

# Corso di Chimica e Propedeutica Biochimica (tecniche laboratorio)

## 1. Concetti introduttivi.

La chimica, come la medicina, è una scienza empirica, che cerca di spiegare con teorie scientifiche (leggi) alcuni fenomeni naturali, quali le trasformazioni cui la materia può andare incontro; pertanto lo studio della chimica richiede non solo la comprensione delle teorie, ma anche la conoscenza dei fenomeni naturali che la teoria descrive: in questo senso ha grande valore la conoscenza, purtroppo nozionistica, di una grande massa di informazioni.

Questa raccolta di appunti vuole servire semplicemente per richiamare l'attenzione dello studente sugli argomenti principali del programma di questo corso di Chimica e per suggerire un metodo di studio. Lo studente, dopo aver letto e studiato la materia sul libro di testo, dovrà sistematicamente interrogarsi sugli argomenti del programma per verificare di averli effettivamente compresi; questa raccolta di appunti può servire come una traccia per ripetere la materia e trovare eventuali lacune. Per facilitare questo compito, l'ultimo capitolo di questo testo contiene una serie di problemi e domande cui lo studente dovrebbe essere in grado di rispondere con sicurezza. È importante osservare che non tutta la materia del programma deve essere "capita": alcune nozioni devono essere semplicemente conosciute e ricordate; la distinzione fra ciò che deve essere "capito" e ciò che deve essere soltanto conosciuto (ad es. la definizione di acido, base e sale; le formule dei composti etc.) dovrebbe risultare chiara dal testo che segue.

Dagli studi effettuati in precedenza lo studente dovrebbe conoscere le seguenti definizioni:

Alcune grandezze e unità di misura relative:

massa:	chilogrammo massa
forza:	Newton, chilogrammo peso
energia:	Joule, caloria
potenziale elettrico:	Volt
carica elettrica:	Coulomb
temperatura:	grado centigrado

Si definisce sistema termodinamico un qualunque insieme di sostanze definito per composizione e proprietà macroscopiche (estensione, temperatura, pressione etc.); ad es. costituiscono sistemi termodinamici l'acqua contenuta in un bicchiere, l'acqua e l'aria contenute in una bottiglia e il pianeta terra nel suo complesso. Un sistema è chiuso se non scambia materia ed energia con l'esterno, aperto in caso contrario. Le proprietà dei sistemi termodinamici possono essere estensive (dipendono dalla quantità di materia del sistema: es. massa) o intensive (non dipendono dalla quantità di materia: es. temperatura).

Nei sistemi termodinamici si possono osservare continuità e discontinuità macroscopiche (si consideri ad es. una bottiglia tappata in cui sono contenute aria ed acqua: sia l'aria che l'acqua sono continue, in quanto ciascuna costituisce una fase, ma c'è discontinuità tra l'una e l'altra fase); a livello microscopico, invece si osserva sempre una discontinuità poiché tutte le sostanze sono costituite da molecole discrete.

## 2. Energia nella chimica e nella chimica biologica.

Si definisce lavoro (o energia meccanica) lo spostamento del punto di applicazione di una forza (ad es. compie lavoro un corpo che cade, poiché il centro di gravità del corpo, ove si applica la forza peso si sposta). Energia potenziale è quella di una forza il cui punto di applicazione è soggetto ad un vincolo (ad es. un corpo sospeso in alto potrebbe compiere lavoro se noi gli permettessimo di cadere; pertanto possiede una energia potenziale).

Calore e lavoro; primo principio della termodinamica.

Il primo principio della termodinamica afferma che in un sistema chiuso (che non scambia né energia né materia con l'ambiente) l'energia interna totale è costante, anche se è possibile la conversione di un tipo di energia in un altro (ad es. lavoro in calore o viceversa; energia potenziale in lavoro etc.). Si definiscono macchine tutti i dispositivi che consentono di trasformare una forma di energia in un'altra; macchine termodinamiche sono quelle che consentono la conversione di calore in lavoro (e viceversa).

Il secondo principio della termodinamica pone però un limite alla possibilità di trasformare calore in lavoro: infatti non è possibile costruire una macchina termica senza disporre di almeno due sorgenti di calore a temperatura diversa, e nella trasformazione di calore in lavoro parte del calore fluisce dalla sorgente più calda alla più fredda e viene utilizzato per aumentare la temperatura della sorgente fredda anziché per produrre lavoro (si veda il ciclo di Carnot). Poiché è invece possibile trasformare integralmente il lavoro in calore, il secondo principio della termodinamica implica che il calore sia una forma di energia di minore "pregio" del lavoro meccanico: è una energia "disordinata" (concetto di ordine e disordine; entropia).

Altre forme di energia: elettromagnetismo, gravità, radiazioni e luce, energia nucleare, possono essere convertite in calore o lavoro o le une nelle altre; la definizione dettagliata di queste forme di energia è oggetto del corso di Fisica.

### **3. Struttura dell'atomo.**

La materia è costituita da particelle piccolissime (atomi e molecole); questo spiega, ad esempio, gli esperimenti di diffusione gassosa e la composizione percentuale in peso delle sostanze secondo rapporti precisi degli elementi costituenti. La chimica deve quindi descrivere la struttura di queste particelle, le più semplici delle quali sono gli atomi.

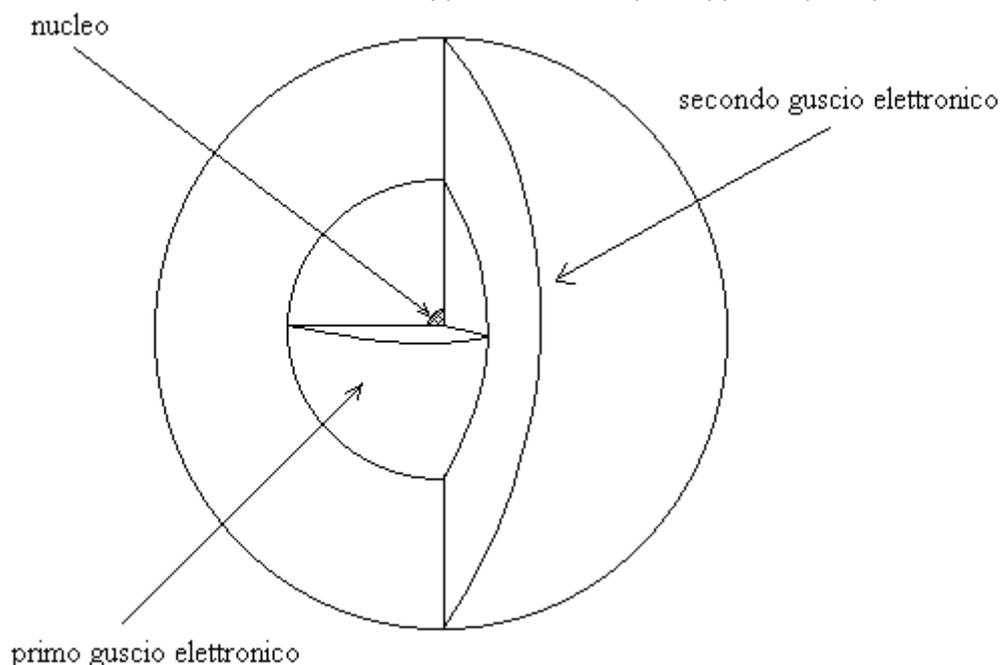
L'atomo di idrogeno secondo Niels Bohr aveva un nucleo centrale dotato di carica positiva intorno al quale si muoveva su un'orbita circolare l'elettrone, più piccolo e dotato di carica negativa; il modello spigava bene la spettroscopia dell'idrogeno, meno bene quella di atomi con più elettroni e male la spettroscopia e la stereochimica di molecole complesse. (Nota: spettroscopia = studio dei fenomeni di interazione tra luce e materia; stereochimica = geometria e forma delle molecole)

Il modello atomico attuale deriva da quello di Bohr e prevede:

- a) Il NUCLEO atomico, centrale, piccolo ma pesante (contiene quasi tutta la massa dell'atomo) e dotato di carica elettrica positiva; è costituito dall'aggregazione di particelle specifiche: protoni (massa = 1, carica elettrica = +1) e neutroni (massa = 1, carica elettrica = 0)
- b) Gli ELETTRONI, periferici, con massa molto piccola (meno di 1/1000 di quella dei protoni) e carica elettrica = -1, che si muovono in aree dello spazio definite "ORBITALI"

Si consideri a titolo di esempio l'atomo di idrogeno nel quale il nucleo contiene più del 99.9 % della massa e ha un diametro di 0.00001 Å mentre l'unico orbitale, sferico e concentrico col nucleo ha un diametro di 1 Å (1 Å = 1 decimo di miliardesimo di metro); con questo rapporto se il nucleo avesse un diametro di 1 m il diametro dell'elettrone sarebbe 10 cm e quello dell'orbitale sarebbe pari a 100 Km.

È importante avere una idea della natura, forma e posizione degli orbitali, perchè questi condizionano le proprietà chimiche dell'atomo. Gli orbitali sono organizzati in "gusci" concentrici attorno al nucleo, il primo più vicino, i successivi più distanti; ogni guscio può contenere uno o più orbitali: il primo uno; il secondo quattro: uno sferico, il terzo nove, etc. Ogni orbitale è un'area di spazio di forma definita e può contenere al massimo 2 elettroni, che ruotano su sé stessi in direzione opposta (hanno "spin" opposto: principio di Pauli).



#### 4. Le molecole; il legame chimico.

Le sostanze chimiche sono generalmente costituite da più atomi di più elementi; ad es. il sale da cucina è costituito da sodio e cloro, l'acqua da ossigeno ed idrogeno e lo zucchero (saccarosio; vedi cap.10) da carbonio, idrogeno e ossigeno. Gli elementi che costituiscono una sostanza sono presenti in essa in rapporti ben definiti e costanti (ad es. 100 g di saccarosio contengono 42 g di carbonio, 51.5 g di ossigeno e 6.5 g di idrogeno). Una sostanza chimica è costituita da particelle infinitesime, tutte uguali tra loro, dette molecole; una molecola è un raggruppamento ordinato di atomi legati tra loro da una specifica interazione, il legame chimico (forte); ad es. la molecola del saccarosio contiene 12 atomi di carbonio, 22 di idrogeno e 11 di ossigeno. Una molecola è esaurientemente descritta dalla sua formula, un elenco degli atomi che la costituiscono: per il saccarosio la formula è:  $C_{12}H_{22}O_{11}$  (il numero che segue il simbolo chimico di ogni elemento è l'indice stechiometrico e va scritto in basso e a destra).

Il LEGAME CHIMICO è costituito da un orbitale derivante dalla sovrapposizione di due orbitali di due atomi diversi (ciascuno contenente un solo elettrone, oppure uno contenente due elettroni e uno vuoto), detto orbitale di legame.

L'energia del legame chimico si misura in calorie per mole e rappresenta la quantità di energia che occorre fornire alla molecola per spezzare il legame (un valore tipico: 100 Kcal/mole). Un legame come quello descritto sopra si chiama covalente ed è detto omopolare se l'orbitale di legame è simmetrico (massima densità elettronica equidistante dai due nuclei), eteropolare se è asimmetrico (massima densità elettronica più prossima ad uno dei nuclei). Si definisce infine ionico un legame fortemente eteropolare nel quale una parte della molecola ha carica positiva, l'altra carica negativa (la polarizzazione dell'orbitale

di legame rende il legame più debole; però nel legame ionico l'attrazione elettrostatica tra la parte positiva e quella negativa ha l'effetto di rinforzare il legame)

In pratica un legame covalente omopolare si stabilisce tra due atomi uguali (es. H-H), uno eteropolare tra due atomi diversi (es. H-Cl). Il legame covalente è rappresentato nella formula come un trattino (quello ionico può essere rappresentato con un trattino o con un punto: cloruro di sodio: Na-Cl o Na.Cl).

