

APPENDICI

A.1) ELEMENTI DI BIOENERGETICA

La possibilità di ottenere una prestazione atletica è collegata allo stato energetico dei compartimenti organismici interessati, in quanto lo stimolo alla prestazione si può estrinsecare in risposta, a condizione che sussistano livelli energetici adeguati. E' noto che si assegna il nome di « energia » alla capacità di fornire lavoro, qualificando con l'aggettivo « potenziale » il carattere latente di questa capacità. Se consideriamo il sistema termodinamico di un compartimento organismico (ad es., quello mitocondriale dei muscoli scheletrici) possiamo attribuire ad ogni atomo o molecola del sistema una energia cinetica dovuta al moto di agitazione termica (moto traslazionale a zig zag e moto di oscillazione intorno ad una posizione di equilibrio) ed alle reciproche interazioni attraverso le forze elettriche di coesione.

Pertanto i tipi di energia che concorrono a costituire l'energia totale (H) del compartimento sono sostanzialmente due, e cioè:

1) l'energia che ha origine dalle forze di legame che connettono gli atomi fra loro: ossia l'energia utilizzabile direttamente come lavoro;

2) l'energia che è legata ai movimenti di vibrazione, di rotazione e di traslazione degli atomi, ed al loro grado di disordine con cui sono distribuiti nel compartimento: ossia l'energia entropica.

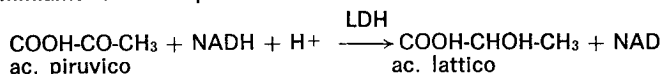
L'energia del sistema è così rappresentata dalla somma delle energie cinetiche e potenziali medie di tutte le particelle costituenti il sistema.

Il calore è una forma di energia che interviene nella trasformazione di un sistema termodinamico in un altro. Pertanto il calore è una forma di energia con cui si può aumentare o diminuire l'energia interna di un compartimento, tenendo presente che, quando si parla di quantità di calore, si fa sempre riferimento alla quantità di calore ceduta od acquistata dal sistema.

La prima legge della termodinamica

L'intervento della prestazione atletica a livello dello stato energetico compartimentale può indurre la produzione di diversissime entità di lavoro e di calore. Tuttavia, in accordo con il primo principio della termodinamica, rimane rigorosamente costante la differenza (Q — W) fra il calore assorbito dal sistema (Q) ed il lavoro prodotto dal sistema (W).

Esaminiamo ad esempio la elementare reazione:



In condizioni di base, nella succitata reazione, il lavoro prodotto è di 11.440 calorie con un assorbimento di — 10.200 calorie (ossia con lo sviluppo di + 10.200 calorie). L'intervento della prestazione può peggiorare le condizioni sopra indicate per cui il lavoro prodotto è di 10.000 calorie con un assorbimento di — 11.640 calorie (ossia con lo sviluppo di + 11.640 calorie). Bloccando ogni possibilità di fornire lavoro, questa stessa reazione avviene con l'assorbimento di — 21.640 calorie (ossia con la produzione di + 21.640 calorie).

In tutti i casi esemplificati, dalla reazione trasformativa «piruvato → lattato» si ha che: $Q - W = -10.200 - 11.440 = -11.640 - 10.000 = -21.640$ calorie. La differenza $Q - W$ rappresenta la variazione dell'energia interna del sistema che dal livello iniziale E_1 passa al livello finale E_2 . In termini semplici si può quindi scrivere che: $\Delta E = E_2 - E_1 = Q - W$.

Da ciò deriva che: a) le variazioni di energia sono definibili dal lavoro prodotto e dal calore assorbito; b) l'energia interna è una proprietà termodinamica dipendente dallo stato attuale del sistema e non dalle precedenti situazioni del sistema stesso.

Pertanto, sebbene il calore assorbito Q ed il lavoro prodotto W dipendano dalle modalità con cui si attua una certa biotrasformazione metabolica, la differenza ΔE è indipendente dal modo con il quale la trasformazione si compie.

Va notato che non si valutano i livelli assoluti di energia, bensì le variazioni della energia interna, e questo non è certo un handicap in caso di situazioni che si accentrano sulle biotrasformazioni chimiche.

Le variazioni di entropia

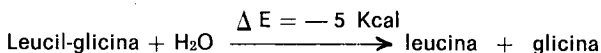
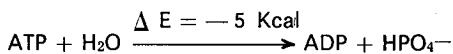
Chi non ha molta confidenza con l'energetica tende a pensare che una trasformazione chimica avvenga spontaneamente solo se lo stato finale del sistema (E_2) sia ad un livello di energia più basso di quello dello stato iniziale (E_1): ossia quando ΔE è negativo:

$$\Delta E = E_2 - E_1$$

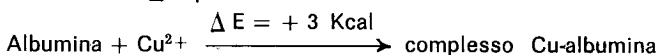
presupponendo sempre $E_2 < E_1$.

Ciò si realizza in molti casi ma non avviene in molti altri; infatti si possono avere:

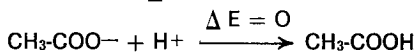
(a) reazioni con ΔE negativo:



(b) reazioni con ΔE positivo:



(c) reazioni con $\Delta E = 0$



Da ciò scaturisce il concetto che il ΔE non è un valido criterio per stabilire la attuabilità di una biotrasformazione, dato che alcuni sistemi biochimici sono capaci di acquisire calore dal mezzo circostante passando ad uno stato di energia interna maggiore di quella iniziale.

Se il ΔE non rappresenta una funzione termodinamica valida per indicare la capacità di trasformazione spontanea di un sistema, si può giungere a valutazioni adeguate di ciò considerando alcune analogie fra energia sotto forma di lavoro ed energia sotto forma di calore.

Analizzando i vari tipi di lavoro, si può osservare che essi sono essenzialmente definiti da due fattori: il fattore «intensità» ed il fattore «capacità».

Tipo di lavoro	Fattori	
	intensità	capacità
gravitazionale	altezza	massa
espansivo	pressione	volume
elastico	tensione	lunghezza
elettrico	voltaggio	carica

Ad esempio, nell'operare un lavoro antigravitazionale, il lavoro totale dipende sia dall'altezza da superare che dalla massa spostata. Nel complesso si può riscontrare che:

$$\text{Energia} = \text{fattore intensità} \times \text{fattore capacità.}$$

Analogamente se si considera l'energia sotto forma di calore, si osserva che il fattore intensità è ovviamente la temperatura, mentre il fattore capacità è descritto da una particolare funzione del calore stesso, ossia dal rapporto «calore/temperatura». In questo caso si può scrivere:

$$Q \text{ (calorie)} = T \text{ (gradi)} \times \frac{Q \text{ (calorie)}}{T \text{ (gradi)}}$$

Naturalmente, ai fini della presente trattazione, è necessario appurare se questa entità Q/T mostra una qualche relazione con la « capacità » dei sistemi chimici.

Se in un compartimento organismico un certo sistema può trasformarsi spontaneamente dallo stato « a » allo stato « b », si può valutare il Q'/T del sistema per una trasformazione $a \rightleftharpoons b$, effettuata in maniera reversibile (intendendo per trasformazione reversibile quella che si può pensare costituita da una successione di infinitesime trasformazioni tra stati di equilibrio).

Inoltre è possibile valutare anche il rapporto Q''/T per tutti i cambiamenti che possono verificarsi nel mezzo circostante e dovuti allo svilupparsi della trasformazione spontanea del sistema in esame. Se ora accettiamo empiricamente che in condizioni naturali il calore tende spontaneamente a fluire da un corpo più caldo ad uno più freddo, possiamo scrivere una equazione valida in senso lato per ogni trasformazione che può avvenire spontaneamente e cioè:

$$(Q'/T) \text{ sistema} = \text{numero positivo} - (Q''/T) \text{ mezzo}$$

ossia:

$$(Q'/T) \text{ sistema} + (Q''/T) \text{ mezzo} = \text{numero positivo}$$

che in forma generale può essere indicato come: $\Sigma (Q/T) > 0$. Se $\Sigma (Q/T) = 0$, il sistema è all'equilibrio.

La funzione (Q/T) può così descrivere la « capacità » dei sistemi chimici; tale funzione si definisce come « variazione di entropia » e si indica: ΔS .

Quindi possiamo scrivere:

$$\Delta S \text{ sistema} + \Delta S \text{ mezzo} = \text{numero positivo.}$$

Ossia: $\Sigma \Delta S \geq 0$, per cui

$$\begin{aligned} \Sigma \Delta S > 0: & \text{possibilità di trasformazione spontanea} \\ \Sigma \Delta S = 0: & \text{sistema in equilibrio.} \end{aligned}$$

Per una ben definita regione dello spazio, comprendente tutte le variazioni sotto osservazione abbiamo che:

$$\Sigma \Delta S \geq 0$$

l'eguaglianza applicandosi ai sistemi all'equilibrio e la disequaglianza ai sistemi capaci di trasformazioni spontanee.

Un concetto, solo formalmente complicato, è che l'incremento dell'entropia di un sistema possa costituire l'indice dell'esaurimento del sistema stesso. Ciò è implicito nel secondo principio della termodinamica nella nota enunciazione di Clausius, secondo cui l'energia dell'universo è costante (I principio) e l'entropia tende ad un « massimo » (II principio). Risulta solo apparentemente difficile associare il concetto di « tendenza all'esaurimento del sistema » al concetto di « tendenza al massimo di entropia ». Tutto sarebbe però facilitato se Clausius avesse definito l'entropia come:

$$\Sigma \Delta S' = \Sigma (- Q/T)$$

ossia con il segno negativo al posto di quello positivo; in questo caso, per un sistema isolato, si avrebbe:

$$\Sigma \Delta S' \leq 0$$

l'eguaglianza rappresentando l'equilibrio e la disequaglianza la capacità alle trasformazioni spontanee. In tal caso, quindi, in una ben definita regione dello spazio in cui avvengono le trasformazioni spontanee, il ΔS , ossia la variazione di entropia, è un numero negativo;

ossia l'entropia diminuisce. Passando ad una visione più lata, l'enunciato di Clausius sarebbe: l'entropia dell'universo tende ad un « minimo », e ciò risulterebbe maggiormente in accordo con la osservazione istintiva secondo cui ogni biotrasformazione tende verso un decremento delle capacità ad ulteriori cambiamenti; l'universo (o per lo meno il sistema solare) tende a modificarsi nel tempo verso uno stato nel quale, alla fine, non saranno più possibili ulteriori spontanei cambiamenti.

Tuttavia l'enunciato di Clausius va tenuto nella sua originaria indicazione, per cui si deve convenire che: più un sistema esaurisce le sue capacità di trasformazioni spontanee, più aumenta l'entropia del sistema stesso. L'enunciazione di Clausius è anche conveniente in quanto, in termini di cinetica molecolare, l'entropia indica il grado di disordine di un sistema. La tendenza universale di tutte le trasformazioni a ridurre ogni cosa allo stato di equilibrio può essere correlata con la tendenza delle molecole a passare da configurazioni di ordine a quelle di disordine. E poiché le disposizioni disordinate tendono a prevalere sulle disposizioni ordinate, è appropriato dire che « l'indice di entropia incrementa con l'avvicinarsi di tutti i substrati allo stato di equilibrio ». Ossia quando lo stato di disordine molecolare avrà raggiunto il suo massimo, si avrà l'equilibrio in quanto non sarà più possibile alcuna trasformazione spontanea.

