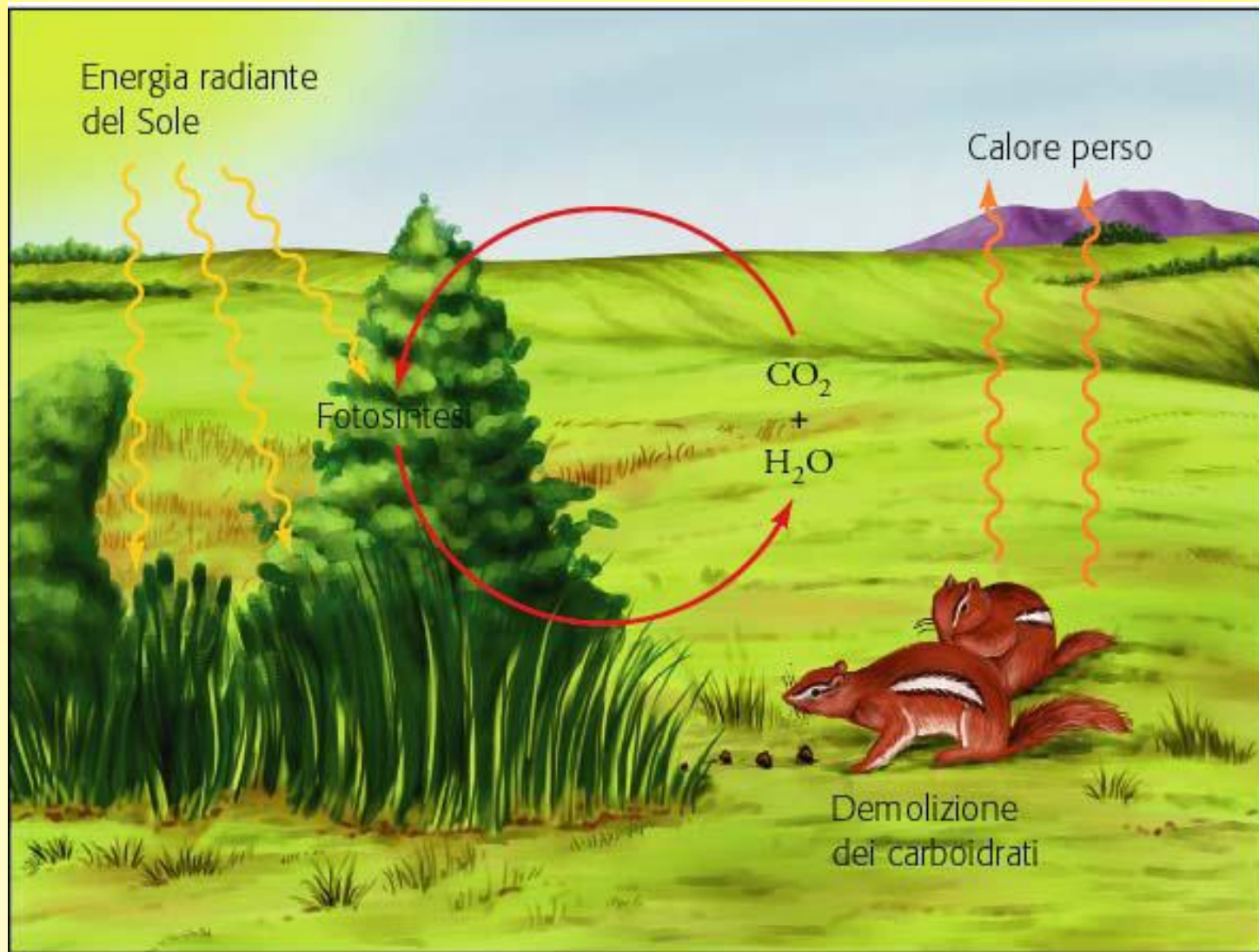
E' lo studio dell'energia nelle sue forme  
le sue trasformazioni e i suoi effetti sulla materia

## I<sup>A</sup> 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

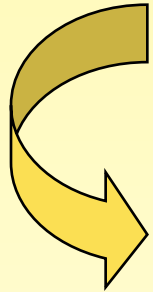
**Sono sistemi aperti** e non possono essere mai all'equilibrio