INTERAZIONI DEBOLI (Van der Waals, legame idrogeno) non sono dovute alla formazione di orbitali di legame ma a fenomeni di attrazione elettrostatica; energia tipica: 5 Kcal/mole. Le interazioni deboli si stabiliscono non tra atomi ma tra molecole distinte e sono responsabili dello stato di aggregazione della sostanza in esame (gas, liquidi e solidi; vedi oltre, stati di aggregazione della materia nel cap.11).

## 5. La tavola periodica.

Significato della tavola: ordinando gli elementi chimici secondo il peso atomico si osserva che il comportamento chimico fisico varia non casualmente ma secondo una precisa periodicità; ad es. il terzo, l'undicesimo e il diciannovesimo elemento (Li, Na, K) danno ossidi idrossidi e cloruri di formula e proprietà analoghe ( $X_2O$ ,  $XOH$ ,  $XCl$ ); così gli elementi successivi a questi (quarto, dodicesimo e ventesimo, Be, Mg e Ca) danno ossidi, idrossidi e cloruri tra loro analoghi ma diversi da quelli dei precedenti ( $YO$ ,  $Y(OH)_2$  e  $YCl_2$ ). È possibile ordinare gli elementi in una tabella in modo da evidenziare la periodicità del comportamento chimico:

Nota che tra il bario (Ba) ed il lutezio (Lu) si inserisce la serie dei lantanidi e tra radio (Ra) e laurenzio (Lr) quella degli attinidi; nota anche che da un punto di vista biomedico hanno interesse solo gli elementi dei primi tre periodi più lo stagno (Sn) e lo iodio (I); gli altri elementi sono inerti o tossici nei confronti dell'organismo.

Una riga della tabella è definita un PERIODO, una colonna un GRUPPO. Elementi appartenenti allo stesso gruppo hanno la stessa reattività chimica e la stessa configurazione elettronica esterna, ma il livello elettronico esterno è diverso (corrisponde infatti al periodo); elementi appartenenti allo stesso periodo rappresentano i passi successivi del riempimento degli orbitali dello stesso livello (il primo per il primo periodo, il secondo per il secondo etc ...)

Alcuni elementi sono costituiti da una miscela di atomi che hanno peso atomico diverso (ma ovviamente stesso numero atomico, cioè stesso numero di protoni ed elettroni); ad es. si trovano in natura tre tipi di idrogeno con peso atomico pari a 1 (idrogeno, il nucleo è costituito da un solo protone), 2 (deuterio, nucleo costituito da un protone e un neutrone) e 3 (trizio, un protone e due neutroni). Poiché questi "tipi" di atomi hanno la stessa reattività chimica ed occupano lo stesso posto nella tavola periodica sono detti isotopi.

Alcuni isotopi di alcuni elementi sono instabili ed il loro nucleo decade con emissione di radiazioni elettromagnetiche e di particelle di tipo a (nuclei costituiti da due neutroni e due protoni) o di tipo b (elettroni o positroni, cioè elettroni dotati di carica positiva); questo fenomeno è definito RADIOATTIVITÀ (ad es. sono stabili idrogeno e deuterio mentre è instabile il trizio). La radioattività è importante in medicina sia come strumento diagnostico e terapeutico, sia come causa di malattia.

La tendenza di un elemento ad attirare su di sé gli elettroni di un legame chimico in cui è implicato si chiama ELETTRONEGATIVITÀ e viene misurata su una scala da 1 a 4 (scala di

Pauling); un legame tra due elementi di diversa elettronegatività è covalente polare o ionico. Gli elementi con bassa elettronegatività si trovano a sinistra e in basso nella tavola periodica e sono detti metalli (Li, Na, K, Mg, Ca); i non metalli, con alta elettronegatività si trovano a destra e in alto (N, O, F, S, Cl).

Si definisce ENERGIA DI IONIZZAZIONE l'energia che è necessario fornire ad un atomo isolato per estrarne un elettrone e generare o ione positivo  $X^+$  (si confronti questa con la definizione di energia di legame). Si definisce affinità elettronica l'energia rilasciata da un atomo isolato a seguito della cattura di un elettrone per produrre lo ione negativo  $X^-$ .

## 6. Composti chimici inorganici.

Definizione di alcuni termini di uso frequente:

**numero atomico:** il numero di protoni nel nucleo di un elemento (corrisponde al numero di elettroni di quell'elemento).

**numero di massa:** numero di protoni + numero di neutroni nel nucleo

**elemento:** il principio costitutivo della materia (almeno dal punto di vista della chimica); sono circa 90 e non possono essere scissi in componenti più semplici; corrispondono agli atomi.

**sostanza o composto:** una certa quantità di materia alla cui costituzione partecipano più elementi in proporzione costante; le sostanze corrispondono alle molecole e se ne può scrivere la formula chimica. Un caso particolare è dato dalle sostanze elementari, alla cui costituzione partecipano più atomi, tutti dello stesso elemento (ad es. il gas idrogeno,  $H_2$ ).

**miscuglio:** una miscela di sostanze in proporzioni non costanti (es. l'aria, costituita per il 79% da azoto,  $N_2$ , per il 20% da ossigeno,  $O_2$ , e per il resto da altri gas).

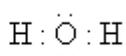
**gruppo:** un atomo o un frammento di molecola immaginati isolati dal resto della molecola cui appartengono (ad es. gruppo ossidrilico O-H, che si trova nelle molecole dell'acido nitrico, della soda, etc.)

ione: indica un atomo o un gruppo di atomi carico per la perdita o l'acquisto di elettroni (es. lo ione idrogeno e lo ione ammonio, v. sotto)

**sale:** un composto nel quale uno ione positivo ed uno ione negativo sono legati con legame ionico; un sale si scioglie in acqua dissociandosi negli ioni costituenti (ad es. NaCl, la cui formula è discussa più avanti, in acqua si dissocia in ione sodio e ione cloro: NaCl)

**valenza:** termine antiquato usato per indicare la capacità di un atomo di formare legami: l'idrogeno forma un solo legame ed è monovalente; l'ossigeno è bivalente etc. La conoscenza della struttura elettronica dell'atomo (quanti elettroni in quali orbitali) rende chiara anche la chimica di elementi la cui valenza è confusa (ad es. l'azoto è trivalente e pentavalente; in composti più rari può essere bivalente e tetravalente).

**ottetto:** altro termine superato ma non inutile. Secondo la teoria degli orbitali gli elettroni vanno da soli o in coppie; però poichè per gli elementi dei primi periodi il completamento della struttura elettronica esterna si ottiene con otto elettroni (2 nell'orbitale  $N_s$  e 6 negli orbitali  $N_p$ , dove N indica il livello elettronico esterno), in molti composti sommando gli elettroni dello strato esterno non usati in legami e quelli dei legami chimici si ottiene otto: ad es. acqua, H - O - H : l'ossigeno ha (nel secondo livello elettronico) due doppietti e due coppie di elettroni in orbitali di legame, perciò dai sei elettroni che ha nello stato atomico passa ad otto nello stato legato; per lo stesso motivo ciascuno dei due atomi di ossigeno nella molecola del gas,  $O = O$ , ha otto elettroni tra propri e condivisi:



strutture elettroniche dell'ossigeno e dell'acqua

Si noti che per gli elementi del primo periodo, idrogeno ed elio, non vale la regola dell'ottetto.

delocalizzazione: fenomeno per cui in molecole complesse sono possibili strutture alternative, dette di risonanza (di solito con scambio di doppi legami), cosicchè la molecola assume caratteristiche intermedie tra quelle delle possibili alternative (si veda, ad es. la formula dell'acido nitrico).

**formula bruta** di un composto è l'elenco degli atomi che lo costituiscono (in gen. partendo dai più elettropositivi; es.  $\text{HNO}_3$  per l'acido nitrico,  $\text{H}_4\text{C}_2\text{O}_2$  per l'acido acetico etc.)

**formula di struttura** è la formula che indica tutti i legami (si veda sotto per l'acido nitrico e più avanti per l'acido acetico)

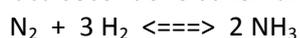
**formula intelligente**, usata solo nella chimica organica, è la formula usata per mettere in evidenza i gruppi più importanti (ad es.  $\text{CH}_3 - \text{COOH}$  per l'acido acetico).

**peso atomico** (o massa atomica): il peso dell'atomo espresso in unità di massa atomica; in pratica corrisponde al numero di massa e si trova nelle tavole.

**peso molecolare** (o massa molecolare): la somma dei pesi atomici degli atomi che costituiscono la molecola; il peso della molecola espresso in unità di massa atomica.

**mole** o grammomole: un numero di Avogadro di particelle (molecole; il numero di Avogadro vale  $6,02 \times 10^{23}$ ); una mole pesa tanti grammi quante sono le unità di massa atomica del peso molecolare.

**reazione chimica**: è il fenomeno per cui uno o più composti (reagenti) si trasformano in uno o più altri composti (prodotti); ad es. azoto e idrogeno possono combinarsi per formare ammoniaca secondo lo schema:



le reazioni chimiche sono in genere reversibili, ma talvolta la reazione inversa può essere estremamente improbabile e in pratica trascurabile. Il numero di molecole (di ogni composto) che partecipano alla reazione si chiama coefficiente stechiometrico (per la reazione dell'esempio i coefficienti sono 1 per  $\text{N}_2$ , 3 per  $\text{H}_2$  e 2 per  $\text{NH}_3$ ). In una reazione si conservano (cioè sono uguali per i reagenti ed i prodotti) le masse (ad es. 1 mole di azoto, che pesa 28 g, si combina con 3 moli di idrogeno, che pesano 6 g, per produrre due moli di ammoniaca, che pesano 34 g, e  $28\text{g}+6\text{g}=34\text{g}$ ); gli atomi (nell'esempio precedente due grammoatomi di azoto si combinano con 6 grammoatomi di idrogeno per formare 2 moli di ammoniaca che contengono 2 grammoatomi di azoto e 6 grammoatomi di idrogeno); la carica elettrica totale (nell'esempio pari a zero per i reagenti e a zero per i prodotti; poiché non si possono formare cariche positive senza formarne anche di negative, nella reazione  $\text{NaCl} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$  sono pari a zero sia la carica dei reagenti che la somma delle cariche dei prodotti)

**ossidazione e riduzione** (origine storica dei termini era la combinazione con e dissociazione dall'ossigeno): in un legame covalente eteropolare l'orbitale di legame è deformato e gli elettroni che lo occupano si trovano preferenzialmente in prossimità dell'atomo più elettronegativo che si definisce ridotto (cioè ha acquistato elettroni), mentre l'atomo più positivo (che ha perduto elettroni) si dice ossidato. In una reazione di ossidoriduzione si ha quindi trasferimento (completo o solo parziale) di elettroni.