La variazione di energia libera (ΔG)

L'uso pratico della variazione di entropia di un sistema, come modalità per definire le variazioni energetiche, è molto problematico a causa della necessità di valutare contemporaneamente le variazioni di entropia sia nel sistema biochimico in trasformazione che in una vasta zona del mezzo circostante in cui la biotrasformazione può indurre delle modificazioni.

E' ovvia la convenienza a restringere le valutazioni al solo sistema biochimico in trasformazione. Ciò può essere effettuato utilizzando il teorema di Gibbs, con la limitazione che la biotrasformazione deve avvenire a pressione e temperatura costante. La funzione « variazione di energia libera » di Gibbs misura la variazione dell'energia che si può trasformare in lavoro, e risulta dalla fusione della prima e della seconda legge della termodinamica. Infatti, la legge della conservazione dell'energia richiede che alle variazioni di capacità energetica del sistema corrispondano, anche se ovviamente con il segno cambiato, variazioni di capacità energetica del mezzo circostante:

$$\left(\frac{Q''}{T} \right)_{\text{mezzo}} \equiv \Delta S_{\text{mezzo}} = - \frac{\Delta (E + PV)_{\text{sistema}}}{T}$$

dove P e V sono rispettivamente la pressione ed il volume del sistema.

Precedentemente si è osservato che $\Sigma \Delta S > 0$; dato che:

$$\Delta S_{\text{sistema}} + \Delta S_{\text{mezzo}} > 0$$

pertanto:

$$\Delta S_{\text{sistema}} + \frac{-\Delta (E + PV)_{\text{sistema}}}{T} > 0$$

ossia:

$$T \Delta S_{\text{sistema}} - \Delta E_{\text{sistema}} - P \Delta V_{\text{sistema}} > 0$$

$$\Delta E_{\text{sistema}} + P \Delta V_{\text{sistema}} - T \Delta S_{\text{sistema}} \leq 0 \quad (1)$$

Per brevità possiamo indicare quanto espresso in (1) come variazione di « energia libera » di Gibbs siglandola: ΔG . (Ricordiamo che in alcuni paesi anglosassoni si usa la sigla: ΔF , facendo riferimento alla « Free energy » di Gibbs).

Quindi con la (1) è possibile valutare la disponibilità trasformativa di un sistema rilevando solo funzioni relative al sistema, senza alcun riferimento al mezzo. Essendo pertanto la (1) sempre riferita al sistema, possiamo scrivere più semplicemente:

$$\Delta G = \Delta E + P \Delta V - T \Delta S \leq 0 \quad (2)$$

Pertanto, se la variazione di energia libera di una trasformazione è negativa, la reazione procede spontaneamente, mentre se è uguale a zero si ha l'equilibrio.

Si può facilmente osservare dalla (2) che se P e V sono costanti, ΔG dipende solo dalla composizione del sistema e non dagli stati precedenti; questa caratteristica, associata al carattere di prevedibilità di disponibilità alle trasformazioni, ha portato ad attribuire a ΔG anche il nome di « potenziale chimico ».

L'intervento della prestazione atletica può modificare, in una reazione $a \rightarrow b$, il valore negativo di ΔG , e può anche portarlo ad un valore positivo: in questo caso la reazione esattamente opposta, ossia $b \rightarrow a$, viene ad essere caratterizzata ovviamente da un ΔG negativo e quindi può avvenire spontaneamente solo questa reazione.

Consideriamo ora la funzione « variazione di entalpia », ΔH , che misura la variazione dell'energia termica totale del sistema, ossia misura la variazione del calore di reazione, cioè il calore liberato od assorbito da una reazione. Il ΔH esprime quindi la differenza fra l'energia totale dei prodotti e quella dei reagenti. Le funzioni ΔG e ΔH indicano due concetti molto diversi. Infatti, come abbiamo premesso, l'energia totale (H) di un sistema deriva: a) dalla forza di coesione interatomica, con possibilità di trasformazione in lavoro utile; la variazione di questa energia è misurata dal ΔG ; b) dai movimenti atomici e dal disordine molecolare; la variazione di questa energia è misurata dal ΔS . La variazione dell'energia totale del sistema, o ΔH , sarà quindi:

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

da cui:

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

che, comparata con la (2), mostra che:

$$\Delta H = \Delta E + P \Delta V$$

Nel caso specifico della applicazione pratica di questi concetti, può essere utile semplificare le cose considerando $\Delta E \approx \Delta H$, dato che il termine $P \Delta V$ fornisce un contributo trascurabile allo stato energetico del sistema, considerato che, nei substrati biologici, il ΔV è estremamente basso e le biotrasformazioni possono essere indotte in modelli sperimentali con P costante. La (2) può pertanto essere scritta:

$$\Delta G = \Delta E - T \Delta S \quad (3)$$

E' chiaro quindi che il potenziale chimico ΔG dipende dalle variazioni sia dell'energia interna che dell'entropia del sistema. Dalla (3) si rileva facilmente che, se un evento determina una caduta dell'energia interna di un sistema (ossia fa passare ΔE da positivo a negativo), anche il potenziale chimico ΔG può diventare negativo e la caduta di energia libera può essere utilizzata per compiere un lavoro.

Vanno tuttavia rilevati i fatti apparentemente contraddittori che: a) anche quando la ΔE è negativa, non è necessariamente negativa la ΔG ; b) anche quando la $\Delta E = 0$, la ΔG può essere ancora negativa ed un lavoro utilizzabile può essere così ottenuto: in questi casi ovviamente entra in gioco il fattore ΔS .

Vediamo di capire il problema con l'esempio molto semplice relativo alla possibilità che ha l'acqua di trasformarsi in ghiaccio a differenti temperature. Le variazioni termodinamiche per questa trasformazione, nell'intervallo da $+10^\circ\text{C}$ a -10°C , sono così riassumibili.

Temperatura °C	ΔE (cal/mole)	ΔS (cal/mole/ /grado)	$T \Delta S$ (cal/mole)	$\Delta G = \Delta E - T \Delta S$ (cal/mole)
+ 10	- 1529	- 5,6	- 1583	+ 54
0	- 1436	- 5,2	- 1436	0
- 10	- 1343	- 4,9	- 1292	- 51

E' evidente che in tutte e tre le condizioni esaminate il passaggio dallo stato liquido a quello solido comporta un valore negativo di ΔE , ossia vi è una caduta di energia interna; tale valore è addirittura più alto a $+10^\circ\text{C}$ ($\Delta E = -1529$) che a -10°C ($\Delta E = -1343$): quindi, se la trasformazione « acqua \rightarrow ghiaccio » dipendesse solo

dalla variazione di ΔE , ci si dovrebbe ragionevolmente aspettare che anche a $+10^\circ\text{C}$ l'acqua si trasformi in ghiaccio. Ciò non avviene proprio per il fattore ΔS che è maggiore alle temperature maggiori: infatti a $+10^\circ\text{C}$ si ha $\Delta S = -5,6$, mentre a -10°C si ha $\Delta S = -4,9$; quindi con il diminuire della temperatura si ha una diminuzione dell'entropia del sistema, ossia si tende ad uno stato di maggior ordine molecolare; ciò è lampante nell'esempio in questione dato che ovviamente i cristalli di ghiaccio contengono le molecole di acqua in uno stato decisamente più ordinato di quello dell'acqua liquida. Il fattore $T\Delta S$, funzione della variazione di entropia del sistema, è quindi maggiore (-1583) a $+10^\circ\text{C}$ che a -10°C (-1292). Questo comporta che:

$$\text{alla temperatura: } +10^\circ\text{C} : \Delta G = \Delta E - T\Delta S = -1529 - (-1583) = +54$$

quindi $\Delta G > 0$

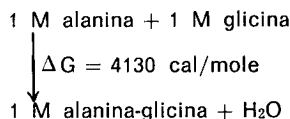
$$\text{alla temperatura: } -10^\circ\text{C} : \Delta G = \Delta E - T\Delta S = -1343 - (-1292) = -51$$

quindi $\Delta G < 0$

Dato che, come indicato nella (3), solo quando $\Delta G < 0$ si ha la possibilità che la trasformazione proceda spontaneamente, risulta chiaro come la reazione «acqua — ghiaccio» avvenga a -10°C e non a $+10^\circ\text{C}$, anche se in entrambi i casi il ΔE è negativo. Ciò conferma quanto esposto in precedenza che la ΔE è una funzione termodinamica non decisiva per indicare le capacità di trasformazione spontanea del sistema.

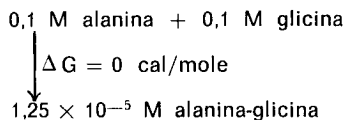
Dobbiamo ricordare che non possiamo considerare il ΔG come una funzione assoluta quando valutiamo l'intervento di particolari eventi (ad es., la prestazione atletica) nei sistemi di trasformazione. In situazioni di base, ossia quando prodotti e reagenti sono puri od in concentrazione molare unitaria, il ΔG ha il cosiddetto «valore standard» o ΔG° o variazione standard del potenziale chimico o variazione standard dell'energia libera.

Ad esempio:

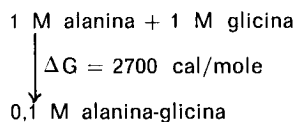


Questa situazione, che prevede prodotto e reagenti in concentrazione molare unitaria, è una situazione standard e quindi il ΔG ottenuto corrisponde al ΔG° .

L'intervento di condizioni particolari (quali quelle legate alla prestazione) può modificare le concentrazioni del sistema per cui, ad es., si può avere:



oppure



Quindi ΔG dipende non solo dalla natura della trasformazione, ma dalla concentrazione dei reagenti e dei prodotti, e quindi dallo stato del compartimento. La prestazione atletica può ampiamente modificare la concentrazione dei reagenti e dei prodotti di reazione: è quindi importante calcolare il valore standard della variazione di energia libera ΔG° .

Se è possibile disporre di dati relativi alla costante di equilibrio, un primo calcolo può essere effettuato dalla relazione

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K$$

dove: R = costante dei gas = $1,987 \text{ cal/mole/grado}$

T = temperatura assoluta

K = costante di equilibrio

La relazione descritta può essere facilmente ricavata dalle correlazioni fra potenziale chimico (o energia libera) e concentrazione. Infatti in una relazione



la variazione di energia libera è data da:

$$\Delta G = \Delta G^{\circ} + RT \ln \frac{(C)(D)}{(A)(B)}$$

In condizioni standard, ossia per sostanze pure in concentrazioni molari unitarie, si ha $(C)(D) / (A)(B) = 1$; ed il relativo logaritmo = 0; ossia:

$$\Delta G = \Delta G^{\circ} + 0$$

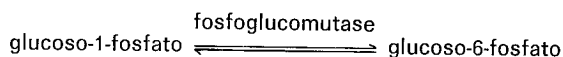
In condizioni di equilibrio non si hanno variazioni di energia libera ($\Delta G = 0$) ed il rapporto fra i prodotti (C e D) ed i reagenti (A e B) è costante (= K, costante di equilibrio); ossia:

$$0 = \Delta G^{\circ} + RT \ln K$$

da cui:

$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln K \quad (4)$$

Consideriamo ora la trasformazione:



Le condizioni di equilibrio, a 25°C ed a pH = 7, indicano che $K = 17$, ossia (glucoso-6-fosfato) / (glucoso-1-fosfato) = 17, per cui:

$$\begin{aligned} \Delta G^{\circ} &= -(1,987) (298,15) (\ln 17) = \\ &= -(1,987) (298,15) (2,303 \log 17) = \\ &= -1700 \text{ cal/mole} \end{aligned}$$

Dato che quando $\Delta G < 0$ si ha la possibilità che una trasformazione proceda spontaneamente, il processo di transfosforilazione su accennato può spontaneamente svolgersi in condizioni standard.