*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?*

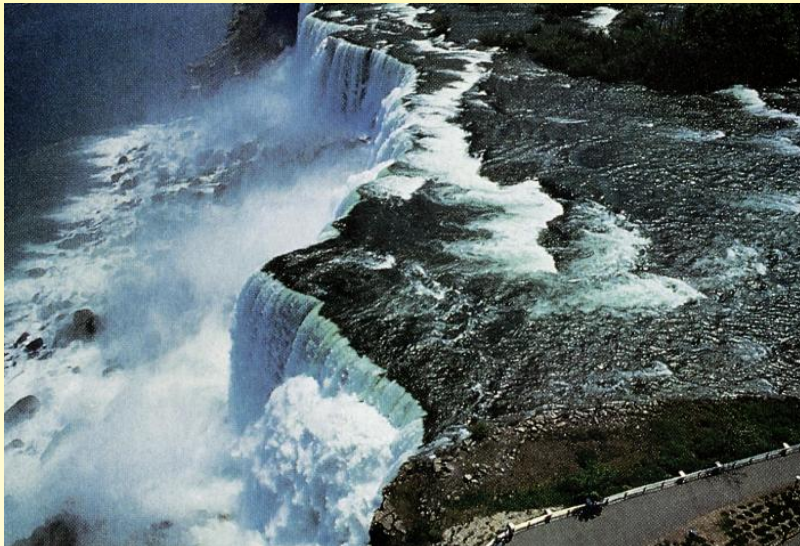


- Per studiare le trasformazioni energetiche
- Per verificare se un processo può avvenire

# Primo principio della termodinamica

In ogni processo la variazione totale di energia del sistema

**$\Delta E$  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*

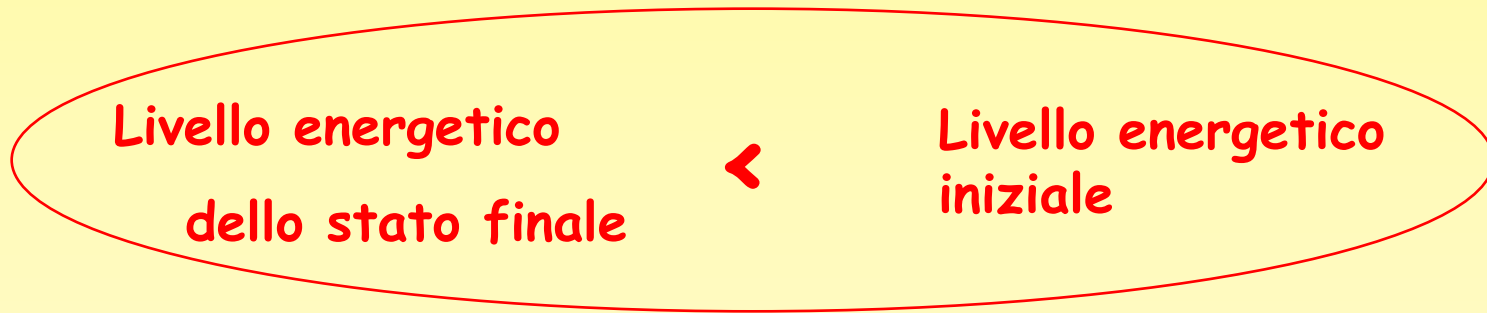
**Energia interna (E):** somma delle diverse energie cinetiche e di interazione delle particelle di un sistema