#### TABELLA : Formule di alcuni composti inorganici di interesse biomedico:

##### ACIDI

cloridrico	$\text{HCl}$	forte, presente nel succo gastrico
nitrico	$\text{HNO}_3$	forte, caustico
solforico	$\text{H}_2\text{SO}_4$	forte, caustico
fosforico	$\text{H}_3\text{PO}_4$	debole, presente nel sangue
borico	$\text{H}_3\text{BO}_3$	debole, antisettico per uso oftalmico
carbonico	$\text{H}_2\text{CO}_3$	debole, nel sangue in equilibrio con l'anidride carbonica ( $\text{CO}_2$ )
acetico	$\text{CH}_3\text{COOH}$	debole

## BASI

Idrossido di sodio	NaOH	base forte, caustico
Idrossido di potassio	KOH	base forte, caustico
Idrossido di calcio	Ca(OH) <sub>2</sub>	base forte poco solubile, caustico
Idrossido di magnesio	Mg(OH) <sub>2</sub>	base forte poco solubile, antiacido
Idrossido di alluminio	Al(OH) <sub>3</sub>	base forte poco solubile, antiacido
Ammoniaca	NH <sub>3</sub>	base debole; prodotto metabolico; tossica

## SALI

cloruro di sodio	NaCl	non da idrolisi; ubiquitario
cloruro di ammonio	NH <sub>4</sub> Cl	idrolisi acida
solfato di bario	BaSO <sub>4</sub>	poco solubile, radioopaco, non da idrolisi
carbonato di calcio	CaCO <sub>3</sub>	poco solubile, idrolisi basica
fosfato di calcio	Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	poco solubile, presente nelle ossa
fosfati acidi di sodio	Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> e NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	presenti nel sangue
solfato di magnesio	MgSO <sub>4</sub>	poco solubile, lassativo
acetato di sodio	CH <sub>3</sub> COONa	idrolisi basica
bicarbonato e carbonato di sodio	NaHCO <sub>3</sub> e Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	idrolisi basica
bromuro di potassio	KBr	non da idrolisi, sedativo
ioduro di potassio	KI	non da idrolisi, componente della dieta
permanganato di potassio	KMnO <sub>4</sub>	non da idrolisi, ossidante

Formule di struttura di alcuni composti semplici:

H - Cl : legame covalente eteropolare; l'idrogeno appartiene al primo periodo e al primo gruppo, il cloro appartiene al 3 periodo e al settimo gruppo.

Na - Cl : vale in parte quanto detto per H-Cl (si confrontino anche le strutture elettroniche dell'idrogeno e del sodio dalla tavola periodica); questo legame, è fortemente eteropolare e l'attrazione elettrostatica contribuisce per circa il 75 % all'energia di legame (leg. ionico). In realtà non è possibile definire una vera molecola per questo composto: infatti il solido è un reticolo cristallino con struttura:



O = C = O : anidride carbonica: il carbonio ha quattro elettroni nei quattro orbitali dello strato esterno e pertanto può formare quattro orbitali di legame; l'ossigeno ha 6 elettroni nei quattro orbitali esterni e pertanto ha due orbitali completi (non usati per formare legami) e due orbitali contenenti un elettrone ciascuno, usati per formare legami. Ogni atomo di ossigeno forma quindi due legami con l'atomo di carbonio.

H - N - H : ammoniaca: tre legami semplici tra gli elettroni spaiati dell'azoto e l'unico elettrone di ciascuno dei tre atomi di idrogeno. L'azoto conserva una coppia di elettroni e non la usa per fare legami (infatti può impegnarla in un legame speciale -dativo- con uno ione idrogeno, cioè con un atomo di idrogeno che ha perso l'elettrone; il composto risultante è lo ione ammonio: NH<sub>4</sub><sup>+</sup>

## 7. Mole e numero di Avogadro; stati di aggregazione della materia.

La mole è una misura della massa di una sostanza ed è definita come quella quantità di sostanza che contiene  $6.02 \times 10^{23}$  molecole (il numero di Avogadro; corrisponde a 602.000 miliardi di miliardi). Il numero di Avogadro non è scelto a caso, ma rappresenta quella quantità di sostanza che pesa tanti grammi quante unità di massa atomica il peso formula (cioè se l'atomo di H pesa 1 e la molecola  $H_2$  pesa 2, una mole di  $H_2$  pesa 2 grammi; per contro l'ossigeno,  $O_2$ , pesa 32 e una mole di ossigeno pesa 32 grammi, ma sia una mole di ossigeno che una di idrogeno contengono un numero di Avogadro di particelle) Il rapporto tra peso (P), peso molecolare (PM) e numero di moli (n) è:

$$n = P / PM \quad (\text{e } P = n \times PM).$$

Gli stati di aggregazione della materia sono tre: GASSOSO, LIQUIDO, SOLIDO.

Un gas occupa tutto il volume che ha a disposizione (può cioè espandersi) e, se tra le diverse molecole ci sono interazioni trascurabili, i parametri pressione, volume e temperatura (P, V e T) sono legati dalla equazione di stato dei gas ideali (o perfetti):  $PV = nRT$  (dove n rappresenta il numero di moli e R la costante universale dei gas, 0.082 se espressa in litri, atmosfere e gradi Kelvin). A bassa temperatura e elevata pressione i gas non si comportano più in modo ideale e non rispettano l'equazione di stato (gas reali). La legge di Avogadro (volumi uguali di gas diversi, alle stesse condizioni di temperatura e pressione contengono lo stesso numero di molecole) può facilmente essere derivata dall'equazione di stato: infatti si abbiano per i due gas le condizioni  $P_1.V_1 = n_1.R.T_1$  e  $P_2.V_2 = n_2.R.T_2$ ;

se  $P_1=P_2$ ,  $V_1=V_2$  e  $T_1=T_2$ , allora si avrà che:

$$n_1 = P_1.V_1 / R.T_1 = P_2.V_2 / R.T_2 = n_2.$$

Una miscela di gas diversi (tutti ideali) si comporta come un gas ideale e si definisce pressione parziale di ciascuno dei gas la pressione che quel gas eserciterebbe se fosse solo ad occupare il volume occupato dalla miscela; la pressione della miscela corrisponde alla somma delle pressioni parziali. Ad es. l'aria è una miscela gassosa costituita per il 79 % da azoto, per il 20 % da ossigeno e per l'1 % da altri gas; ad 1 atm, le pressioni parziali sono:  $p_{N_2} = 0.79 \text{ atm}$ ,  $p_{O_2} = 0.2 \text{ atm}$ .

Un liquido ha volume definito ma forma indefinita (si adatta a recipiente che lo contiene). Lo stato liquido, come quello gassoso, è caratteristico di composti caratterizzati da molecole piccole e ben definite ed è sempre in equilibrio con una fase gassosa (ad es. l'acqua in una bottiglia è in equilibrio con il vapore d'acqua nella fase gassosa che sovrasta il liquido).

Il solido ha volume e forma definiti. Un solido potrebbe essere un liquido congelato (ad es. il ghiaccio) e quindi corrispondere ad un composto con molecole ben definite, oppure potrebbe essere un unico cristallo molecolare (si vedano ad esempio il cloruro di sodio, ed il diamante, reticolo cristallino composto di atomi di carbonio legati tra loro con legami covalenti; analogo ma non uguale è il caso del reticolo metallico)

La stessa sostanza può assumere tutti gli stati di aggregazione, in funzione delle condizioni di temperatura e pressione.

Si consideri il caso dell'acqua come esempio. A temperature molto elevate (400-500°C) le molecole di acqua ( $H_2O$ ) sono animate da una energia cinetica così elevata che supera di molto l'energia delle possibili interazioni tra le molecole; pertanto ogni molecola è insensibile alla presenza delle altre e in queste condizioni l'acqua si comporta come un gas perfetto.

Abbassando la temperatura (a 100-200°C) l'energia cinetica delle molecole diminuisce e l'acqua, pur sempre gassosa, non è più un gas perfetto: la diminuzione del volume del

recipiente provoca aggregazione delle molecole ed un aumento di pressione minore di quello calcolato dall'equazione di stato  $P V = n R T$ .

Abbassando ancora la temperatura (0-100°C) l'acqua condensa ed è liquida (sebbene il liquido sia costantemente in equilibrio con la fase di gas; a queste temperature il gas è propriamente definito un vapore).

Al di sotto di 0°C le forze di attrazione intermolecolari sono così importanti rispetto all'energia cinetica delle molecole, che l'acqua congela in un solido (il ghiaccio).

Da questo esempio possiamo trarre le seguenti conclusioni:

- 1) le molecole dell'acqua sono attratte le une contro le altre
- 2) la temperatura del sistema condiziona il movimento delle particelle (la loro energia cinetica media), in modo tale che alta temperatura (alta velocità media delle molecole) favorisce la separazione delle molecole.

Le interazioni tra molecole diverse si chiamano legami deboli e sono molto diverse dai legami chimici (non corrispondono alla formazione di orbitali molecolari). Noi ricordiamo:

**L'interazione dipolo - dipolo** che si instaura tra molecole nelle quali ci sia separazione parziale di carica (ad es. HCl, che ha un legame covalente eteropolare, è una molecola nella quale gli elettroni di legame si trovano più vicini al cloro che all'idrogeno; pertanto la molecola ha un polo positivo (H) e uno negativo (Cl) ed è detta un dipolo; le molecole di HCl tenderanno spontaneamente ad orientarsi in questo modo: H-Cl ... H-Cl ... H-Cl).

**L'interazione tra dipoli indotti** si instaura tra molecole che pur non essendo dipoli permanenti possono presentare temporanea separazione di carica ai due capi di un legame covalente (questa è l'interazione tra le molecole degli alcani allo stato liquido, quali, ad es. le benzine).

**Il legame idrogeno**, un caso particolare di interazione dipolo - dipolo, che si verifica quando un atomo di idrogeno legato ad un elemento elettronegativo si trovi in prossimità di un altro elemento elettronegativo (ad es.:  $\text{CH}_3\text{-O-H} \dots \text{O}=\text{CH}_2$ ).

Le transizioni di stato sono i fenomeni per cui la stessa sostanza passa da uno stato di aggregazione ad un altro:

solido ---> liquido :	fusione
liquido ---> solido :	solidificazione
liquido --> gas :	evaporazione
gas ---> liquido :	condensazione
solido ---> gas :	sublimazione
gas ---> solido :	brinamento

Nel corso di ogni transizione di fase viene ceduto od assorbito calore senza variazione di temperatura (calore latente della transizione di fase); in particolare calore viene ceduto nel processo che comporta formazione di legami deboli (solidificazione, condensazione), assorbito nel processo che comporta rottura di legami deboli (fusione, evaporazione). Il grafico che riporta le curve relative alle transizioni di stato in funzione dei parametri temperatura e pressione si chiama diagramma di stato.

Si definisce fase di un sistema termodinamico un aggregato omogeneo di uno o più composti; pertanto un gas o una miscela di gas costituiscono una sola fase, un gas in equilibrio con un liquido due fasi, due liquidi immiscibili ancora due fasi, etc.... Un sistema è omogeneo se contiene una sola fase, eterogeneo se contiene più fasi.

## 8. Soluzioni; proprietà colligative.

Una soluzione è un sistema omogeneo in fase liquida o gassosa, costituito da più di una sostanza; ad es. l'acqua è un sistema omogeneo ma non una soluzione (c'è una sola sostanza), mentre una miscela di acqua e alcol etilico è una soluzione (infatti la miscela è omogenea; provare per credere). Per contro un sistema contenente acqua e olio non è omogeneo (ha due fasi perchè i due liquidi non si mescolano) e pertanto non costituisce una soluzione. Qualunque miscela gassosa è omogenea (e pertanto è una soluzione, anche se non ha interesse pratico definirla come tale), e molte miscele tra liquidi o tra un liquido e un solido lo sono (es. acqua e sale; acqua e zucchero; acqua e acido cloridrico, acetone ed etanolo, etc...); per contro solo alcuni solidi molto particolari possono essere considerati soluzioni (ad es. le leghe metalliche sono soluzioni solide). In medicina hanno interesse solo le soluzioni in fase liquida (oltre all'aria che è una miscela gassosa, come già osservato).

In una soluzione si definisce solvente il composto presente in maggior quantità e soluto (o soluti) quello (o quelli) presenti in quantità minore.

Nota 1: la forza del legame ionico dipende dal solvente in cui il composto si trova; una sostanza come il sale NaCl è stabile in aria ma non in acqua e in soluzione si ha la reazione:  $\text{NaCl} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$ . Un soluto che si dissocia in acqua si definisce un elettrolita; sono elettroliti i sali, gli acidi e le basi.

Nota 2: i gas si sciolgono nei liquidi; se tra il gas e il solvente non c'è reazione chimica, la concentrazione del gas in soluzione è direttamente proporzionale alla pressione parziale che il gas esercita sulla soluzione (legge di Henry). Ad esempio l'ossigeno si scioglie in acqua seguendo la legge di Henry mentre nel sangue reagisce con una proteina (l'emoglobina presente nei globuli rossi) e pertanto il sangue, a parità di pressione parziale del gas, contiene molto più ossigeno dell'acqua; per contro l'anidride carbonica non segue la legge di Henry neppure in acqua perchè da la reazione:  $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3$ .