Va qui sottolineato che, sebbene vengano usati i dati all'equilibrio per ottenere il valore K della (4), la calcolata variazione di energia libera ΔG non si riferisce assolutamente alle trasformazioni svolgentisi all'equilibrio, dato che all'equilibrio non si hanno variazioni di energia libera. Quindi con la (4) otteniamo solo il valore ΔG° per le condizioni standard, le quali non sono affatto le condizioni di equilibrio. Ossia, da misure relative allo stato di equilibrio, vengono calcolate le variazioni di energia libera ΔG per stati di non-equilibrio; infatti lo stato di equilibrio non è quello in cui i partecipanti si trovano in condizioni standard.

A proposito di queste condizioni all'equilibrio, preme sottolineare il fatto che gli eventi legati alla prestazione non possono mai modificare il valore della costante di equilibrio K. Questo è implicito nell'equazione (4): infatti se avvenisse una variazione dell'equilibrio di reazione in una direzione, senza sottostare esso stesso ad una variazione del suo stato, K assumerebbe un nuovo valore, conseguentemente ΔG° avrebbe un valore diverso durante la prestazione atletica. Ma ΔG° rappresenta la variazione di energia libera in condizioni standard, che per definizione devono essere necessariamente tali in assenza od in presenza della prestazione: quindi ΔG° deve avere un solo valore.

Il potenziale chimico G, così come l'energia interna E o l'entropia S, dipendono solo dallo stato del sistema; nei cambiamenti di stato, il ΔG (ossia la variazione di energia libera) dipende solo dallo stato iniziale e da quello finale, indipendentemente dalle tappe intermedie per ottenere il cambiamento.

Un'altra modalità per calcolare il ΔG° è quella relativa al potenziale ossido-riduttivo (E_h), ossia alla tendenza del sistema a ridursi e pertanto a funzionare da ossidante.

E' dimostrato che:

$$E_h = E_o + \frac{RT}{nF} \ln \frac{(\text{Oss})}{(\text{Rid})} \quad (5)$$

dove:

- n = numero di elettroni trasferiti passando dalla forma ossidata alla forma ridotta
- F = costante di Faraday = 96.487 coulomb/equiv = 23.061 cal/volt/equiv
- E_0 = potenziale standard

A proposito delle ossidazioni, queste sono state definite fin dai primordi della chimica come la combinazione di un elemento o di un composto con l'ossigeno. Tuttavia si possono considerare ossidazioni anche alcune reazioni alle quali non prende parte l'ossigeno: la sottrazione di idrogeno da un composto organico (ad es.: ac lattico \rightarrow ac piruvico), la diminuzione della carica negativa (ad es.: $I^- \rightarrow I + e^-$), e la cessione di elettroni con cambiamento di valenza (ad es.: $Fe^{2+} \rightleftharpoons Fe^{3+} + e^-$).

La caratteristica comune di tutte queste ossidazioni è in ultima analisi la sottrazione di elettroni: ad es. il caso sopra riportato della sottrazione di due atomi di idrogeno non è altro che la sottrazione di due elettroni e dei due protoni carichi positivamente che li supportano (H^+), dato che $H = H^+ + e^-$. Pertanto tutti i processi ossidativi hanno come fattore comune uno scambio di elettroni tra il composto che viene ossidato e l'agente ossidante; possiamo pertanto definire come ossidazione la sottrazione di elettroni dalla sostanza che viene così ossidata, mentre possiamo definire come riduzione un guadagno di elettroni. Scaturisce da tutto questo che i due processi su menzionati non possono avvenire separatamente, ma per un composto che si ossida ve ne è necessariamente uno che si riduce: la cessione di elettroni da parte della sostanza che si ossida avviene unicamente in presenza di un accettore di elettroni che, acquistandoli, si riduce. Pertanto i processi di ossidazione sono nella realtà dei processi di ossido-riduzione: prende il nome di sistema ossido-riduttivo, o sistema redox, il sistema costituito da un ossidante, nella sua forma ossidata e ridotta, o da un riducente pure nella sua forma ridotta e ossidata.

Pertanto è necessario disporre di un mezzo per misurare quantitativamente l'attitudine di una sostanza a fungere da ossidante o da riducente nei riguardi di altre: questo mezzo è proprio il potenziale ossido-riduttivo, che misura l'affinità per gli elettroni del sistema.

L'esempio sopra riportato degli ioni ferro ha messo in evidenza la tendenza degli ioni Fe^{2+} a cedere, in soluzione, elettroni per trasformarsi in Fe^{3+} , ed inversamente la tendenza degli ioni Fe^{3+} ad assorbire elettroni per trasformarsi in Fe^{2+} . La soluzione che contiene tali ioni contiene un sistema redox che tende ad assumere o a cedere elettroni in relazione alla natura del sistema stesso ed al rapporto fra forma ossidata e ridotta. Se immaginiamo di porre nella soluzione una lamina di metallo inerte, avremo costruito un elettrodo elementare; se la reazione $Fe^{2+} \rightleftharpoons Fe^{3+} + e^-$ tenderà a spostarsi verso destra, si otterrà un deposito di elettroni sull'elettrodo; se la reazione tenderà a spostarsi verso sinistra, si otterrà un passaggio di elettroni dall'elettrodo alla soluzione. Il potenziale elettrico dell'elettrodo indicherà quindi l'affinità elettronica del sistema redox in questione. Immaginiamo ora di avere in un altro recipiente un secondo sistema redox atto a scambiare elettroni e del quale si conosca l'affinità elettronica: anche in questa seconda soluzione si ponga un elettrodo costituito da una lamina di metallo inerte, come indicato nella Fig. A.1.1. Si colleghino ora le due solu-

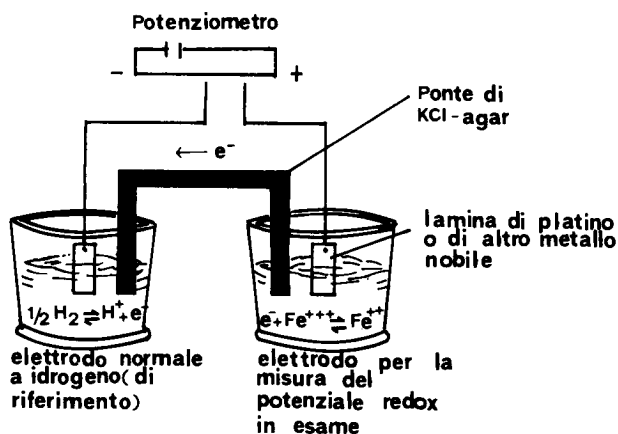


FIGURA A.1.1

zioni con un ponte di agar-KCl capace di far passare gli elettroni da una soluzione all'altra; si colleghino inoltre le due lamine di metallo con un potenziometro. Se l'affinità elettronica dei due elettrodi è diversa, si determinerà necessariamente un flusso di elettroni per cui il conduttore sarà percorso da una corrente elettrica: il potenziometro inserito nel circuito misurerà la differenza di potenziale e individuerà il senso della corrente. Si otterranno così gli elementi necessari per calcolare l'affinità elettronica (potenziale ossido-riduttivo) del sistema in esame: dato che si tratta di una differenza di potenziale, verrà espressa in Volts.

In pratica l'elettrodo a potenziale noto, che viene generalmente impiegato come elettrodo di riferimento, è « l'elettrodo normale ad idrogeno » che è costituito da una soluzione normale di acido cloridrico (pH = 0) satura di idrogeno allo stato gassoso: questo elettrodo costituisce il sistema reversibile redox: $H^+ + e^- \rightleftharpoons \frac{1}{2} H_2$.

Come detto in precedenza, l'affinità per gli elettroni di un sistema redox dipende dal rapporto tra le concentrazioni delle forme ossidata e ridotta; essa viene denominata potenziale ossido-riduttivo (E_h) e viene espresso in Volts. Dato che il potenziale ossido-riduttivo indica la tendenza del sistema a ridursi (ossia a funzionare da ossidante), esso avrà il valore minimo per l'elettrodo ad idrogeno ed il valore massimo per un elettrodo ad ossigeno.

Tranne pochi casi, il potenziale ossido-riduttivo è pH-dipendente, per cui nella relazione (5) bisognerebbe introdurre il fattore relativo all'attività degli idrogenioni. Considerato però che la prestazione agisce per lo più su sistemi biologici a pH = 7 o molto vicini a questo valore, conviene usare il potenziale ossido-riduttivo E'_h per pH = 7, da cui si può ricavare il valore di E'_0 standard, ossia quando (Oss) \rightleftharpoons (Rid), ossia quando (Oss) / (Rid) = 1. In tal caso:

$$E'_h = E'_0 + \frac{RT}{nF} \ln 1; E'_h = E'_0$$

Le ossidazioni biologiche richiedono dei catalizzatori che, in base alle caratteristiche chimiche del loro gruppo prostetico, possono essere distinti in: 1) piridin-nucleotidi (es. NAD); 2) flavo-nucleotidi (es. FAD); 3) ferroporfirine (es. citocromi). Questi gruppi prostetici subiscono una ossidazione ed una riduzione reversibili, per cui esistono sotto due forme: la ossidata e la ridotta.

Allorché intervengono delle reazioni tra substrato ed ossigeno molecolare (ossia quando si attua un trasferimento di elettroni dal substrato all'ossigeno), questi catalizzatori reagiscono secondo un ordine ben preciso e dipendente dalle loro proprietà termodinamiche che sono riassumibili nel potenziale standard di ossido-riduzione (E'_0).

Catalizzatore	E'_0 (volts)
Piridin-nucleotidi liberi	- 0,32
Flavin-nucleotidi liberi	- 0,20
Coenzima Q	0,00
Citocromo c	+ 0,25
Citocromo a	+ 0,29
Ossigeno ($H_2O = \frac{1}{2} O_2 + 2H^+ + 2e^-$)	+ 0,82

Come si può osservare, i potenziali dei trasportatori di elettroni sono tali che ogni catalizzatore è ossidato dal successivo e ridotto dal precedente. Si attua così una catena sequenziale a cui partecipano nell'ordine vari piridin-nucleotidi, flavo-nucleotidi e citocromi.