*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**

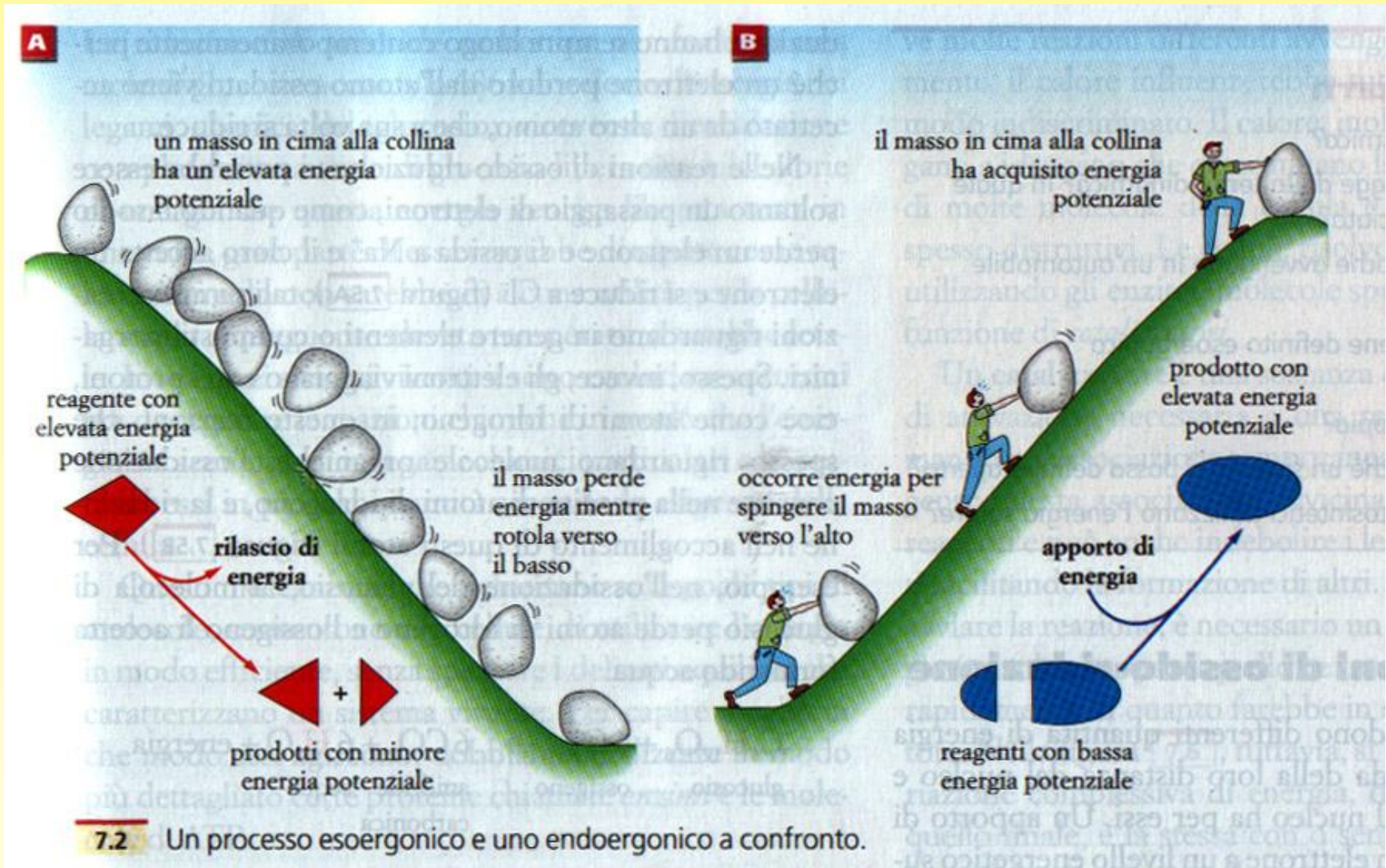
**→ richiesta di una certa energia di attivazione**

**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*

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

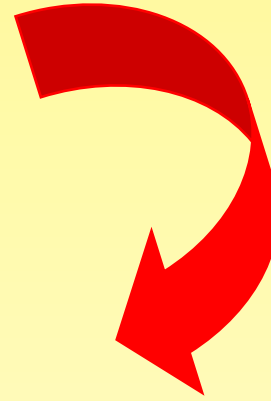
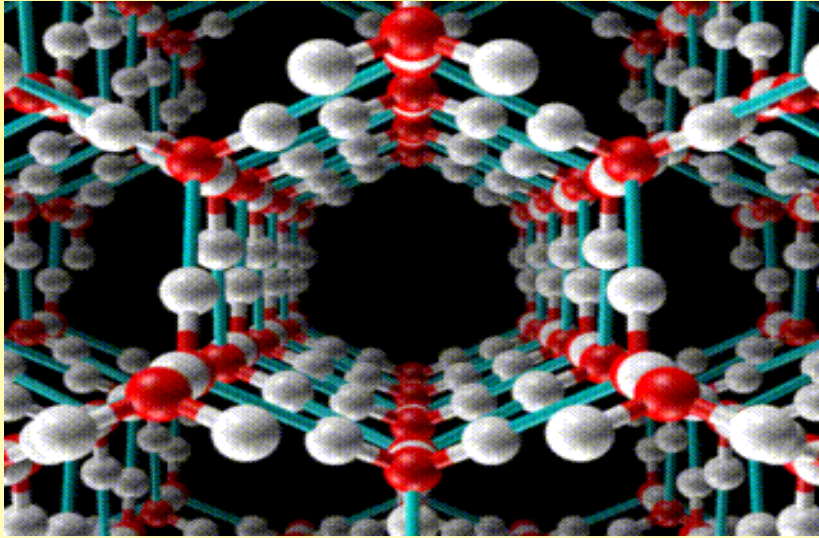
In un processo a T costante il calore assorbito è legato alla funzione entropia S secondo la relazione