#### **Unità di misura della concentrazione del soluto.**

Si definisce concentrazione del soluto nel solvente (o nella soluzione) la misura della quantità di soluto in rapporto alla quantità di solvente (o di soluzione); si possono usare varie unità di misura, le più usate tra le quali sono spiegate di seguito.

molarità  $M = \text{numero di moli di soluto} / \text{litri di soluzione} = n/v$

frazione molare  $X_a = \text{moli del componente "a"} / \text{moli totali}$

percentuale in peso  $\% p/p = 100 \times (\text{grammi di soluto} / \text{grammi di soluz.})$

percentuale in volume  $g \% = 100 \times (\text{grammi di soluto} / \text{ml di soluzione})$

In generale per indicare la concentrazione di un soluto si scrive il soluto in questione tra parentesi quadrate (ad es. [Cl<sup>-</sup>] indica la concentrazione dello ione cloruro in soluzione e [Na<sup>+</sup>] = 0.1 M indica che in una soluzione la concentrazione dello ione sodio è 0.1 molare, ovvero 0,1 moli per litro) La relazione  $M = n / V$  ha una importante conseguenza:  $n = M \times V$  (cioè il numero di moli di soluto presenti in un certo volume di soluzione è pari al prodotto della molarità per il volume).

**Diluizione di soluzioni.** Spesso è conveniente preparare i propri reagenti in soluzioni concentrate da diluire col solvente puro per l'uso (ad es. NaCl 1 M in acqua, da diluire a 0.15 M per l'uso); diluire vuol dire aggiungere solvente puro e la regola fondamentale delle diluizioni è:  $C_1 \times V_1 = C_2 \times V_2$  (il prodotto concentrazione della soluzione concentrata x volume della soluzione concentrata è pari al prodotto concentrazione finale x volume finale; l'uguaglianza è dovuta al fatto che il numero di moli del soluto rimane lo stesso prima e dopo la diluizione:  $n = C_1 \times V_1 = C_2 \times V_2$ ).

Le soluzioni hanno molte proprietà importanti, tutte dipendenti dalla natura chimica e dalla concentrazione del soluto (es. acidità, forza ionica, conduttività etc...); alcune proprietà delle soluzioni dipendono solo dalla concentrazione del soluto (e non dalla sua natura chimica) e sono dette colligative.

### **Osmosi e pressione osmotica.**

Se due soluzioni sono separate da una membrana semipermeabile (che cioè può essere attraversata dal solvente ma non dal soluto), si osserva migrazione del solvente dalla soluzione a concentrazione minore verso quella a concentrazione maggiore (fenomeno detto osmosi).

In un tipico esperimento di osmometria i due compartimenti di un tubo ad U (separati da una membrana semipermeabile) vengono riempiti con solvente puro (a) e una soluzione (b). Si assiste al flusso di solvente da a (il cui volume si riduce) verso b (il cui volume aumenta).

Si definisce pressione osmotica la pressione che attira il solvente verso b; la pressione osmotica si misura in atmosfere ed è pari in valore assoluto ed opposta in direzione alla pressione idrostatica che è necessario applicare sopra la soluzione b per impedire il fenomeno dell'osmosi.

La pressione osmotica può essere calcolata con una equazione simile a quella dei gas perfetti:  $p = CRT$ .

I fenomeni osmotici sono molto importanti in biologia e medicina perchè la membrana cellulare è una membrana semipermeabile; ad es. tutte le volte che si pratica ad un paziente una iniezione o una infusione endovenosa è necessario disciogliere il farmaco in una soluzione fisiologica, cioè una soluzione che abbia la stessa pressione osmotica del sangue e dei liquidi tissutali.

Ai fini della medicina e della biologia è importante sottolineare che la pressione osmotica esercitata dalle macromolecole solubili (proteine, polisaccaridi) ad es. attraverso le pareti del capillare sanguigno, è detta pressione oncologica o pressione colloidale-osmotica.

Nota: il fattore di correzione. Le proprietà colligative dipendono dalla concentrazione del soluto ma non dalla sua natura chimica (vedi sopra); per questo motivo un soluto che dissocia nel solvente (ad es. NaCl in acqua, che dissocia in  $Na^+ + Cl^-$ ) si comporta come se la sua concentrazione, ai fini delle proprietà colligative, fosse maggiore di quella analitica (ad es. per NaCl  $p = 2x CxRxT$  e per  $CaCl_2$  che dissocia in  $Ca^{++} + 2 Cl^-$

$p = 3x CxRxT$ ). Il rapporto fra la concentrazione analitica e la concentrazione osmoticamente attiva (detta Osmolarità, OsM) è pari a:  $OsM / M = 1 + \alpha(n_i - 1)$ , dove:

$\alpha$  = grado di dissociazione = molecole dissociate / molecole totali,

$n_i$  (v) = numero di particelle originate dalla dissociazione di una molecola di reagente. Il valore di  $n_i$  è un numero piccolo e in genere intero (2,3,etc.)

Per un sale (NaCl,  $CaCl_2$  etc...)  $\alpha = 1$  e  $p = (n_i)CRT$ ; per un elettrolita debole generico  $0 < \alpha < 1$  e

$p = [1 + \alpha(n_i - 1)] CRT$ .

## **9. Cinetica ed equilibrio chimico: concetti generali.**

Cinetica chimica.

Se un composto qualunque si trasforma in un altro, è possibile studiare la velocità con la quale avviene la reazione che è definita come segue: si definisce tempo di dimezzamento il tempo necessario perchè la concentrazione di reagente diminuisca fino alla metà del valore iniziale; nella reazione

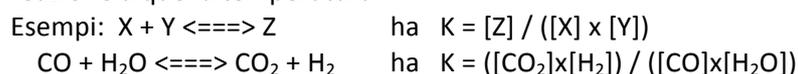
È importante sottolineare che la velocità dipende in ogni istante dalla concentrazione del reagente: infatti se ci sono 1000 molecole ed ognuna ha 1 probabilità su 100 di trasformarsi in B nell'unità di tempo scelta (ad es. 1 secondo),  $v = -10$  molecole A/sec., mentre se ci sono soltanto 100 molecole di A,  $v = -1$  molecola A/sec.

Reazioni reversibili sono quelle nelle quali i prodotti possono ritrasformarsi nei reagenti e sono indicate con una doppia freccia; ad es.:  $A \rightleftharpoons B$ . Tutte le reazioni chimiche sono in realtà reversibili ma in alcune la trasformazione dei prodotti in reagenti è così improbabile che può essere ignorata.

### EQUILIBRIO CHIMICO

L'equilibrio chimico, come definito sopra, è uno stato in cui il sistema sembra fermo e inattivo (le concentrazioni di A e B non variano), mentre in realtà è dinamico (A si trasforma continuamente in B e viceversa). La condizione di equilibrio è data dalla uguaglianza delle velocità della reazione diretta ed inversa  $v_1 = v_2$ .

“In una reazione chimica ad equilibrio, il rapporto fra il prodotto delle concentrazioni dei prodotti ed il prodotto delle concentrazioni dei reagenti (ciascuno elevato al proprio coefficiente stechiometrico) è uguale ad una costante che è caratteristica per quella reazione a quella temperatura.”



Qualunque sistema chimico, comunque costituito, tende sempre a raggiungere la condizione di equilibrio caratteristica delle reazioni possibili e della temperatura.

Reazioni di dissociazione reversibile.

Si chiama reazione di dissociazione quella in cui una molecola di reagente si trasforma in due o più molecole di prodotti; ad es.:  $HCl \rightleftharpoons H + Cl$

Per la prima delle due reazioni si ha che, indicando con C la concentrazione analitica del reagente (cioè quella che era prima che iniziasse la trasformazione) e con a il grado di dissociazione (si veda sopra, proprietà colligative e binomio di van T'Hoff):  $[PCl_5] = (1 - a)C$ ,  $[PCl_3] = [Cl_2] = aC$ .

La legge di azione delle masse può essere espressa come:

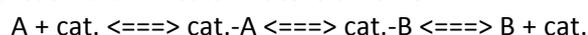
$$K = [PCl_3] \times [Cl_2] / [PCl_5] = aC \times aC / (1 - a)C = a^2 C / (1 - a).$$

### Catalisi chimica

Un caso di particolare interesse in medicina e biologia è quello delle reazioni chimiche che avvengono in presenza di catalizzatori (biologici, organici o inorganici). Il catalizzatore è una sostanza che può combinarsi reversibilmente sia col reagente che col prodotto della reazione ed accelerarne l'interconversione.

Si consideri ad es. la reazione  $A \rightleftharpoons B$

In presenza di un catalizzatore avremo:



Si vede che:

- 1) il catalizzatore (cat.) non compare nella stechiometria della reazione (cioè non viene né prodotto né consumato e la reazione è sempre  $A \rightleftharpoons B$ )
- 2) il meccanismo della reazione è ora più complesso

3) nella legge di azione delle masse il catalizzatore non compare e la condizione di equilibrio è la stessa che era in assenza di catalizzatore.

Il catalizzatore ha la proprietà di reagire rapidamente con A e B e di accelerare la trasformazione di A in B e di B in A (cioè la reazione cat.-A → cat.-B è più rapida di A → B). Pertanto in presenza di catalizzatore lo stesso stato di equilibrio si raggiunge più in fretta.

## 10. Equilibrio chimico in soluzione.

L'acqua va incontro ad una reazione detta autoprotolisi:  $2 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$   
la costante di questo equilibrio chimico, è  $K = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]^2}$ ; assumendo costante la concentrazione della specie  $\text{H}_2\text{O}$  ed integrando questo valore nella costante di equilibrio si ottiene il prodotto ionico dell'acqua:

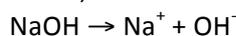
$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+] \times [\text{OH}^-] = 10^{-14} \text{ M}^2.$$

Poiché il prodotto ionico dell'acqua è molto piccolo, è conveniente esprimerlo in forma logaritmica; in pratica si usa il logaritmo cambiato di segno che si definisce  $\text{p}K_w = 14$ ; analogamente le concentrazioni degli ioni idrogeno  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  e ossidrile  $[\text{OH}^-]$  sono meglio espresse nella forma del logaritmo cambiato di segno:

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = 7 \quad \text{e} \quad \text{pOH} = -\log[\text{OH}^-] = 7$$

Trasformando in forma logaritmica il prodotto ionico dell'acqua si ottiene:  $\text{p}K_w = 14 = \text{pH} + \text{pOH}$

Definizione di Arrhenius per gli acidi e le basi: l'acido dissocia ione idrogeno, la base dissocia ione ossidrile; ad es.: acido cloridrico:  $\text{HCl} \rightarrow \text{H}^+ + \text{Cl}^-$ ; idrossido di sodio (una base):



Definizione di Bronsted e Lowry per gli acidi e le basi: l'acido dissocia ione idrogeno, la base si combina con ione idrogeno. Per apprezzare appieno la differenza fra le due definizioni si ricordi che è perfettamente lecito, per Arrhenius, scrivere  $\text{HCl} \rightarrow \text{H}^+ + \text{Cl}^-$ ; però, nella realtà e secondo Bronsted, lo ione idrogeno non si trova

in soluzione come tale ma legato ad qualche altra specie chimica (ad es.  $\text{H}_2\text{O}$  in  $\text{H}_3\text{O}^+$ ). Pertanto, nella realtà e secondo Bronsted, un acido può dissociare solo in presenza di una base che legni lo ione idrogeno e la reazione acido base è sempre e solo lo scambio di uno ione idrogeno tra un donatore (acido) e un accettore (base); ad esempio: acido cloridrico (sec. Bronsted):  $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$ ;

ammoniaca (una base):  $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$

Inoltre, poiché un acido dissociandosi produce uno ione che potenzialmente potrebbe di nuovo ricombinarsi con lo ione idrogeno, nella teoria di Bronsted ad ogni acido è associata una base coniugata (ad es.  $\text{HCl}$  e  $\text{Cl}^-$ ) e ad ogni base un acido coniugato (ad es.  $\text{NH}_3$  ed  $\text{NH}_4^+$ ).