Conoscendo il valore di E'_0 si può valutare la ΔG° in base alla relazione:

$$\Delta G^\circ = -nF\Delta E'_0 \quad (6)$$

dove: $\Delta E'_0$ rappresenta la variazione della E'_0 di un sistema ossido-riduttivo a contatto con un escono sistema o, semplicemente, con una sostanza ossidante o riducente. Ad esempio, esaminiamo la reazione fra il citocromo c ed il citocromo f:



a pH = 7, il $\Delta E^{\circ} = 0,11$ V; dato che $n = 1$, si ha per la (6):

$$\Delta G^{\circ} = -(1) (23.061) (0,11) = -2.540 \text{ cal/mole}$$

Dato che quando $\Delta G < 0$ si ha la possibilità che una reazione proceda spontaneamente, il processo di ossidazione del cit c da parte del cit f procede spontaneamente.

Una terza possibilità di calcolo della ΔG° deriva dall'equazione in precedenza sviluppata secondo cui $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$, da cui si ha:

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T \Delta S^{\circ} \quad (7)$$

dove ΔH° e $T \Delta S^{\circ}$ rappresentano le variazioni standard di entalpia e di entropia.

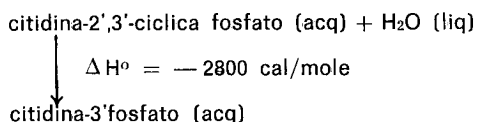
E' nota l'entalpia standard di formazione di una sostanza dai suoi elementi, alla stessa temperatura: ΔH_f° . La ΔH° deriva ovviamente dalla differenza fra la ΔH_f° dei prodotti di reazione ($\Delta H_f^{\circ}_p$) e la ΔH_f° dei reagenti ($\Delta H_f^{\circ}_r$). Quindi

$$\Delta H^{\circ} = \Delta H_f^{\circ}_p - \Delta H_f^{\circ}_r$$

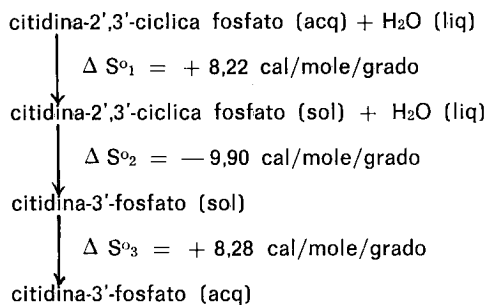
Analogamente si conoscono i valori di S°_T , ossia l'entropia assoluta di una sostanza alla temperatura T; pertanto:

$$\Delta S^{\circ} = S^{\circ}_p - S^{\circ}_r$$

Alcuni valori di ΔH_f° e di S° sono raccolti nella tabella A.1.1. Poniamoci, ad es., il problema di calcolare la ΔG° della reazione di idrolisi operata dalla ribonucleasi:



Il calcolo della ΔG di questa idrolisi può essere fatto in base alla (7): tuttavia non è ottenibile facilmente la $\Sigma \Delta S^{\circ}$ da questa reazione. E' invece possibile valutare la ΔS° di una serie di tappe intermedie che partano con gli stessi reagenti e che terminino con gli stessi prodotti, anche se implicano una diversa via reattiva:



(tutti i valori si riferiscono ad una $t = 25^{\circ}$, ossia ad una $T = 273 + t = 298^{\circ}$)

TABELLA A.1.I

Calore di formazione (ΔH_f°) ed entropia assoluta (S°) a 25°C per varie sostanze

Sostanza	ΔH_f° (Kcal/mole)	S° (cal/mole/grado)
L-Alanina	— 134,60	31,6
DL-Alanina	— 135,19	31,6
L-Asparagina	— 189,36	41,7
Acido L-Aspartico	— 233,33	41,5
L-Cisteina	— 127,88	40,6
L-Cistina	— 251,92	68,5
Glicina	— 126,66	26,1
Acido L-Glutamico	— 241,16	45,7
Acido Ippurico	— 147,71	57,1
L-Leucina	— 153,39	49,5
D-Leucina	— 153,36	49,5
DL-Leucina	— 154,16	49,5
DL-Leucilglicina	— 207,10	67,2
L-Tirosina	— 165,43	53,0
CO ₂ (gas)	— 94,05	51,0
H ₂ O (liq)	— 68,31	16,7

Dato che la via seguita per passare dai reagenti ai prodotti è irrilevante ai fini di valutare le proprietà termodinamiche relative alla trasformazione dei reagenti nei prodotti, possiamo scrivere:

$$\Delta S^\circ = \Delta S^\circ_1 + \Delta S^\circ_2 + \dots \Delta S^\circ_n$$

Quindi nel caso in esame avremo:

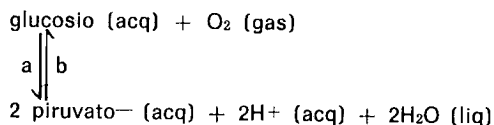
$$\Delta S^\circ = 8,22 - 9,90 + 8,28 = 6,6 \text{ cal/mole/grado}$$

Pertanto:

$$\begin{aligned} \Delta G^\circ &= \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ = -2800 - (6,6) (273 + 25) = \\ &= -2800 - (6,6) (298) = -4767 \text{ cal/mole} \end{aligned}$$

Dato che $\Delta G < 0$, si può prevedere che la citidina-ciclica fosfato si idrolizzi spontaneamente in presenza di ribonuclease.

Un quarto modo per calcolare la ΔG° fa riferimento alla *formazione di energia libera*, espressa in termini di ΔG_f° , ossia di energia libera standard di formazione dei prodotti, ad una determinata temperatura. Alcuni valori di ΔG_f° sono raccolti nella tabella A.1.II e servono per calcolare il ΔG° . Ad es., si voglia conoscere il ΔG° della reazione:



Dalla tabella A.1.II si ha:

glucosio, in soluzione acquosa	: $\Delta G_f^\circ = -219,22$ Kcal/mole
ossigeno, come gas	: $\Delta G_f^\circ = 0,00$
piruvato ⁻ , in soluzione acquosa	: $\Delta G_f^\circ = -113,44$ Kcal/mole
H ⁺ , in soluzione acquosa	: $\Delta G_f^\circ = 0,00$
H ₂ O, liquida	: $\Delta G_f^\circ = -56,69$ Kcal/mole

TABELLA A.1.II

Energia libera standard di formazione (ΔG°) a 25°C

Sostanza	ΔG° (kcal/mole)	
	pura	in soluzione acquosa
Acido Acetico (liq)	-93,75	-95,48
ione Acetato	—	-88,99
Cis-Aconitato ³⁻	—	-220,51
L-Alanina	-88,40	-88,75
DL-Alanina	—	-89,11
DL-Alanilglicina	—	-114,57
NH ₃ (gas)	-3,98	-6,37
NH ₄ ione	—	-19,00
Acido L-Aspartico	-174,76	-172,31
L-Aspartato	—	-166,99
Azoto (gas)	0,00	—
Carbone (grafite)	0,00	—
CO ₂ (gas)	-94,26	-92,31
HCO ₃ ⁻	—	-140,31
Citrato ³⁻	—	-279,24
Creatina	—	-63,17
Creatinina	—	-6,91
Cistina	-163,55	-159,00
Cisteina	-82,08	-81,21
Etanolo (liq)	-41,77	-43,39
Fruttosio	—	-218,78
Acido Fumarico	-156,49	-154,67
Fumarato ²⁻	—	-144,41
α -D-Galattosio	-220,00	-220,73
α -D-Glucosio	-217,56	-219,22
L-Glutamato ⁻	—	-165,87
Glicerolo (liq)	-114,02	-116,76
Glicina	-88,61	-89,14
Glicogeno (per unità di glucosio)	—	-158,3
OH ⁻ ione	—	-37,60
Idrogeno (gas)	0,00	—
H ⁺ ione	—	0,00
α -Ketoglutarato ²⁻	—	-190,62
Lattato ⁻	—	-123,76
α -Lattosio	—	-362,15
β -Lattosio	—	-375,26
L-Leucina	-82,63	-81,68
DL-Leucina	—	-81,76
DL-Leucilglicina	—	-110,90
Malato ²⁻	—	-201,98
β -Maltosio	—	-357,80
Ossalacetato ²⁻	—	-190,53
Ossigeno (gas)	0,00	—
Piruvato ⁻	—	-113,44
Acido Succinico	-178,68	-178,39
Succinato ²⁻	—	-164,97
Saccarosio	-369,20	-370,90
Urea	-47,12	-48,72
Acqua (liq)	—	-56,69

Quindi per la reazione esemplificata avremo:

$$\text{nel senso } a: \Delta G^{\circ}a = 2(-113,44) + 2(0,00) + 2(-56,69) = \\ = -226,88 - 113,38 = -340,26 \text{ Kcal/mole}$$

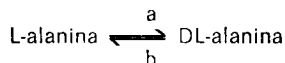
$$\text{nel senso } b: \Delta G^{\circ}b = -219,22 + 0,00 = -219,22 \text{ Kcal/mole}$$

Dalla differenza $\Delta G^{\circ}a - \Delta G^{\circ}b = \Delta G^{\circ}ab$ applicata al caso in esame si avrà:

$$\Delta G^{\circ}ab = -340,26 - (-219,22) = -121,04 \text{ Kcal/mole}$$

Quindi la reazione nel senso *a* (glucosio \longrightarrow piruvato) avviene spontaneamente ($\Delta G^{\circ} < 0$).

Un caso esemplificativo ancora più semplice è quello di conoscere se la racemizzazione della L-alanina può avvenire spontaneamente:



nel senso *a* avremo: $\Delta G^{\circ}a = -89,11 \text{ Kcal/mole}$

nel senso *b* avremo: $\Delta G^{\circ}b = -88,75 \text{ Kcal/mole}$

$$\Delta G^{\circ}ab = \Delta G^{\circ}a - \Delta G^{\circ}b = -89,11 - (-88,75) = -0,36 \text{ Kcal/mole}$$

Quindi la reazione nel senso *a* (racemizzazione) avviene spontaneamente ($\Delta G^{\circ} < 0$).

Il potenziale chimico e le variazioni di concentrazione

La conoscenza della ΔG° permette il calcolo della ΔG per ogni situazione pratica, se noi sappiamo come ottenere i cambiamenti nell'energia libera allorché noi cambiamo lo stato dei partecipanti alla reazione.

Una nota definizione di base correla l'energia libera, *G*, alla concentrazione generale, *a*, che è chiamata « attività ».

Il fatto di chiamare « attività » una concentrazione non deve stupire, dato che la ΔG è funzione delle concentrazioni.

$$G = \text{costante} + RT \ln a \quad (8)$$

Applichiamo ora la (8) al calcolo della ΔG di un processo di variazione dello stato

$$(a) \rightleftharpoons (a')$$

$$\Delta G = G' - G = RT \ln a' - RT \ln a = RT \ln \frac{a'}{a}$$

Per attuare i calcoli ci necessita conoscere le specifiche interrelazioni tra *a* e le misure sperimentali; queste relazioni sono riassunte nella Tabella A.1.III.

Per i *gas*, *a* può essere sostituita dalla pressione o dalla pressione parziale. Nelle situazioni biologiche *P* è per lo più uguale ad una atmosfera. Per le alte pressioni bisogna introdurre il fattore di correzione *y*.

Per le sostanze allo *stato solido puro* o *liquido puro*, *a* è uguale ad 1.