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

per un processo a P = costante diventa



I processi spontanei devono comportare  
un aumento di Entropia +  $\Delta S$

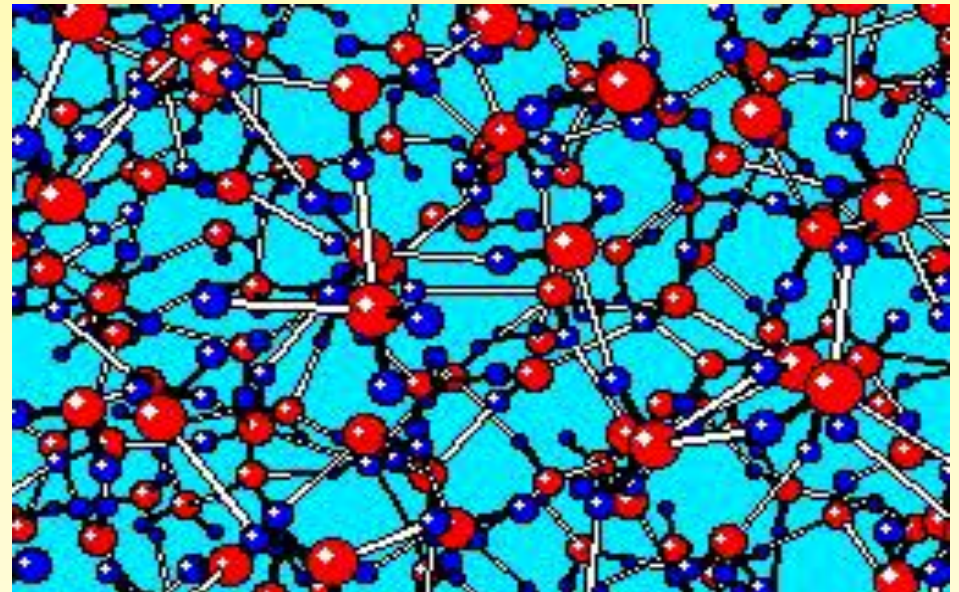


Un sistema può  
essere ordinato a  
spese del disordine  
del suo ambiente  
circostante