Consegue a queste definizioni che l'acido cambia la concentrazione dello ione idrogeno in soluzione (il pH); però poiché la concentrazione di  $\text{H}_3\text{O}^+$  è legata a quella di  $\text{OH}^-$  dal prodotto ionico dell'acqua, la presenza di un acido in soluzione fa allo stesso tempo aumentare la  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  (diminuzione del pH) e diminuire la  $[\text{OH}^-]$ . Ragionamento analogo si applica alla base che fa aumentare la  $[\text{OH}^-]$  e diminuire la  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  (aumento del pH). Pertanto:

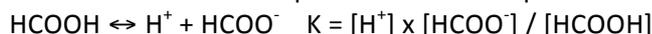
soluzione acida ha $\text{pH} < 7$ ( $\text{pOH} > 7$ )	e	$[\text{H}_3\text{O}^+] > 10^{-7} \text{ M}$
soluzione neutra ha $\text{pH} = 7$ ( $\text{pOH} = 7$ )	e	$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-7} \text{ M}$
soluzione basica ha $\text{pH} > 7$ ( $\text{pOH} < 7$ )	e	$[\text{H}_3\text{O}^+] < 10^{-7} \text{ M}$

**Acidi forti e acidi deboli; basi forti e basi deboli;** loro reazioni.

Un acido si dice forte se in acqua dissocia completamente; indicando la concentrazione dell'acido con Ca si ottiene:

$$[H^+] = C_a \quad pH = -\log C_a$$

Un acido si dice debole se in acqua dissocia solo in parte instaurando un equilibrio del tipo:



la costante di equilibrio degli acidi deboli viene comunemente indicata con  $K_a$ .

In questo caso la concentrazione :

$$[H_3O^+] = \sqrt{K_a \times C_a}$$

Base forte è, in analogia con l'acido forte, una base che in acqua dissocia completamente:



Una base debole, al contrario della base forte, si dissocia parzialmente ed instaura un equilibrio del tipo

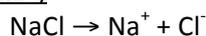


In analogia con il caso dell'acido debole si può scrivere:

$$[OH^-] = \sqrt{K_b \times C_b}$$

L'**idrolisi salina** è il fenomeno per cui un sale può reagire con l'acqua e cambiare il pH della soluzione in cui è disciolto; si verifica quando il sale rilascia in soluzione ioni che corrispondono alla forma dissociata di un acido o di una base deboli. Si considerino i seguenti esempi:

Esempio 1)



Nessuno dei due ioni ( $Na^+ + Cl^-$ ) è capace di reagire con l'acqua e pertanto non ha luogo il fenomeno dell'idrolisi ed il pH della soluzione è 7 (soluzione neutra).

Esempio 2)

Se il sale deriva da acido debole o una base debole invece gli ioni che derivano dalla dissociazione reagiscono con l'acqua e quindi il  $pH \neq 7$  ed in particolare:



pH debolmente basico



pH debolmente acido

Si definisce **soluzione tampone** la soluzione di un acido debole in presenza di un suo sale (oppure la soluzione di una base debole in presenza di un suo sale); una soluzione tampone può assorbire acidi o basi forti con minima variazione di pH. In questo caso il pH della soluzione si può calcolare tenendo conto della concentrazione dell'acido debole e del sale (o della base debole e del sale). Nel caso dell'acido debole:

$$[H_3O^+] = K_a \times C_a / C_s;$$

quest'ultima formula può essere scritta in forma logaritmica come:

$$pH = pK_a + \log (C_s / C_a) \quad \text{dove} \quad pK_a = -\log K_a \quad (\text{legge di Henderson e Hasselbalch}).$$

Le reazioni eseguite in laboratorio (specialmente se sensibili al pH) vengono sempre condotte in presenza di una soluzione tampone per minimizzare le variazioni di pH che potrebbero alterare i valori di funzionalità ottenuti.

Gli **indicatori di pH** sono acidi o basi deboli che hanno colore diverso nella forma dissociata ed indissociata; se aggiunti alle soluzioni in piccolissima quantità, il loro colore indica il prevalere dell'una o dell'altra forma e quindi il pH della soluzione.

Si consideri ad es. l'ipotetico indicatore HIn che dissocia in  $H_3O^+$  e  $In^-$ ; se aggiunto in piccola quantità ad una soluzione di acido o base, varrà la relazione  $pH = pK + \log ([In^-]/[HIn])$  che correla il colore della soluzione (cioè il rapporto  $[In^-]/[HIn]$ ) con il pH attraverso il pK. Attenzione però: questa relazione vale solo se gli ioni  $H_3O^+$  rilasciati dall'indicatore sono in quantità trascurabile rispetto a quelli presenti in soluzione (altrimenti l'indicatore altera il pH della soluzione, essendo un acido debole); pertanto non si può usare un indicatore per misurare il pH dell'acqua. Le cartine al tornasole, comunemente impiegate in laboratorio, sono striscioline di carta imbevute di una soluzione di diversi indicatori.

### Tamponi del sangue.

Il sangue dell'uomo sano ha un pH costante di 7.4 (7.44 nel sangue arterioso, 7.36 nel sangue venoso), grazie alla presenza di diversi sistemi tampone tra i quali è importante ricordare almeno il bicarbonato, che deriva dall'anidride carbonica prodotta nel metabolismo:



In questo tampone l'acido carbonico è poco popolato ad equilibrio ed in genere ci si riferisce alla coppia anidride carbonica / bicarbonato ( $CO_2 / HCO_3^-$ ), che ha  $pK_a = 6.1$  a  $37^\circ C$ . La concentrazione fisiologica di bicarbonato nel sangue è circa 25 mM, quella dell'anidride carbonica circa 1,2 mM (in equilibrio con una pressione parziale del gas nel polmone pari a circa 40 mmHg).

Tabella 4

Riassunto delle formule usate per calcolare il pH di diverse soluzioni.

Soluto	esempio	$[H_3O^+]$	$[OH^-]$	pH
acido forte	HCl	Ca	$K_w/[H_3O^+]$	$-\log Ca$
acido debole	$CH_3COOH$	$\sqrt{(K_a \cdot Ca)}$	$K_w/[H_3O^+]$	$-\log [H_3O^+]$
base forte	NaOH	$K_w/[OH^-]$	Cb	$-\log [H_3O^+]$
base debole	$NH_3$	$K_w/[OH^-]$	$\sqrt{(K_b \cdot Cb)}$	$-\log [H_3O^+]$

sali che danno idrolisi:

di acido debole	$CH_3COONa$	pH basico
di base debole	$NH_4Cl$	pH acido
tampone acido	$pH = pK_a + \log (Cs/Ca)$	
tampone basico	$pOH = pK_b + \log (Cs/Cb)$	

Note sull'uso della tabella:

Ca = concentrazione dell'acido;

Cb = concentrazione della base;

Cs = concentrazione del sale (tutte espresse come molarità);

$K_a$  = costante di dissociazione dell'acido;

$K_b$  = costante di dissociazione della base;

$K_w$  = prodotto ionico dell'acqua;

Per calcolare il pH di una data soluzione occorre scegliere il tipo di soluto, calcolare la  $[H_3O^+]$  (se necessario passando prima per la  $[OH^-]$ ); a questo punto  $pH = -\log [H_3O^+]$ . Per i tamponi si fa prima usando direttamente l'equazione di Henderson e Hasselbalch che da il pH (o il pOH; ricordare che  $pH + pOH = pK_w = 14$ ; quindi  $pH = 14 - pOH$ ).

## 11. Principi di ossidoriduzione

Nelle reazioni di ossidoriduzione si ha trasferimento di elettroni da un donatore ad un accettore. Quando un atomo perde elettroni si ossida, se invece acquista elettroni si riduce.

Molte reazioni di ossidoriduzione emettono grandi quantità di energia (cioè il trasferimento di elettroni da un riducente ad un ossidante è associato ad una perdita di energia degli elettroni stessi che raggiungono una disposizione più stabile attorno ad un atomo più elettronegativo); pertanto queste reazioni sono sfruttate per produrre energia in molte condizioni:

negli esseri viventi (che possono ad es. ossidare il glucosio ad anidride carbonica ed acqua nella reazione:  $C_6H_{12}O_6 + 6 O_2 \rightarrow 6 CO_2 + 6 H_2O$  )

nei motori a scoppio (che possono ad es. ossidare la benzina, una miscela di idrocarburi alifatici, in una reazione del tipo:  $C_7H_{16} + 11 O_2 \rightarrow 7 CO_2 + 8 H_2O$  )

nelle pile elettrochimiche (che possono generare energia elettrica sfruttando reazioni di ossidoriduzione del tipo:  $Zn + CuSO_4 \rightarrow ZnSO_4 + Cu$  )

Potenziale redox standard; elettrodo di riferimento a idrogeno.

La tendenza di un elemento o composti ad andare incontro ad una reazione di ossidoriduzione è espressa dal suo potenziale redox standard (E), misurato rispetto alla ossidoriduzione dell'idrogeno (che ha quindi, su questa scala,  $E = 0$  Volts):  $H_2 \rightleftharpoons 2 H^+ + 2 e^-$  (dove  $e^-$  rappresenta l'elettrone)

alto potere ossidante corrisponde ad un potenziale standard alto (positivo), alto potere riducente corrisponde ad un potenziale basso (negativo).

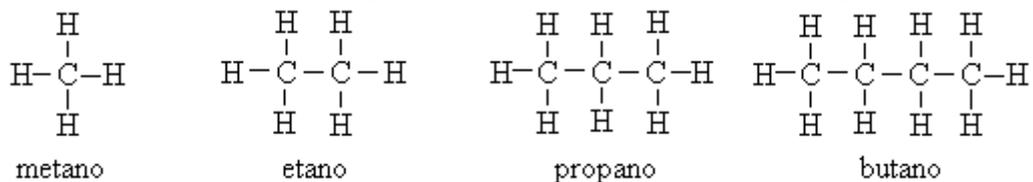
## 12. Introduzione alla chimica organica

Reattività del carbonio: il carbonio appartiene al quarto gruppo e al secondo periodo; ha numero atomico sei e quindi sei elettroni, quattro dei quali nel livello esterno, utilizzabili per formare legami. Gli orbitali che ospitano questi elettroni sono particolari e la loro energia cambia in base al tipo di legame (questi orbitali si chiamano ibridi).

Definizione chimica degli idrocarburi alifatici e aromatici come composti binari contenenti solo carbonio e idrogeno. Gli idrocarburi alifatici comprendono le classi degli alcani, alcheni (e polieni) e alchini; gli idrocarburi aromatici costituiscono una classe unica.

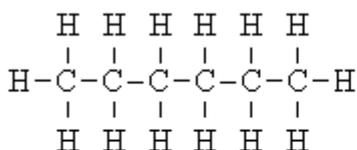
Gli alcani e i cicloalcani. Alcani ramificati.

Gli idrocarburi più semplici sono gli alcani che hanno formule come le seguenti:

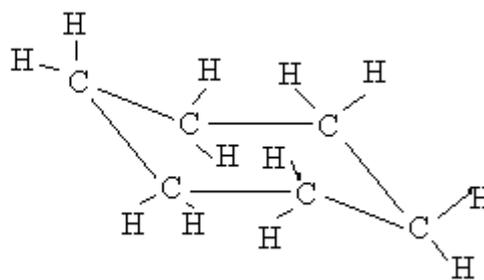


La formula bruta degli alcani è  $C_nH_{(2n+2)}$ ; gli alcani più grandi possono avere fino a 70 atomi di carbonio ( $C_{70}H_{142}$ ).