Per le sostanze in *soluzione*, il solvente ha una *a* definita in termini della sua frazione molare N_1 (ossia del numero delle moli di solvente presenti in relazione alle moli totali) e dal fattore di correzione y_1 , per cui $a_1 = N_1 y_1$. In molte soluzioni la quantità di soluto disciolto, anche se notevole come peso, non contribuisce molto alla costituzione del numero totale delle moli presenti e quindi N_1 del solvente è spesso vicino all'unità: analogamente y_1 è spesso vicino all'unità, ad eccezione delle soluzioni molto concentrate. Quindi, per il solvente, a_1 è spesso ≈ 1 . Per quanto riguarda i soluti, dobbiamo distinguere fra i non elettroliti e gli elettroliti; in entrambi i casi la comune o pratica unità di concentrazione è la molarità (*m*). L'attività a_2 di un soluto non-elettrolita è data dal prodotto $m y_2$; per un soluto elettrolita l'attività dipende ovviamente dal

numero degli ioni prodotti. Per un soluto elettrolita mono-monovalente (ad esempio, $\text{NaCl} \rightleftharpoons \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$) si ha che $a_2 = m^2 y_2^2$.

Dobbiamo ricordare che, per i soluti non-elettroliti, recentemente è stato usato con una certa frequenza lo « stato standard unitario » per mezzo del quale si impiega come unità di misura non più la molarità m , ma la frazione molare N_2 , ossia il numero di moli di soluto in relazione alle moli totali. In tal caso l'espressione $a_2 = m y_2^2$ diviene $a_2 = N_2 y_2$.

Ritornando ora al ΔG° (ossia alla variazione standard di energia libera), questo si attua quando i partecipanti alla reazione sono allo stato puro (solidi o liquidi) oppure in concentrazione *a unitaria* (soluzioni); ossia ogni partecipante ha una $a = 1$. Quindi ciò avviene:

- per i gas ideali, $P = 1$ atmosfera;
- per i solidi o liquidi puri, $a = 1$;
- per i solventi puri, se $a_1 = 1$;
- per i soluti se $a_2 = 1$; se il fattore di correzione y_2 è poco importante, ossia se si avvicina notevolmente al valore unitario, si ha che $a_2 = 1 \times m$, ossia la concentrazione unitaria si identifica con la concentrazione 1 M (dato che per avere $a_2 = 1$, anche $m = 1$). In molti casi di variazioni energetiche indotte da sostanze, dato che non è facile valutare nelle condizioni di controllo l'effettivo valore del fattore di correzione y_2 , conviene porre in prima approssimazione $a_2 = m$ e considerare quindi la concentrazione standard per i soluti quella 1 M.

TABELLA A.1.III

Valori di a nei vari stati

Stato della sostanza	valore di a
Gas:	
— ideale	P (in atmosfere)
— reale	$f = P y$
Solido (puro)	$a = 1$
Liquido (puro)	$a = 1$
Soluzioni non-elettrolitiche:	
— solventi	$a_1 = N_1 y_1$
— soluti in stato standard	$a_2 = m y_2$
— soluti in stato standard unitario	$a_2 = N_2 y_2$
Soluzioni elettrolitiche	
— solventi	$a_1 = N_1 y_1$
— soluti	$a_2 = m^2 y_2^2$

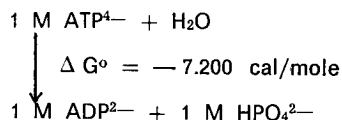
Correlazioni fra ΔG in vitro ed in vivo

Si può calcolare la variazione di energia libera ΔG per ogni concentrazione dei partecipanti alla reazione se noi conosciamo il ΔG per ogni singola sequenza reazionale,

a temperatura costante. Questi computi sono essenziali per il trasferimento dei dati, relativi all'energia libera ottenuti in vitro, a problemi concernenti le situazioni fisiologiche verificantesi in vivo durante le prestazioni, nelle quali la concentrazione dei partecipanti è ovviamente diversa da quella in vitro. In ogni caso, il ΔG relativo a reazioni svolgentesi in vivo è necessariamente differente dal ΔG° , relativo alle condizioni standard. E' quindi utile stabilire le relazioni fra il ΔG di qualsiasi situazione ed il ΔG° che è normalmente acquisito da ricerche in vitro.

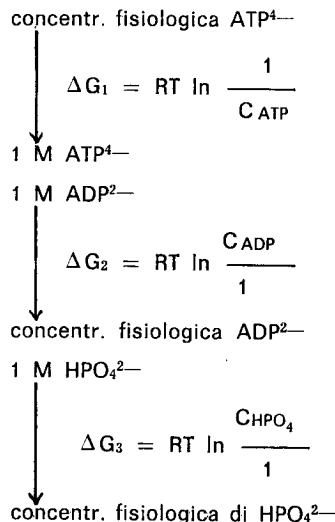
Ci si può quindi domandare se in vivo, durante la effettiva situazione fisiologica di prestazione, la scissione dell'ATP comporti una liberazione di energia identica a quella che compare su tutti i trattati e che è ricavata da ricerche in vitro in condizioni standard.

Esaminiamo il processo di idrolisi dell'ATP:



In queste condizioni standard la variazione del potenziale chimico è di circa $-7,2$ Kcal/mole: ossia sono liberate 7.200 cal/mole. Quando si vuole studiare l'azione in vivo della prestazione sulla liberazione di energia, è chiaro che ci si trova di fronte a concentrazioni diverse da quelle 1 M della reazione sopra indicata, dato che si parte dallo stato attuale fisiologico di base del sistema e non da quello standard.

Per calcolare il ΔG si può operare considerando le seguenti interconversioni, tenendo presente che con C_{ATP} , C_{ADP} , ecc. si intende la concentrazione fisiologica delle sostanze indicate.



Queste equazioni chimiche possono essere così riassunte:

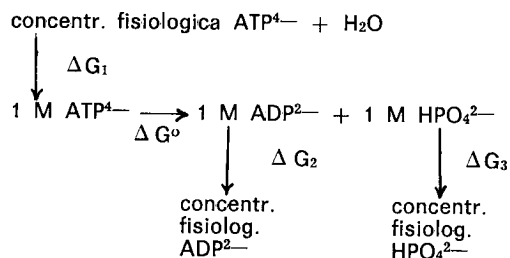


TABELLA A.1.IV

Analisi comparative di vari tipi di potenziale di trasferimento, secondo Klotz

Tipo di potenziale di trasferimento	Equazione abbreviata (ipotetica)	Equazione con accettore (reale)	Modalità di misura del potenziale di trasferimento	Natura del potenziale di trasferimento
di protoni (acidità)	$AH \longrightarrow A^- + H^+$	$AH + H_2O \longrightarrow A^- + H_3O^+$	$pKa = \frac{\Delta G^\circ}{2,303 RT}$	ΔG° per H^+ trasferito
di elettroni (potenziale redox)	$A \longrightarrow A^+ + e^-$	$A + H^+ \longrightarrow A^+ + \frac{1}{2} H_2$	$\Delta E_0 = \frac{\Delta G^\circ}{nF}$	ΔG° per e^- trasferito
di radicali fosforici (legami altamente energetici)	$A \sim PO_4 \longrightarrow A + PO_4$	$A \sim PO_4 + H_2O \longrightarrow AOH + HPO_4$	$\Delta Gh\nu = \Delta G^\circ$	ΔG° per mole di PO_4 trasferito

da cui $\Delta G = \Delta G^{\circ} + \Delta G_1 + \Delta G_2 + \Delta G_3$
ossia

$$\Delta G = \Delta G^{\circ} + RT \ln \frac{1}{C_{ATP}} + RT \ln \frac{C_{ADP}}{1} + RT \ln \frac{C_{HPO_4}}{1}$$

$$\Delta G = \Delta G^{\circ} + RT \ln \frac{C_{ADP} C_{HPO_4}}{C_{ATP}} \quad (9)$$

Si possono quindi ottenere valori numerici per la ΔG quando si possono valutare le concentrazioni fisiologiche di ATP, ADP e HPO_4^{2-} . Anche senza conoscere il valore di queste concentrazioni, si può facilmente valutare che ΔG , in condizioni fisiologiche, è decisamente più negativo del ΔG° che è $-7,2$ Kcal/mole. Se si suppone che le concentrazioni di ATP e ADP sono dello stesso ordine di grandezza, l'equazione (9) può essere scritta:

$$\Delta G = \Delta G^{\circ} + RT \ln C_{HPO_4} \quad (10)$$

La concentrazione di HPO_4^{2-} è un numero decimale piccolo che rende $RT \ln C_{HPO_4}$ un numero negativo, da sommarsi a $-7,2$ Kcal/mole per la ΔG° . Perciò ΔG , per l'idrolisi di ATP in concentrazioni fisiologiche, è ben più negativa di $-7,2$ Kcal/mole, come calcolato in laboratorio da studi in vitro. Ossia, durante la prestazione, l'energia liberata dalla scissione dell'ATP è maggiore di quella calcolata dalle esperienze laboratoristiche.

Legami altamente energetici ed energia di legame

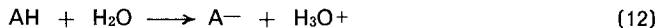
Il concetto di « legame altamente energetico » è uno dei più utili nel campo della biologia quantitativa, in particolare per quello che riguarda le variazioni biochimiche nel metabolismo intermedio. Questa definizione è però passibile di critica, in particolare perché dà una falsa idea riguardo alla natura della quantità considerata. Infatti ci interessiamo fondamentalmente di variazioni nel potenziale chimico (ΔG) allorché si trasferiscono certi gruppi da una molecola all'altra; quindi è più giusto parlare di « potenziale di trasferimento di gruppi » (group-transfer potential).

Effettivamente nell'energetica biochimica esistono parecchi potenziali di trasferimento; per esempio, l'acidità, quando è misurata in termini di pKa, oppure i potenziali di ossidoriduzione, misurati in termini di E_0 . Tutti questi potenziali di trasferimento sono forme di energia libera e si possono evidenziare confrontando alcune caratteristiche comuni di questi tre tipi di potenziali di trasferimento (Tabella A.1.IV).

In ogni caso, il potenziale si riferisce ad alcune trasformazioni chimiche che in genere sono scritte in forma abbreviata, come per esempio quando si parla di acidità:



questa però è solo una inesatta stenografia chimica. Prendendo alla lettera l'equazione (11) e volendo staccare un protone (H^+) dall'acido AH, questa reazione non avverrà mai: per esempio la reazione per staccare un protone da NH_4^+ e ottenere NH_3 necessiterebbe di una immissione (input) di 300 Kcal. Piuttosto si è riconosciuto che il protone è passibile di trasferimento da AH a qualche speciale accettore, per esempio l'acqua:



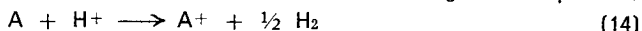
Questa reazione di trasporto è possibilissima in quanto la variazione di energia è dell'ordine di alcune chilocalorie, positive o negative, e il trasferimento avviene da livelli più o meno grandi, secondo l'entità della ΔG .