La direzione di tutti i  
Processi spontanei

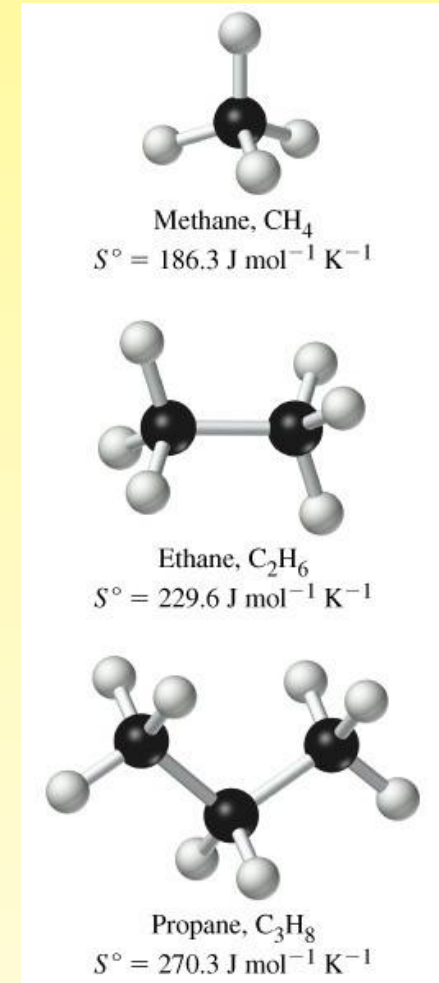
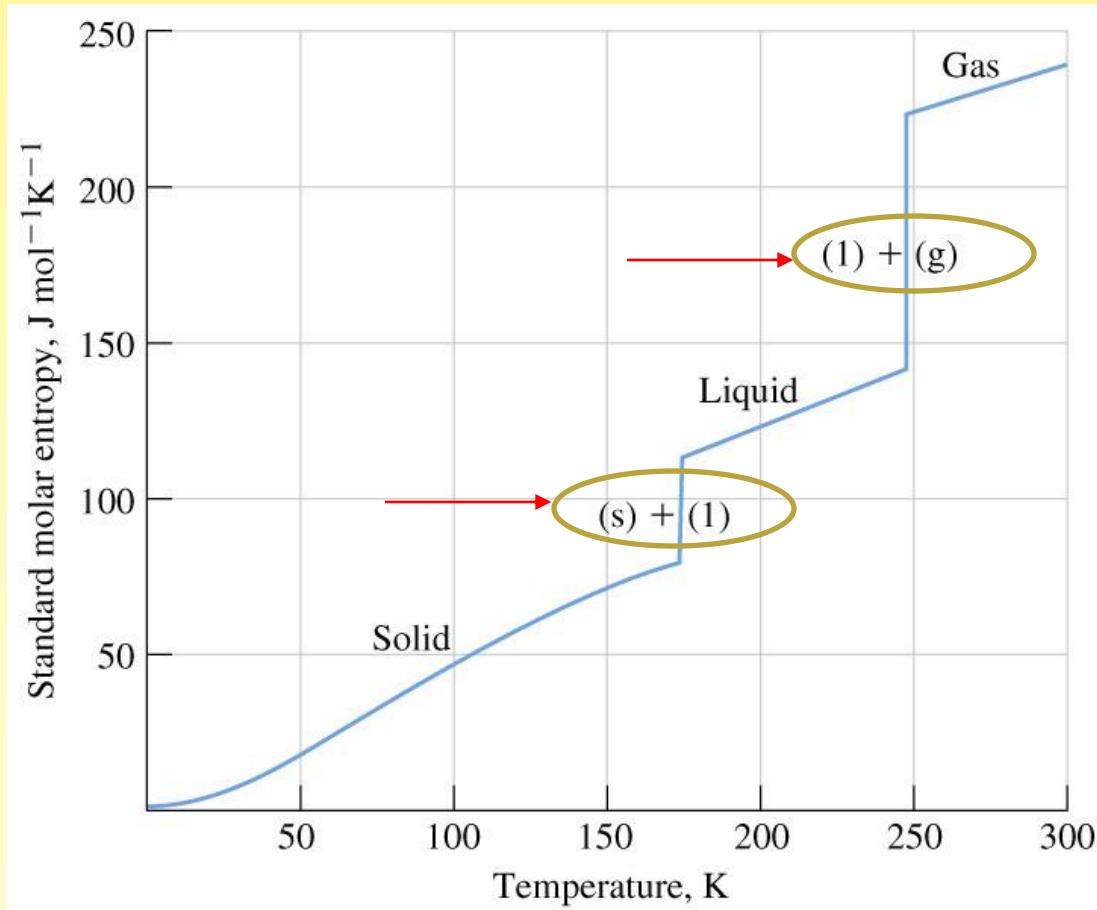


Aumento della entropia o  
casualità dell'universo



# 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

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

$\Delta G$  e  $\Delta H$  si esprimono in calorie  
 $T = ^\circ\text{Kelvin}$ ,  $\Delta S = \text{cal/grado}$

$\Delta G$  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

$\Delta G$  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

Il  $\Delta G$  indica quanto una reazione sia lontana dalla posizione di equilibrio

Più lontana è la reazione dall'equilibrio



maggiore sarà  $\Delta G$

- La velocità di una reazione è indipendente dal  $\Delta G$

Per la reazione



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

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

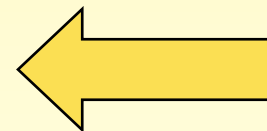
$\bar{G}_c$ ,  $\bar{G}_d$ ,  $\bar{G}_a$  e  $\bar{G}_b$  rappresentano l'energia parziale molare o potenziale chimico è funzione della concentrazione

*Gibbs dimostrò che la variazione di energia libera di una qualsiasi reazione chimica ( $\Delta G$ ) dipende dalla variazione di energia libera standard ( $\Delta G^\circ$ ) e da un termine che esprime le concentrazioni iniziali di reagenti e prodotti*

$\Delta G^\circ =$  variazione di energia libera in condizioni STANDARD:

*è una costante termodinamica tipica della reazione*

- Concentrazione di ogni reagente è 1 M
- $T = 25^\circ\text{C}$  (298°K)
- $P = 1 \text{ atm}$



## 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 $\Delta G^\circ$ e $K_{eq}$

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

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



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

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

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

Il  $\Delta G^\circ$  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)  $\Delta G^\circ$  è una costante
- 2) Termine variabile che dipende dalle conc di reagenti e prodotti, dalla stechiometria della reazione e dalla T