Esistono poi alcani che hanno formula ciclica, come ad es. il cicloesano:



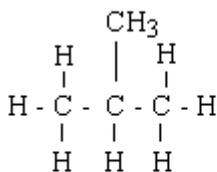
esano



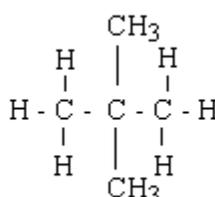
cicloesano

È importante notare che la formula bruta dei cicloalcani è  $C_nH_{2n}$ .

Infine si devono considerare gli alcani e i cicloalcani ramificati (con formule brute identiche a quelle delle forme lineari; ad es. l'isobutano ed il neopentano):



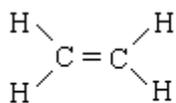
isobutano o 2-metil propano



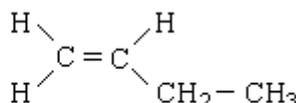
neopentano o  
2,2- dimetil propano

Doppio e triplo legame: alcheni, alchini e loro forme cicliche.

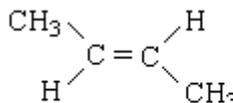
Gli alcheni sono analoghi agli alcani ma presentano un doppio legame:



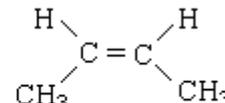
etene



1-butene

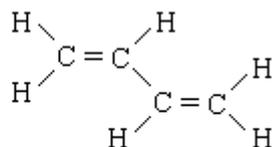


trans 2-butene

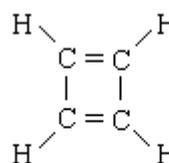


cis 2-butene

La formula bruta degli alcheni è  $C_nH_{2n}$ ; la numerazione degli atomi di carbonio è analoga a quella degli alcani, avendo però cura di iniziare la numerazione dal capo della molecola che consente di dare al doppio legame il numero più basso (cioè non esiste un 3-butene). Si ricordi che il carbonio che non forma legami doppi (orbitali pi greco) ha ibridazione  $sp^3$  e geometria tetraedrica, mentre quello che forma un solo orbitale pi greco (e tre sigma) ha ibridazione  $sp^2$  e geometria trigonale piana; perciò nell'1-butene hanno ibridazione  $sp^2$  il C1 e C2, ibridazione  $sp^3$  il C3 e C4. Anche gli alcheni, come gli alcani esistono in forme cicliche. Analoghi agli alcheni sono i dieni e i polieni, che presentano più doppi legami e possono essere lineari o ciclici; si considerino ad es. il butadiene (formula intelligente:  $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}_2$ ) ed il ciclobutadiene:



butadiene



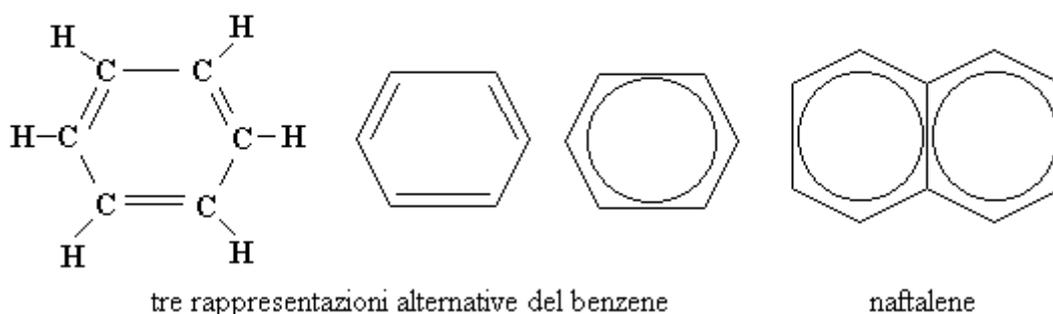
ciclobutadiene

Gli alchini (formula bruta  $C_nH_{(2n-2)}$ ; numerazione come gli alcheni) contengono un triplo legame (ibridazione  $sp$ ); ad es. l'etino ed il propino hanno le formule:  $\text{H} - \text{C} \equiv \text{C} - \text{H}$  e  $\text{H} - \text{C} \equiv \text{C} - \text{CH}_3$

### Il benzene e gli altri idrocarburi aromatici (naftalene, fenantrene).

Gli idrocarburi aromatici sono polieni che formano molecole cicliche (generalmente anelli a sei atomi di carbonio) e ospitano elettroni in orbitali p delocalizzati. A causa dei fenomeni di delocalizzazione degli elettroni questi composti sono particolarmente stabili. La

delocalizzazione degli elettroni viene generalmente indicata rappresentando il benzene come un esagono regolare con un cerchio all'interno:



Nota: non tutti i polieni ciclici sono aromatici; ad es. non lo è il ciclobutadiene, visto sopra, perchè la geometria del composto (un quadrilatero) non corrisponde a quella degli orbitali ibridi  $sp^2$ , la molecola è distorta (non planare) e la delocalizzazione degli orbitali di legame p impossibile; pertanto è facile ottenere l'idrogenazione del ciclobutadiene a ciclobutene e poi a ciclobutano.

## 12-1. I gruppi funzionali.

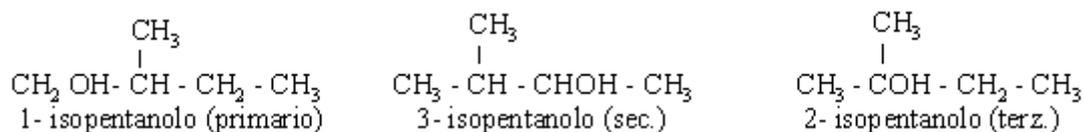
**Definizione di residuo alchilico:** è il gruppo che si ottiene eliminando l'idrogeno terminale di un idrocarburo alifatico (ad es. il metile  $-CH_3$  è il residuo del metano e l'etile  $-CH_2-CH_3$  quello dell'etano); il residuo ovviamente non esiste come tale ma solo all'interno di una molecola più complessa (ad es.  $CH_3-Cl$ , cloruro di metile). Allo stesso modo si può definire il residuo aromatico (ad es. benzile,  $C_6H_5$ , come nel cloruro di benzile  $C_6H_5-Cl$ ).

**Idrocarburi alogenati** sono i derivati nei quali uno o più atomi di idrogeno sono sostituiti da un alogeno (uno degli elementi del 7 gruppo: fluoro, cloro, bromo e iodio); esempi: cloroformio ( $CHCl_3$ ), dicloroetene ( $CHCl = CHCl$ ).

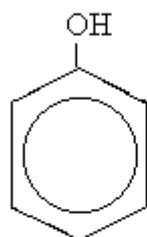
### **Il gruppo ossidrilico (idrossilico): alcoli primari, secondari e terziari.**

Gli alcoli sono composti con formula  $X - O - H$  dove X è un residuo alchilico; si possono considerare prodotti di ossidazione degli idrocarburi corrispondenti. Esempi: metanolo  $CH_3 - OH$ , etanolo  $CH_3-CH_2-OH$ . Nell'alcol primario il gruppo  $-OH$  è legato ad un carbonio primario, nell'alcol secondario ad un carbonio secondario etc. Il nome dell'alcol si forma aggiungendo la desinenza -olo al nome dell'idrocarburo corrispondente (etanolo, propanolo, etc.).

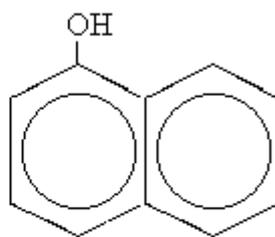
Esempi:



Gli alcoli aromatici sono spesso usati come antisettici; il capostipite della famiglia è il fenolo, l'alcool del benzene:



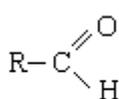
fenolo



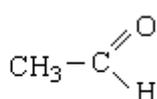
naftolo

**Il gruppo carbonilico: aldeidi e chetoni.**

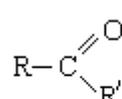
Questo gruppo funzionale ha formula  $(X,Y) - C = O$  ; si possono considerare prodotti di ossidazione degli alcol corrispondenti (primario per l'aldeide, secondario per il chetone). I nomi dell'aldeide e del chetone si formano aggiungendo la desinenza -ale e -one al nome dell'idrocarburo corrispondente.



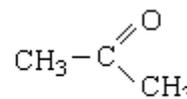
aldeide generica



acetaldeide (etanale)



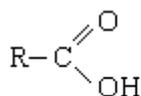
chetone generico



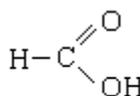
propanone

Nota: l'aldeide etilica (etanale, acetaldeide) è un prodotto tossico del metabolismo dell'etanolo, l'alcol del vino; l'acetone è un prodotto del metabolismo dei grassi in corso di malattie che riducono la disponibilità cellulare di zuccheri (digiuno, diabete mellito) e impartisce un odore caratteristico all'alito del malato.

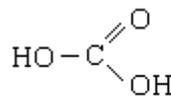
**Il gruppo carbossilico è caratteristico degli acidi organici** ed ha la formula  $-COOH$ :



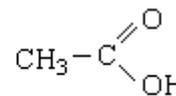
acido carbossilico (generico)



acido formico

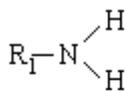


acido carbonico

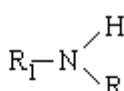


acido acetico

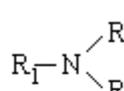
Il gruppo **aminico** primario, secondario, terziario e quaternario contiene azoto e idrogeno. Le amine possono essere considerate derivati dell'ammoniaca e come quest'ultima sono basi deboli.



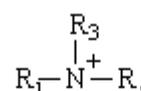
amine: primaria



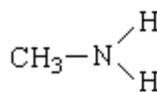
secondaria



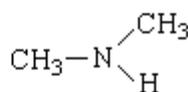
terziaria



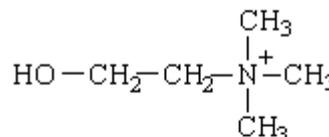
ammonio quaternario



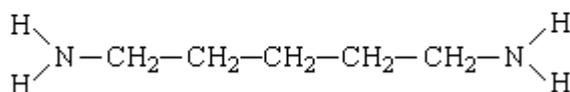
metilamina



dimetilamina

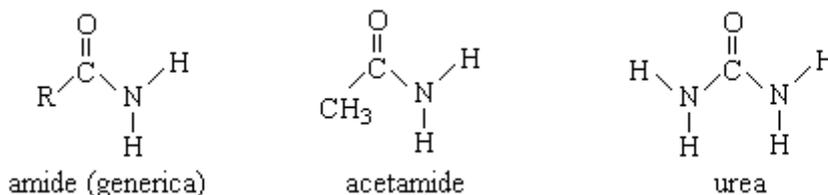


colina (trimetil- etanol- ammonio)



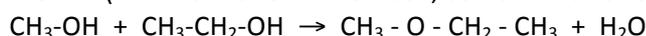
pentametildiamina

**Il gruppo amidico ha la formula -CO-NH<sub>2</sub>**; notevole composto di questa classe è l'urea, l'unica diamide.

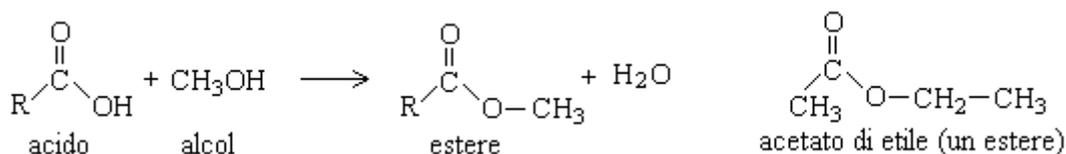


**Principali gruppi derivanti dalla combinazione dei precedenti:**

**etere:** R - O - R' (dalla reazione di due alcoli, con eliminazione di una molecola di acqua):



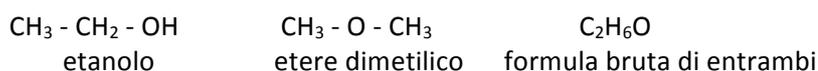
**estere:** R - CO - O - R' (dalla reazione di un alcol con un acido, con eliminazione di una molecola d'acqua).