Analogamente per i potenziali di trasferimento di elettroni (potenziale redox) in genere si scrive l'equazione abbreviata



che sta a significare un processo di ionizzazione: questo avviene raramente in circostanze biochimicamente interessanti perché l'aumento di energia richiesto per staccare, ad esempio, un elettrone da un atomo Fe^{2+} per ottenere Fe^{3+} è dell'ordine di ben 10^5 cal

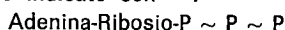
(o 10^2 Kcal). Parlando di potenziali redox, nell'equazione (13) è sottintesa quindi la presenza di un accettore, e pertanto la vera reazione è descritta meglio dall'equazione



Questo processo di trasferimento di elettroni è possibile in quanto la variazione di energia è dell'ordine di alcune chilocalorie, positive o negative, e la reazione copre realmente una ampiezza più o meno grande secondo la grandezza della ΔG .

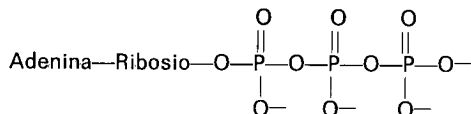
Nello stesso modo, riferendoci all'*energia di legame*, si deve fare una distinzione tra la rappresentazione schematica e la descrizione dettagliata del processo interessato.

Il termine « energia di legame » ha un ben preciso significato, nel campo dell'energetica, nettamente diverso da quello biochimico di « legame ad alta energia ». L'esempio più evidente di un composto con un alto potenziale di trasporto dei fosfati è l'ATP, in cui il « legame ad alta energia » è indicato con ~:



L'implicazione della dizione « legame ad alta energia » è che c'è una concentrazione di energia tra P ~ P che tende a far cedere il fosfato terminale non appena se ne presenti la possibilità. Il legame P ~ P però non si rompe spontaneamente, in quanto deve essere fornita energia all'ATP (circa 10^5 cal/mole) per staccare il gruppo fosforico

terminale, o, più brevemente, per rompere il legame terminale —P—O—P—



L'energia che si deve introdurre nella molecola per rompere un legame tra due atomi è quella che si potrebbe chiamare « energia di legame ». Noi però non siamo molto interessati alla variazione di energia interna che è necessaria per rompere il legame P-O, ma piuttosto alle variazioni del potenziale chimico (o energia libera) quando un composto, tipo ATP, trasferisce uno dei suoi gruppi sostituenti ad un'altra molecola. Il ΔG per una simile reazione di trasferimento deve necessariamente dipendere sia dalla natura della molecola che funge da accettore, sia dal carattere del gruppo donatore. Dal momento che siamo soprattutto interessati a confrontare i potenziali di trasferimento di gruppi di alcuni tipi di molecole « donatrici » è d'uopo scegliere qualche molecola « accettrice » standard: l' H_2O , dato che la scissione dell'ATP da noi considerata è appunto un processo di idrolisi. Come si vede in figura A.1.2, la variazione nel potenziale chimico, quando il gruppo fosforico terminale è trasferito da ATP^{4-} all' H_2O con formazione di ADP^{2-} e HPO_4^{2-} , è di $-7,2$ Kcal/mole. D'altronde, quando il glucosio-6-P $^{2-}$ trasferisce il suo gruppo fosforico all' H_2O , il ΔG^0 è solo di -3 Kcal/mole: tuttavia, poiché il ΔG^0 è negativo, la reazione che si considera può avvenire spontaneamente. E' chiaro che l'ATP ha un potenziale di trasferimento dei fosfati maggiore di quello del glucosio-6-P.

Il potenziale di trasferimento di gruppi si può perciò definire come variazione di potenziale chimico, ΔG^0 , quando una mole di un gruppo sostituyente della molecola donatrice è trasferita ad un accettore standard (H_2O) a condizioni standard. L'esatta unità con cui si designano i potenziali di trasferimento è la caloria (o la chilocaloria) per mole di gruppo trasferito.

Anche i potenziali di trasporto di gruppi per i protoni e per gli elettroni devono essere in genere riferiti alle variazioni dell'energia libera per i corrispondenti processi di trasferimento. Però, anche prima che fossero profondamente studiate le loro relazioni con l'energia libera, si usavano correntemente altri parametri per misurare l'entità del trasferimento; questi parametri sono il pKa, per l'acidità, e l' E_0 , per il potenziale redox; ambedue questi parametri sono proporzionali al ΔG^0 . Per quanto riguarda il pKa si ha che:

$$pKa = \frac{\Delta G^0}{2,303 RT}$$

Infatti la (5) indica che:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K \quad (5)$$

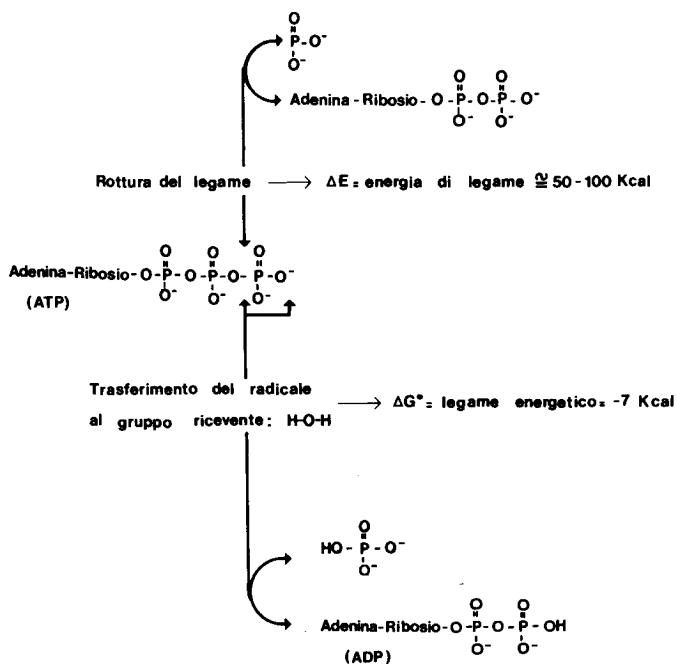


FIGURA A.1.2

Poiché per passare dai logaritmi naturali (ln) a quelli decimali (log) si applica la relazione:

$$\ln x = 2,303 \log x$$

si può scrivere

$$\Delta G^\circ = -2,303 RT \log K \quad (5.a)$$

D'altra parte la costante di ionizzazione K_a è definita come il logaritmo del reciproco di K , ossia come il logaritmo negativo di K :

$$\text{pKa} = \log \frac{1}{K} = -\log K$$

per cui la (5.a) diventa

$$\Delta G^\circ = 2,303 RT \text{ pKa}$$

da cui

$$\text{pKa} = \frac{\Delta G^\circ}{2,303 RT}$$

dove il pKa si riferisce alla reazione rappresentata in modo sintetico nell'equazione (11). Un pKa molto alto richiede un ΔG° molto grande (positivo), perciò non viene favorita la dissociazione di un protone e l'acido è un acido debole. Al contrario, un pKa più basso, sta a significare un acido forte. Il potenziale di trasporto del pKa è quindi proporzionale al ΔG° per il trasporto di una mole di protoni dall'acido alla molecola « accettrice ».

Analogamente la E_0 è proporzionale al ΔG° , come si vede dall'equazione (6):

$$\Delta E'_0 = -\frac{\Delta G^\circ}{nF}$$

La E'_0 è proporzionale all'inverso dell'andamento dell'equazione (13), cioè i valori di E_0 sono direttamente proporzionali all'andamento dell'equazione:

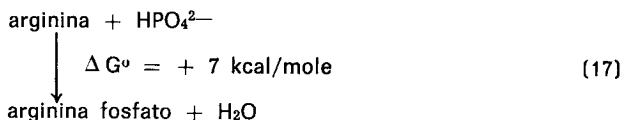


Perciò, se $\Delta E'_0$ è un numero positivo, ΔG° è negativo e la cattura di un elettrone da A^+ avviene spontaneamente; inoltre più $\Delta E'_0$ è positivo e più A^+ è un forte agente ossidante. La variazione del potenziale di trasferimento $\Delta E'_0$ è proporzionale a ΔG° per il trasferimento di una mole di elettroni da un accettore alla sostanza ricevente:

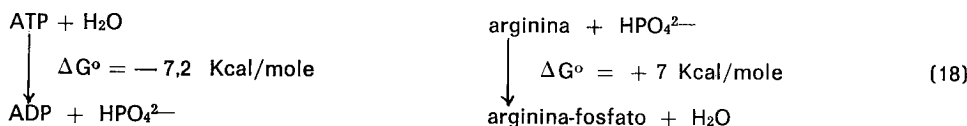


Le reazioni accoppiate

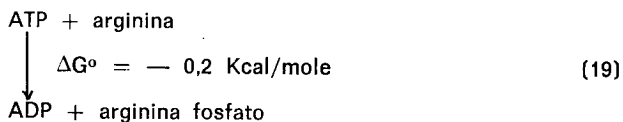
L'uso più corrente del potenziale di trasferimento di gruppi è quello di determinare se particolari reazioni di trasferimento sono compatibili con le leggi della termodinamica. Per esempio, nella conversione di arginina ad arginina fosfato:



il potenziale chimico deve essere aumentato di 7 Kcal/mole. Questa reazione non può avvenire da sola (alla concentrazione standard 1 M). Se però si può accoppiare ad essa un'altra reazione che abbia un ΔG° di almeno -7 Kcal/mole o più negativo, allora il complesso delle due reazioni è termodinamicamente attuabile. Per esempio, possiamo combinare le due reazioni:

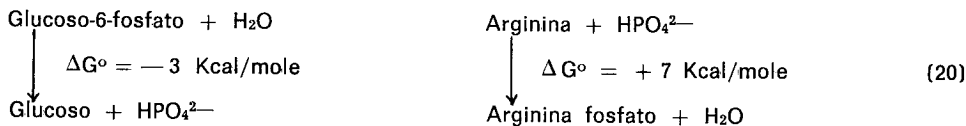


da cui risulta:

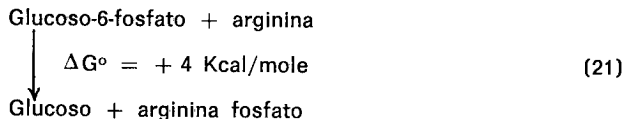


La reazione che ne risulta può avvenire in grado apprezzabile, giacché $\Delta G^\circ < 0$.

D'altra parte la somma delle seguenti due reazioni:



può essere così scritta:



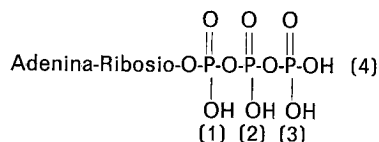
nella quale la variazione nel potenziale chimico è un numero positivo, per cui la reazione stessa non può avvenire (a condizioni standard).

Si può quindi semplicisticamente dire che, quando la reazione (17) è accoppiata come in (19), può avvenire la fosforilazione dell'arginina; invece quando la (17) è accop-

piata come in (20), la fosforilazione dell'arginina non può avvenire. Ossia il potenziale di trasferimento del fosfato dell'ATP è molto alto ed adeguato a collocare un gruppo fosforico sull'arginina; d'altra parte il potenziale di trasferimento del fosfato del glucosio-6-fosfato è solo di -3 Kcal/mole ed è insufficiente a collocare un gruppo fosforico sull'arginina, poiché il potenziale per formare arginina fosfato è più grande ($+7$ Kcal/mole).