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

## RIASSUMENDO

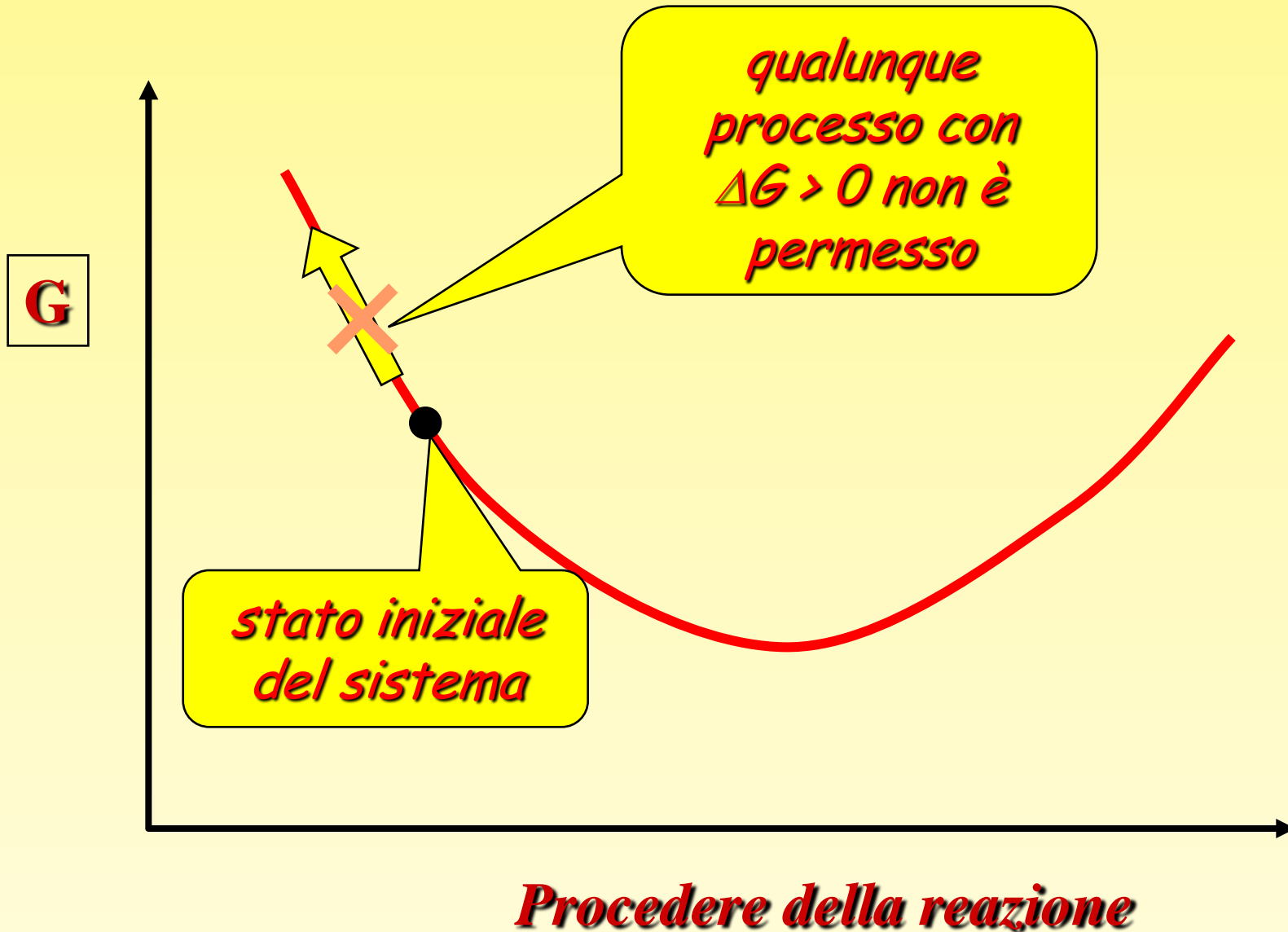
- $\Delta G^\circ$  è una costante per ogni reazione chimica a una data temperatura
- $\Delta G$  varia con le concentrazioni dei reagenti e dei prodotti, la stechiometria della reazione e la temperatura
- $\Delta G = \Delta G^\circ$  quando Reagenti e Prodotti sono a concentrazione = 1 M
- E' il  $\Delta G$  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  $\Delta G$  dell'intero processo sarà uguale alla somma dei  
valori di  $\Delta G$  delle singole reazioni*

# Variazione di $G$ durante una reazione



# Variazione di $G$ durante una reazione



# Variazione di $G$ durante una reazione