**anidride:** R - CO - O - CO - R' (dalla combinazione di due acidi, con eliminazione di una molecola d'acqua).

**9. Isomeria.**

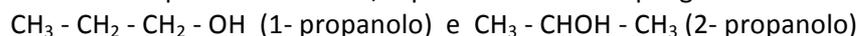
L'isomeria è il fenomeno per cui composti diversi (detti isomeri) possono avere la stessa formula bruta; si considerino ad esempio l'etanolo e il dimetil etere, che hanno le formule seguenti:



**Classificazione elementare delle isomerie: strutturali e steriche.**

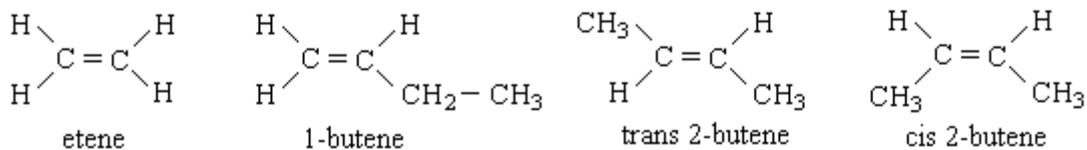
Le isomerie strutturali sono quelle in cui alla stessa formula bruta corrispondono due composti con gruppi funzionali diversi; i due isomeri sono in questo caso molecole con proprietà chimiche e fisiche totalmente diverse (es. etanolo e dimetil etere, vedi sopra). In questo caso è in genere pressoché impossibile convertire un isomero nell'altro (ci sono però eccezioni).

Un caso di isomeria strutturale è l'isomeria di posizione, nella quale il gruppo funzionale è lo stesso ma in posizione diversa; si prendano ad esempio gli isomeri 1- e 2- del propanolo:



Le isomerie steriche sono quelle nelle quali i gruppi funzionali sono gli stessi ma hanno disposizione diversa nello spazio; noi consideriamo solo l'isomeria geometrica (cis-trans), e quella ottica.

**Isomeria geometrica** o cis-trans si verifica in composti che hanno un doppio legame; si considerino ad esempio i due isomeri del 2- butene rappresentati in figura

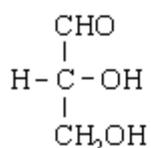


**Isomeria ottica** o chirale si verifica in composti nei quali un carbonio è legato a quattro atomi o gruppi diversi (carbonio asimmetrico). Si considerino ad esempio i due isomeri ottici del 2- butanolo:

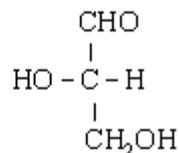


Il carbonio 2 del 2-butanolo è legato a quattro gruppi diversi ( $\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{H}$  ed  $\text{OH}$ ); pertanto da luogo all'isomeria ottica. Immaginiamo che il carbonio 2 del 2- butanolo sia appoggiato sul foglio di carta, che i due gruppi  $\text{C}_2\text{H}_5$  e  $\text{CH}_3$  puntino verso il basso (sotto il piano del foglio di carta) e i gruppi  $\text{H}$  e  $\text{OH}$  puntino verso l'alto: se ora ruotiamo la molecola di destra in modo da renderla simile a quella di sinistra ci accorgiamo che le due strutture, uguali nel disegno, continuano ad essere diverse perchè ora nella molecola di sinistra i gruppi  $\text{C}_2\text{H}_5$  e  $\text{CH}_3$  puntano ora verso l'alto (anzichè verso il basso) e i gruppi  $\text{H}$  ed  $\text{OH}$  verso il basso (anzichè verso l'alto). I due isomeri del 2-butanolo sono tra loro simmetrici ma non uguali e la loro relazione reciproca è la stessa che c'è tra la mano destra e la mano sinistra: ciascuno è uguale all'immagine speculare dell'altro.

I due possibili isomeri ottici di ogni composto che dia luogo a questo tipo di isomeria sono definiti D ed L e si rappresentano scrivendo la formula in modo che la catena carboniosa principale sia verticale, col sostituyente principale in alto; il sostituyente secondario si scrive allora a destra per l'isomero D, a sinistra in quello L; non c'è rapporto tra la configurazione D o L di un carbonio chirale e la sua capacità di ruotare il piano di polarizzazione della luce verso destra (d) o verso sinistra (l); pertanto un composto D potrebbe essere sia d che l.



**D gliceraldeide** (l'OH è a destra; questa molecola è

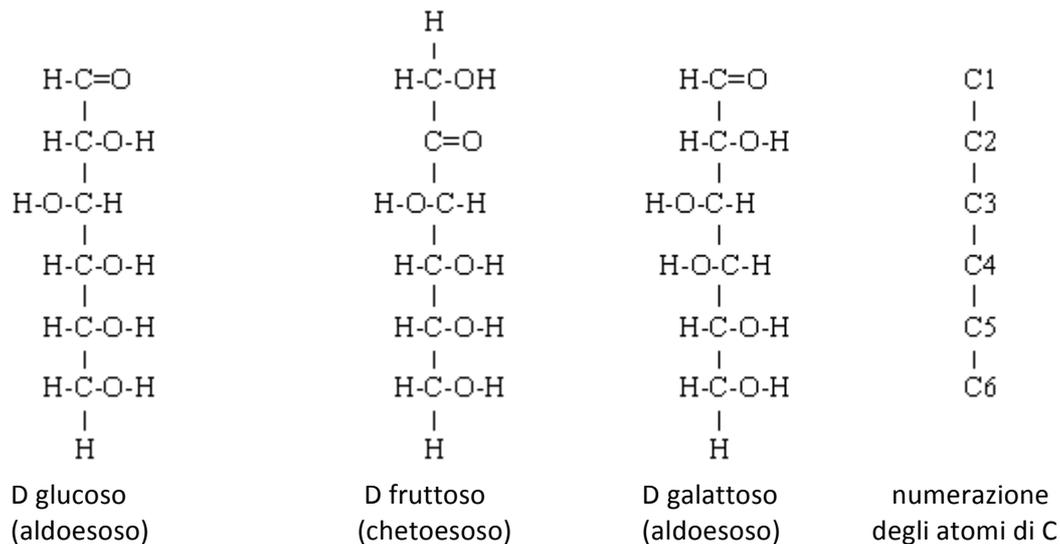


**L gliceraldeide** (l'OH è a sinistra)

## 12-2. I composti organici più complessi: introduzione alla biochimica.

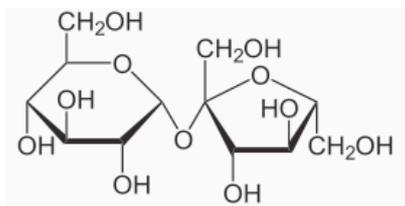
### Carboidrati o zuccheri o glicidi: monosaccaridi e polisaccaridi.

I carboidrati devono il loro nome alla formula generale  $C_n(H_2O)_n$ ; i più semplici rappresentanti di questa classe di composti sono i monosaccaridi, chimicamente poli-idrossialdeidi (aldosi) o poli-idrossichetoni (chetosi):



Gli organismi viventi utilizzano (e producono) solo zuccheri D.

Due monosaccaridi possono formare un legame (detto legame glicosidico) per formare una molecola più grande, detta disaccaride; ad es.:



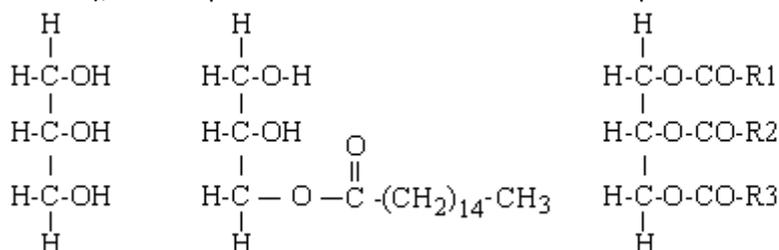
SACCAROSIO

Catene di monosaccaridi legati con legame glicosidico costituiscono i polisaccaridi, polimeri ramificati tra i quali ricordiamo l'amido, la cellulosa ed il glicogeno.

### Lipidi.

I lipidi costituiscono una classe eterogenea di composti biologici caratterizzati dalla scarsa solubilità in acqua (l'olio è una miscela di lipidi appartenenti alla classe dei trigliceridi; è noto a tutti che l'olio non si mescola con l'acqua). I lipidi sono importanti nella costituzione delle membrane biologiche, come vitamine ed ormoni, e come sostanze nutrienti.

I gliceridi sono esteri del glicerolo con acidi grassi (cioè acidi carbossilici a lunga catena carboniosa); sono soprattutto accumulati nel tessuto adiposo come riserva energetica:

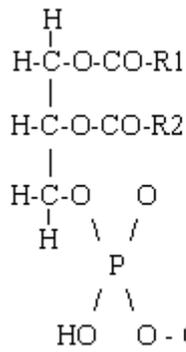


glicerolo

palmitato di glicerolo  
(monogliceride)

trigliceride  
generico

I fosfogliceridi sono digliceridi nei quali il terzo gruppo alcolico del glicerolo è esterificato con acido fosforico; l'acido fosforico è a sua volta legato anche ad un aminoalcol (ad es. la colina o l'etanolamina):

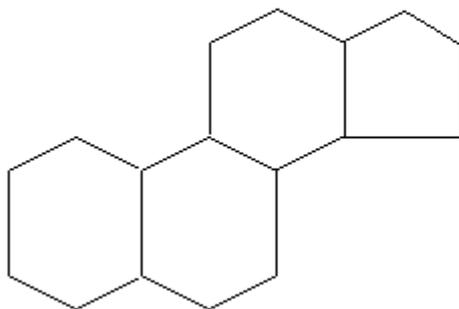


Fosfogliceride generico; si noti che la molecola presenta una porzione apolare, insolubile in acqua (i due residui di acidi grassi) e una porzione polare e solubile in acqua (l'ac. fosforico e l'aminoalcol)

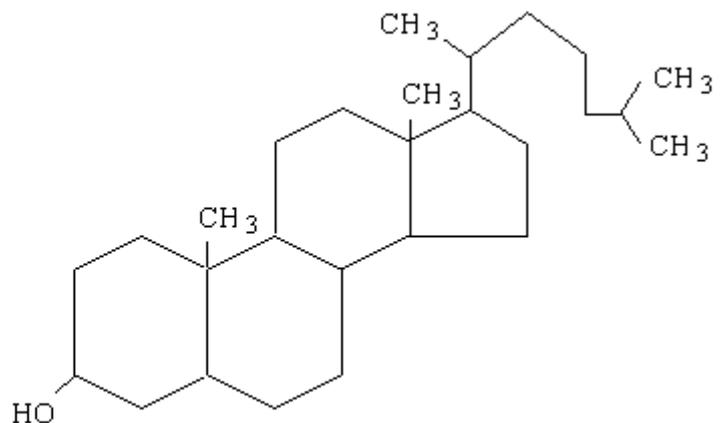
(l'acido fosforico ha formula  $\text{H}_3\text{PO}_4$  e l'atomo di fosforo lega tre gruppi -OH con legame semplice più un atomo di ossigeno con legame dativo)

(all'acido fosforico è esterificato il "quarto componente", qui etanolamina)

Il colesterolo e gli steroidi (suoi derivati) sono caratterizzati dalla presenza del gruppo ciclopentano - peridrofenantrene:



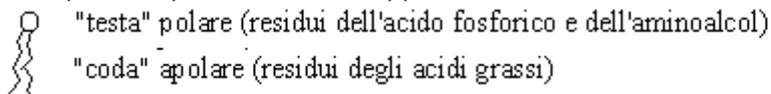
ciclopentano - peridro fenantrene



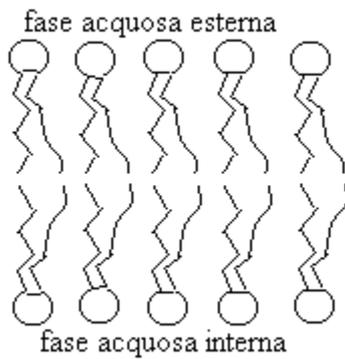
colesterolo

Esistono lipidi inoltre più complessi quali le sfingomieline e i gangliosidi che partecipano alla costituzione delle membrane biologiche.