Determinazione dell'energia del legame fosforico

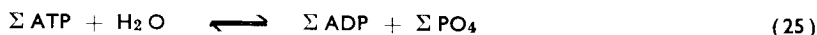
Prima di tutto, per fare dei calcoli precisi, dobbiamo tener presente che, a pH fisiologico, esistono spesso delle molecole ionizzate in molteplici forme. Nell'ATP, per esempio:



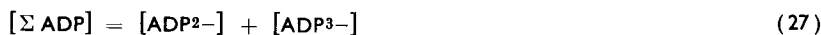
tre gruppi ossidrilici (1, 2, 3) hanno un pKa di circa 1-2 e sono quindi totalmente ionizzati a un pH di 7, mentre l'ossidrilico 4 ha un pKa di 6,50, per cui è solo parzialmente dissociato a pH fisiologico. Prima di descrivere una equazione per l'idrolisi dell'ATP, dobbiamo guardare dettagliatamente le forme ionizzate di ciascun reagente e di ciascun prodotto. Schematicamente possiamo rappresentarli con le seguenti equazioni di equilibrio:



L'idrolisi dell'ATP a pH 7 può essere rappresentata da:



dove:

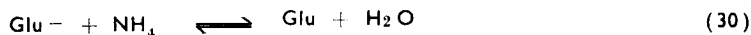


Per la valutazione effettiva di questa ΔG° si possono usare misure sperimentali della costante di equilibrio, che per l'equazione (25) si viene a trovare tanto spostata verso destra, che all'equilibrio l'idrolisi dell'ATP è quasi completa; la K_{Σ}

$$K_{\Sigma} = \frac{[\Sigma \text{ADP}] [\Sigma \text{PO}_4]}{[\Sigma \text{ATP}]} \quad (29)$$

non può essere quindi valutata direttamente dato appunto che all'equilibrio si ha la idrolisi dell'ATP in maniera quasi totale.

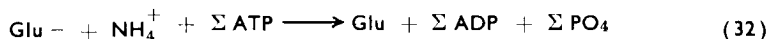
Possiamo però accoppiare questa reazione ad un'altra, la sintesi della glutamina (Glu) dall'acido glutamico (Glu⁻) e ione ammonio (NH₄⁺).



per la quale si conosce la costante di equilibrio K_G , che a pH 7 ed a 37°C è:

$$K_G = \frac{[\text{Glu}]}{[\text{Glu}^-][\text{NH}_4^+]} = 3,15 \times 10^{-3} \quad (31)$$

La reazione accoppiata



è in equilibrio in presenza dell'enzima glutamiosintetasi, e la costante di equilibrio K' , a pH = 7 ed a 37°C, è risultata:

$$K' = \frac{[\text{Glu}] [\Sigma \text{ADP}] [\Sigma \text{PO}_4]}{[\text{Glu}^-] [\text{NH}_4^+] [\Sigma \text{ATP}]} = 1,2 \times 10^3 \quad (33)$$

Ora la (33) può essere scritta:

$$K' = \frac{[\text{Glu}]}{[\text{Glu}^-] [\text{NH}_4^+]} \times \frac{[\Sigma \text{ADP}] [\Sigma \text{PO}_4]}{[\Sigma \text{ATP}]}$$

e, considerando la (29) e la (31), si ha

$$K' = K_G \times K_\Sigma$$

da cui

$$K_\Sigma = \frac{K'}{K_G} = \frac{1,2 \times 10^3}{3,15 \times 10^{-3}} = \frac{1,2}{3,15} \times 10^6 = 3,8 \times 10^5$$

Applicando la (5), a pH = 7 ed a 37°C (temperatura assoluta = T = 310°) si calcola la ΔG° , ossia la variazione standard di energia libera nelle succitate condizioni di T e pH; per la (25) si ha che:

$$\begin{aligned} \Delta G^{\circ'} &= -RT \ln K_\Sigma = -2,303 RT \log 3,8 \times 10^5 = \\ &= -2,303 \times 1,99 \times 310 \times (5 + \log 3,8) \text{ cal/mole} \end{aligned}$$

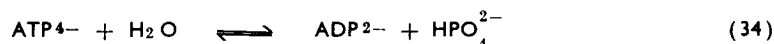
(dato che R = costante dei gas = 1,987 cal/mole/grado), quindi

$$\Delta G^{\circ'} = -4,58 \times 310 \times 5,58 \text{ cal/mole}$$

$$\Delta G^{\circ'} = -7922 \text{ cal/mole}$$

Da ciò si deduce che l'energia del legame fosforico, o potenziale di trasferimento, dell'ATP a pH 7 ed a 37°C è di 7,9 Kcal/mole. In questo caso l'energia di legame dell'ATP è stata valutata in condizioni reali di esperimento.

Proponiamoci però ora di conoscere il potenziale di trasferimento intrinseco di ogni singolo elemento che si trasforma in prodotto, in un solo stato ionico. Consideriamo la reazione classica di idrolisi dell'ATP:



in condizioni « pure », avulse cioè da ogni reazione pratica di accoppiamento con altre reazioni organismiche. La ΔG° per questa reazione si riferisce alla ΔG per l'ATP⁴⁻ in

una concentrazione che corrisponde all'unità molare, senza badare alla concentrazione di ATP^{3-} e di ΣATP . Nello stesso modo riferiamo la ΔG° alle concentrazioni rispettivamente di unità molare di ADP^{2-} e HPO_4^{2-} . La ΔG° dell'equazione (34) non è necessariamente la stessa ΔG° dell'equazione (25); tuttavia questi due valori standard delle ΔG sono correlati perché le costanti di equilibrio corrispondenti sono interdipendenti. Per la equazione (34) possiamo scrivere il valore della costante di equilibrio:

$$K = \frac{[\text{ADP}^{2-}] [\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{ATP}^{4-}]} \quad (35)$$

Ma la concentrazione di ciascun fattore nella (35) può essere riferita ad una corrispondente sommatoria di concentrazioni (Σ). Così dalla (26) abbiamo:

$$[\text{ATP}^{4-}] = [\Sigma \text{ATP}] - [\text{ATP}^{3-}] \quad (36)$$

Inoltre dalla (22) si ha:

$$K_\alpha = \frac{[\text{ATP}^{4-}] [\text{H}^+]}{[\text{ATP}^{3-}]} ; [\text{ATP}^{3-}] = \frac{[\text{ATP}^{4-}] [\text{H}^+]}{K_\alpha} \quad (37)$$

che, sostituita nella (36), dà:

$$\begin{aligned} [\text{ATP}^{4-}] &= [\Sigma \text{ATP}] - \frac{[\text{ATP}^{4-}] [\text{H}^+]}{K_\alpha} \\ [\text{ATP}^{4-}] + \frac{[\text{ATP}^{4-}] [\text{H}^+]}{K_\alpha} &= [\Sigma \text{ATP}] \\ [\text{ATP}^{4-}] \left(1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_\alpha} \right) &= [\Sigma \text{ATP}] \\ [\text{ATP}^{4-}] \left(\frac{K_\alpha + [\text{H}^+]}{K_\alpha} \right) &= [\Sigma \text{ATP}] \\ [\text{ATP}^{4-}] &= [\Sigma \text{ATP}] \frac{K_\alpha}{K_\alpha + [\text{H}^+]} \end{aligned} \quad (38)$$

Analogamente dalla (23) si ha:

$$K_\beta = \frac{[\text{ADP}^{3-}] [\text{H}^+]}{[\text{ADP}^{2-}]} ; [\text{ADP}^{3-}] = K_\beta \frac{[\text{ADP}^{2-}]}{[\text{H}^+]}$$

che, sostituito nella (27), dà:

$$\begin{aligned} [\text{ADP}^{2-}] &= [\Sigma \text{ADP}] - [\text{ADP}^{3-}] \\ [\text{ADP}^{2-}] &= [\Sigma \text{ADP}] - K_\beta \frac{[\text{ADP}^{2-}]}{[\text{H}^+]} \end{aligned}$$

che svolta porta a:

$$[\text{ADP}^{2-}] = [\Sigma \text{ADP}] \frac{[\text{H}^+]}{[\text{H}^+] + K_\beta} \quad (39)$$

Analogamente dalla (28) e dalla (24) si ha che:

$$[\text{HPO}_4^{2-}] = [\Sigma \text{PO}_4] \frac{K_\gamma}{[\text{H}^+] + K_\gamma} \quad (40)$$

Sostituendo la (38), la (39) e la (40) nella (35), otteniamo la relazione:

$$K = \frac{[\Sigma \text{ADP}][\Sigma \text{PO}_4]}{[\Sigma \text{ATP}]} \left[\frac{\frac{[\text{H}^+]}{[\text{H}^+] + K_\beta} \frac{K_\gamma}{[\text{H}^+] + K_\gamma}}{\frac{K_\alpha}{[\text{H}^+] + K_\alpha}} \right] \quad (41)$$

tenendo presente la (29) si ha:

$$K = K_\Sigma \frac{\frac{[\text{H}^+]}{[\text{H}^+] + K_\beta} \frac{K_\gamma}{[\text{H}^+] + K_\gamma}}{\frac{K_\alpha}{[\text{H}^+] + K_\alpha}} \quad (42)$$

Ora sono noti i valori sperimentali a pH = 7 (ossia a $[\text{H}^+] = 10^{-7}$), di K_α , K_β e K_γ (22, 23, 24); d'altro canto il valore di K_Σ è stato valutato sperimentalmente dalla (33).

Sostituendo questi valori nella (42) si ha:

$$K = 5,1 \times 10^4$$

da cui la ΔG° della (34) è:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K = -2,303 RT \log (5,1 \times 10^4)$$

$$\Delta G^\circ = -2,303 \times 1,99 \times 310 \times (4 + \log 5,1) \text{ cal/mole}$$

quindi

$$\Delta G^\circ = -4,58 \times 310 \times 4,71 \text{ cal/mole}$$

$$\Delta G^\circ = -6688 \text{ cal/mole} \quad (43)$$

e si vede che il potenziale di trasferimento del fosfato dell' ATP^{4-} per formare ADP^{2-} e HPO_4^{2-} è notevolmente diverso dall'energia di legame del fosfato nella reazione effettiva a pH 7.

Pertanto, quando prendiamo in considerazione tutti gli stati ionici in cui si possono trovare i partecipanti alla reazione: $\text{ATP} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{ADP} + \text{P}_i$, si ha che, a pH = 7 e $t = 37^\circ\text{C}$, la variazione standard di energia libera è: $\Delta G^\circ = -7,9 \text{ Kcal/mole}$. Quando invece si prende in considerazione un solo stato ionico per ogni partecipante (ad es. l' ATP^{4-} per l'ATP, e così via), nelle suddette condizioni sperimentali si ha $\Delta G^\circ = -6,7 \text{ Kcal/mole}$.

L'equazione (42) può essere usata anche in modo complementare per valutare il ΔG° (dalla K_Σ) a un pH diverso da 7. Il ΔG° di $-6,7 \text{ Kcal/mole}$ dell'equazione (43) è la variazione dell'energia libera per la reazione chimica dell'equazione (34), nella quale:

$$[\text{ATP}^{4-}] = 1$$

$$[\text{ADP}^{2-}] = 1 \quad (44)$$

$$[\text{HPO}_4^{2-}] = 1$$

cioè in cui ogni sostanza è posta in concentrazione unitaria. Il ΔG° è di $-6,7 \text{ Kcal/mole}$, senza alcuna interferenza con il pH, a patto che si mantengano le condizioni di concentrazione standard di ciascun elemento dell'equazione (44). A pH differenti, le quantità

relative di $[ATP^{4-}]$ e $[ATP^{3-}]$ possono variare, ma se si mantiene $[ATP^{4-}]$ alla concentrazione unitaria, esso si idrolizza ad $[ADP^{2-}]$ e $[HPO_4^{2-}]$, ognuno di essi a concentrazione unitaria, con il medesimo ΔG° di $-6,7$ Kcal/mole; la K dell'equazione (34), ossia $K = 5,1 \times 10^4$, è costante ad ogni pH, essendo proporzionale alla ΔG° dell'equazione (43) che rimane costante ($\Delta G^\circ = -6,7$ Kcal/mole), come sopra detto.

Questo naturalmente quando, indipendentemente dalla effettiva concentrazione degli stati ionici dei partecipanti, si considerano solo le quantità molari unitarie di un solo stato ionico per ogni partecipante, come espresso nella (44).

Consideriamo ora la (42): alla parte sinistra compare un numero fisso ad ogni pH, mentre alla parte destra il termine tra parentesi contiene $[H^+]$ e perciò ha valori diversi a pH differenti. K_Σ varia di conseguenza in modo da compensare le variazioni del pH, quindi il ΔG° dipende dal pH, o, in altre parole, la variazione dell'energia libera per le reazioni di idrolisi dell'equazione (25) varia con il pH. E' possibile che ciò sia vero, sia perché il rapporto di ATP^{4-} e ATP^{3-} varia con il pH, anche se $[\Sigma ATP]$ viene mantenuta costantemente = 1, sia perché l' ATP^{4-} ha un ΔG° di idrolisi diverso da quello dell' ATP^{3-} . Il vero valore numerico di ΔG° per la (25) a diversi valori di pH può perciò essere calcolato dal K_Σ al pH corrispondente, dopo aver calcolato K_Σ dall'equazione (42).

A.2) CENNI DI FISICA

In tutta la trattazione, si fa sovente riferimento agli elettroni ed ai protoni, che li supportano; ciò induce ad un breve cenno sulla costituzione degli atomi, nei quali esistono appunto cariche positive e negative. Secondo il modello nucleare di Bohr-Rutherford, l'intera carica positiva è concentrata in un nucleo, mentre gli elettroni, carichi negativamente, ruotano su varie orbite raggruppate in anelli susseguenti (K, L, M, N, O, P, Q). Le dimensioni del nucleo dell'atomo di idrogeno (indicato con H^+ e chiamato « protone ») sono dell'ordine di 10^{-13} cm; d'altra parte la massa di un elettrone (indicato con e^-) è uguale a $9,1 \times 10^{-30}$ Kg (ossia misurandola in Kg, vi sono ben trenta zeri dopo la virgola!). Il sistema atomico può quindi considerarsi come del tutto vuoto, in cui le parti solide sono assai poco rappresentate: se fosse infatti possibile ingrandire un atomo di idrogeno (H) fino ad avere un diametro di 200 metri, il suo nucleo (H^+) non raggiungerebbe ancora il diametro di 1 millimetro, e l'elettrone, che ruota intorno ad esso, ha una massa circa 1.800 volte più piccola!

Per quanto riguarda la distribuzione degli elettroni negli atomi, vale il principio di Pauli che limita il numero degli elettroni che si possono trovare nei vari anelli; nel primo anello, K, si possono avere al massimo due elettroni, in quello L al massimo otto, in quello M al massimo 18, e così via. L'atomo di idrogeno è costituito quindi da un protone (H^+) ed un elettrone (e^-) che ruota nell'orbita caratterizzata dal più basso livello energetico: questa è una delle due possibili orbite dell'anello K. La tendenza generale degli elettroni ad occupare le orbite a più bassa energia è dovuta al fatto che il nucleo, carico positivamente, attrae gli elettroni che si portano così nelle orbite più vicine ad esso. Se la distanza nucleo-elettrone tende all'infinito, l'elettrone non è più strettamente legato al suo nucleo e si dice che l'atomo di idrogeno (H) si è ionizzato nei suoi componenti (H^+ , e^-), ossia: $H \rightarrow H^+ + e^-$.

Esistono quindi protoni (dotati di carica positiva) ed elettroni (dotati di carica negativa): queste particelle hanno la stessa carica in valore assoluto e sono contenute, nei sistemi non elettrizzati, in egual numero; i processi di elettrizzazione consistono in un'alterazione dell'equilibrio fra cariche positive e negative, ma la carica elettrica si conserva giacché ogni volta che un sistema acquista una carica, vi è sempre un secondo sistema che ne acquista un'altra di egual valore assoluto, ma di segno opposto.

Le cariche di segno eguale si respingono, mentre quelle di segno opposto si attraggono: la forza elettrica (F) è direttamente proporzionale a ciascuna delle due cariche (q_1 e q_2), è inversamente proporzionale al quadrato della distanza reciproca (r), ed è diretta secondo la loro congiungente (legge di Coulomb); perciò si può scrivere che:

$$F = K \frac{q_1 \times q_2}{r^2} \quad (1)$$

dove K è una costante di proporzionalità dipendente dal sistema di misura usato. Nel sistema M.K.S. (metro, kilogrammo, secondo), l'unità di misura della carica elettrica è

il Coulomb, ossia la carica che, passando in un voltmetro a nitrato d'argento, fa separare al catodo mg 1,18 di argento. Allorché vi siano una o più cariche in determinate posizioni, esse generano nello spazio un campo elettrico; pertanto l'interazione fra due cariche non va intesa come un'azione a distanza fra le due cariche, ma va considerata come una modificazione indotta nello spazio circostante, modificazione chiamata appunto campo elettrostatico.

Consideriamo ora due punti A e B e si voglia calcolare il lavoro compiuto dalle forze del campo quando una carica q, inizialmente nel punto A, si porta nel punto B; il lavoro (L) dipende dalla differenza dell'energia potenziale (U) della carica q in A ed in B, ossia

$$L = U_A - U_B \quad (2)$$

Possiamo definire ora il « potenziale elettrostatico » del campo, in A e B, in base al rapporto fra l'energia potenziale U della carica q e la carica stessa, ossia

$$V = \frac{U}{q} \quad (3)$$

da cui $V_A = \frac{U_A}{q}$; $U_A = q V_A$

$$V_B = \frac{U_B}{q}; U_B = q V_B$$

per cui la (2) diventa

$$L = U_A - U_B = q V_A - q V_B = q (V_A - V_B) \quad (4)$$

$$(V_A - V_B) = \frac{L}{q} \quad (5)$$

Ossia la differenza di potenziale elettrostatico fra due punti A e B, definita appunto da $(V_A - V_B)$, è il rapporto fra il lavoro L compiuto dalla forza del campo quando la carica q va da A a B, ed il valore della carica stessa:

$$\text{differenza di potenziale} = \frac{\text{lavoro}}{\text{carica}} \quad (5)$$

Ricordando che il lavoro è la risultante del prodotto di una forza per il relativo spostamento ($L = F \times s$), l'unità di misura del lavoro è definita dal Joule, ossia dal lavoro compiuto dalla forza costante di un Newton per spostare il suo punto di applicazione di un metro, nella sua stessa direzione; quindi 1 Joule = 1 Newton \times 1 metro. D'altra parte la forza è definibile dal prodotto di una massa per l'accelerazione che le viene impressa ($F = m \times a$) ed avrà valore unitario quando l'unità di massa (il kilogrammo) riceverà una accelerazione unitaria (1 metro \times secondo²); orbene l'unità di forza si chiama appunto Newton e corrisponde alla forza costante capace di imprimere alla massa di un Kilogrammo l'accelerazione di un metro al secondo². Tenendo presente quanto esposto, dalla (5) risulta che l'unità di differenza di potenziale, detta Volt, corrisponde al rapporto fra l'unità di lavoro (Joule) e l'unità di carica (Coulomb)

$$\text{Volt} = \frac{\text{Joule}}{\text{Coulomb}}$$

Quindi la relazione espressa in (4), ossia $L = q (V_A - V_B)$, è definita in Joules e deriva dal prodotto di una differenza di potenziale (in Volts) per la carica (in Coulombs).

Un'unità pratica del lavoro è il Kilogrammetro, definito come il lavoro compiuto dalla forza costante di un kilogrammo peso, per spostare il suo punto di applicazione di 1 metro nella sua direzione:

$$1 \text{ Kgm} = 9,8 \text{ Newton} \times \text{metro} = 9,8 \text{ Joule}$$

Nei problemi tecnici si ha necessità di conoscere in quanto tempo viene compiuto il lavoro, ossia necessita conoscere la potenza. Si definisce potenza media (W_m) il rapporto:

$$W_m = \frac{\Delta L}{\Delta t} \quad (6)$$

L'unità di misura della potenza è il Watt, corrispondente al rapporto

$$\text{Watt} = \frac{\text{Joule}}{\text{secondo}}$$

Altra unità pratica di misura della potenza è il cavallo vapore (HP) definito come

$$1 \text{ HP} = 75 \frac{\text{Kgm}}{\text{sec}} = 75 \frac{9,8 \text{ Joule}}{\text{sec}} = 735 \text{ Watt}$$

Volendo esprimere il lavoro in calorie, va ricordato che tra lavoro (L) e calore (Q) esiste sempre un rapporto costante definito come

$$J = \frac{\text{lavoro prodotto}}{\text{calorie}} = \frac{L}{Q} \quad (7)$$

dove J è una costante universale indipendente dal tipo di trasformazione. Tale valore di J, chiamato « equivalente meccanico della caloria » è stato valutato in 4,18 Joule/caloria; infatti l'unità di misura di Q è appunto la caloria (cal) o piccola caloria corrispondente alla quantità di calore ceduta da un grammo di acqua quando la sua temperatura passa da 15,5° a 14,5°C; un noto multiplo della caloria è la Kilocaloria (Kcal) corrispondente a 1000 piccole calorie.

Dalla (7) si ha che $Q = \frac{L}{J}$; ossia $Q = \frac{L}{4,18}$. Pertanto se si vuole esprimere

la relazione (4) non più in Joules, ma in calorie, basterà applicare la (7) dividendo cioè il valore in Joules per l'equivalente meccanico della caloria, ossia per 4,18.

$$\text{calorie} = \frac{\text{Joules}}{4,18}$$

Si definisce in generale come corrente elettrica qualsiasi movimento di cariche; nei corpi conduttori essa è costituita da un movimento di elettroni, mentre nelle soluzioni elettrolitiche si ha un moto sia di cariche positive che negative. Per convenzione si indica come verso della corrente quello secondo cui si muovono le cariche positive.

L'intensità della corrente è data dal rapporto:

$$I = \frac{q}{t} \quad (7)$$

ossia dal rapporto fra la carica elettrica (misurata in Coulombs) ed il tempo (misurato in secondi), l'unità di misura essendo costituita dall'Ampère:

$$\text{Ampère} = \frac{\text{Coulomb}}{\text{secondo}}$$