Le membrane biologiche (cellulare, nucleare, del reticolo endosomico etc...) sono costituite principalmente da lipidi e proteine e i lipidi ne forniscono l'impalcatura essenziale. Si considerino i fosfogliceridi, che hanno, come già detto, una molecola in parte polare e in parte apolare e possono essere rappresentati così:



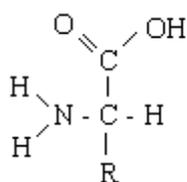
In acqua i fosfogliceridi si organizzano spontaneamente in strutture chiuse (micelle o vescicole) che offrono all'acqua la testa polare e segregano all'interno la coda apolare di ogni molecola.



Schema dell'organizzazione dei fosfolipidi in una membrana biologica; questa struttura, detta del doppio strato lipidico, consente alla parte apolare delle molecole di evitare il contatto con l'acqua.

### Gli aminoacidi e le proteine.

Gli aminoacidi hanno la formula generale:

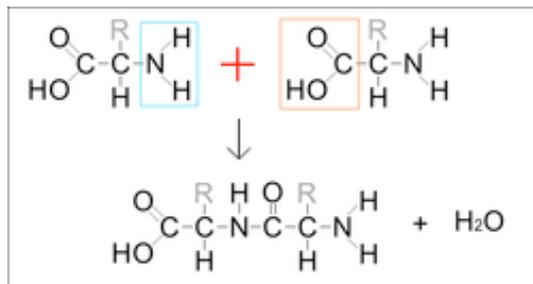


Si noti il carbonio asimmetrico centrale (detto  $C_{\alpha}$ ) al quale sono legati i due gruppi sostituenti caratteristici (carbossilico e aminico) ed il residuo variabile R.

(formula intelligente o razionale:  $R - \text{CHNH}_2 - \text{COOH}$ )

Gli aminoacidi che partecipano alla costituzione delle proteine sono 20 e differiscono per il residuo R che può essere: -H nella glicina; - $\text{CH}_3$  nell'alanina; - $\text{CH}_2\text{-SH}$  nella cisteina; - $\text{CH}_2\text{-OH}$  nella serina; etc...

Le proteine sono macromolecole costituite dalla combinazione di molti (100 - 200) aminoacidi in catene lineari; il legame che unisce gli aminoacidi è caratteristico, è detto legame peptidico ed ha la formula:

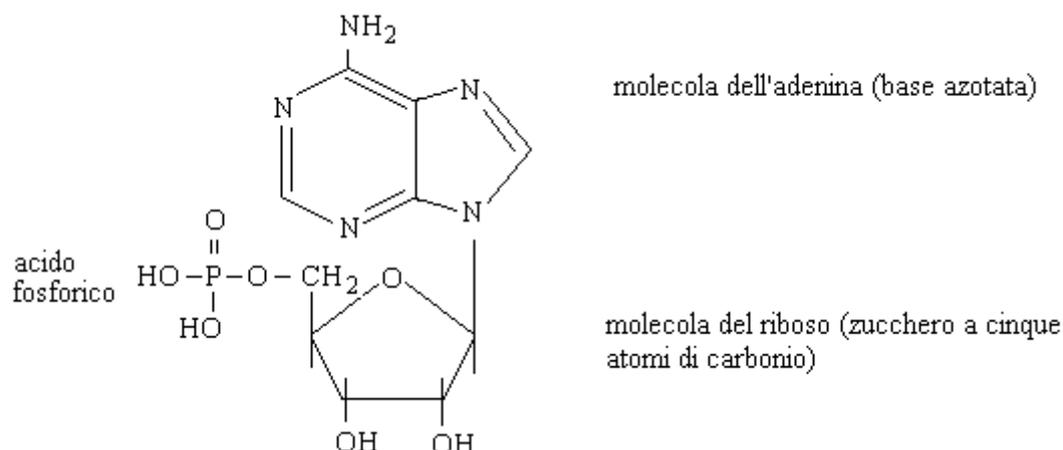


Si noti che la catena polipeptidica che costituisce la proteina è lineare ed ha un verso (una estremità ha il -COOH libero, l'altra lo -NH<sub>2</sub> libero). Le proteine assumono in soluzione forme complesse dovute al ripiegamento della catena in spirali (alfa elica) o anse parallele (foglietto beta); la straordinaria varietà delle proteine è responsabile dei molti ruoli che queste molecole svolgono nella cellula (enzimi, anticorpi, proteine strutturali etc...).

### Acidi nucleici

Gli acidi nucleici sono presenti nel nucleo e nel citoplasma e sono polimeri lineari (come le proteine!); contengono l'informazione genetica che viene trasmessa attraverso successive generazioni di cellule (e di organismi). L'unità costituente fondamentale è il nucleotide che è a sua volta costituito da uno zucchero a 5 atomi di carbonio (il ribosio nell'acido ribonucleico o RNA o il desossiribosio nell'acido desossiribonucleico o DNA), un residuo di acido fosforico e una base azotata (nel DNA un composto tra questi: timina, citosina, guanina o adenina);

nello RNA a posto della timina si trova una base diversa, l'uracile). Ad esempio la formula del nucleotide adenosina monofosfato è:



Gli acidi nucleici formano polimeri di nucleotidi legati tra loro con legame di tipo estere fosforico; la struttura di questi polimeri è indipendente dalla base azotata legata a ciascun nucleotide (ai fini della polimerizzazione potrebbe addirittura non esserci) e perciò il polimero è una impalcatura su quale si può immaginare una qualunque successione di basi azotate.

Le basi azotate si accoppiano tra loro mediante interazioni deboli (legami idrogeno, v. oltre) in modo specifico: A con T (o U) e G con C. Grazie alle proprietà esposte sopra gli acidi nucleici sono vettori di informazione (nella forma di una sequenza di basi, nello stesso modo in cui una parola è una sequenza di lettere) e l'informazione in essi contenuta può essere duplicata (su una sequenza ...ATGC... si accoppia e si può polimerizzare la complementare ...TACG... e su quest'ultima una copia della prima; in effetti il DNA, che è la biblioteca genetica della cellula e si trova nel nucleo, è costituito da due catene complementari appaiate).

**Domande.**

Sono riportate di seguito, a titolo di esempio, domande alle quali lo studente preparato dovrebbe essere in grado di rispondere con sicurezza.

**Che cosa sono e in quali unità di misura sono misurati:**

il calore  
la temperatura centigrada e la temperatura assoluta  
la massa ed il peso; la densità  
il calore specifico

**Che cosa sono:**

gli orbitali atomici  
i legami chimici forti e quelli deboli

**Che cosa sono:**

gli elementi e i composti  
il peso atomico e il peso molecolare  
il coefficiente stechiometrico e l'indice stechiometrico  
gli isotopi; gli isotopi radioattivi  
l'elettronegatività

**Scrivere le formule brute dei composti seguenti:** acido cloridrico, solforico, fosforico, idrossido di sodio (soda), ammoniaca, cloruro di ammonio, fosfato di sodio, solfato di sodio

**Scrivere le formule di struttura dei composti seguenti:** metano, etano, propano, butano, isobutano, etene, propene, etino, propino, benzene, un alcol primario, uno secondario e uno terziario, fenolo, una amina primaria e una secondaria, formaldeide, acetaldeide, propanone (acetone), acido acetico, acido propanoico, acido benzoico, un etere, ed un estere

**Definire i seguenti fenomeni**

isomeria geometrica (es. trans e cis 2-butene)  
isomeria ottica (es. L e D gliceraldeide)

**Scrivere le formule di struttura dei seguenti composti:** glucosio (in forma lineare); saccarosio; un acido grasso saturo (generico); glicina, alanina; ribosio, desossiribosio, un nucleotide (generico)

**Che cosa sono:**

i lipidi  
i glucidi, i monosaccaridi e i polisaccaridi  
gli aminoacidi  
i nucleotidi

**Che cosa sono:**

la mole e il numero di Avogadro  
le formule:  $n = g / PM$  e  $g = n \times PM$   
gli stati di aggregazione della materia  
la formula:  $P \times V = n \times R \times T$   
il fattore di correzione:  $[1 + \alpha (v - 1)]$

**Che cosa sono:**

le soluzioni, il soluto ed il solvente  
i soluti elettroliti forti e deboli; i sali  
la concentrazione molare  
la frazione molare  
le formule  $C = n / V$  e  $n = C \times V$   
la formula  $C_1 \times V_1 = C_2 \times V_2$   
la legge di Henry  
la formula  $p = CRT$

**Che cosa sono:**

l'autoprotolisi dell'acqua  
il prodotto ionico dell'acqua:  $K_w = [H_3O^+] \times [OH^-]$   
il pH e il pOH; la relazione  $pK_w = pH + pOH$   
gli acidi e le basi secondo Bronsted  
gli acidi deboli e gli acidi forti  
le basi deboli e le basi forti  
l'idrolisi salina  
i tamponi e gli indicatori di pH

Sono riportati di seguito alcuni esercizi di stechiometria che lo studente preparato dovrebbe essere in grado di risolvere.

L'ammoniaca si acquista nella forma di una soluzione acquosa al 21 % in peso, della densità di 0.91 g/ml. Come si procede per preparare 250 ml di una soluzione 0.2 M ? [si diluiscono 4.4 ml di soluzione con acqua fino al volume di 250 ml]

Soluzione del problema

6. La soluzione commerciale di ammoniaca (sol.1) ha densità 0.91 g/ml; 1 l di soluzione pesa  $0.91 \times 1000 = 910$  g. Di questa massa solo il 21% è costituito da  $\text{NH}_3$ , che corrisponde a  $910 \times 0.21 = 191$  g; il resto del peso è ovviamente costituito da acqua. 191 g/l di  $\text{NH}_3$  (che ha PM = 17) corrispondono a  $191 / 17 = 11.3$  moli/l, ovvero a 11.3 M.

La soluzione desiderata (sol.2) ha volume 0.25 l e  $[\text{NH}_3] = 0.2$  M; si applica la formula  $C_1 \times V_1 = C_2 \times V_2$  per ottenere:  $11.3 \text{ M} \times V_1 = 0.2 \text{ M} \times 0.25 \text{ l}$ ;  $V_1 = 0.2 \times 0.25 / 11.3 = 0.0044$  l dunque occorre prendere un volume di 0.0044 l (= 4.4 ml) di soluzione commerciale e diluirlo con acqua fino al volume finale di 250 ml.

0.3 l di una soluzione acquosa contengono 2.3 g di cloruro di sodio. Qual è la molarità del sale ? E la pressione osmotica a 25°C ? [0.13 M e 6.35 Atm]

56 ml di una soluzione 0.25 M di ammoniaca vengono diluiti con acqua fino al volume di 0.5 l. Qual è la molarità della soluzione finale ? [0.028 M]

Calcolare il pH delle soluzioni:

0.1 M acido cloridrico (acido forte)	[pH=1]
0.1 M acido formico [acido debole, $K_a = 1.9 \times 10^{-4}$ M]	[pH=2.36]
0.1 M soda (base forte)	[pH=13]
0.1 M ammoniaca [base debole, $K_b = 1.8 \times 10^{-5}$ M]	[pH=11.3]