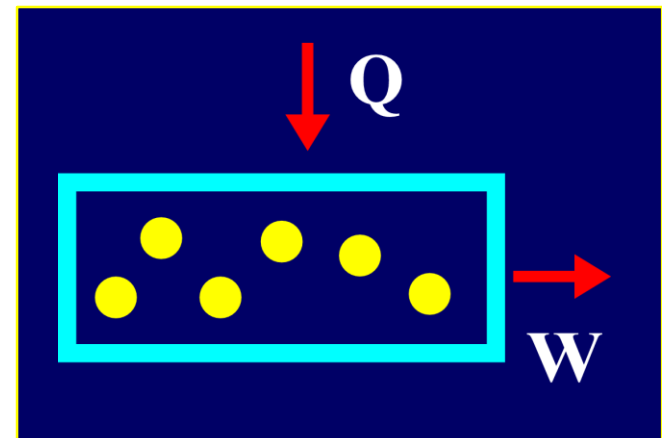


La prima legge della termodinamica

- Esiste una funzione di stato, detta, Energia Interna (**U**), che può essere cambiata da un flusso di calore (**Q**) e dal lavoro (**W**) compiuto o subito dal sistema
- La 1^a legge della termodinamica stabilisce l'equivalenza tra calore (**Q**) e lavoro (**W**)

$$\Delta U = Q - W$$



Unità di misura

- Anche se il Sistema Internazionale delle unità di misura stabilisce che l'energia debba essere espressa in Joule
 - Dove $1 \text{ J} = 1 \text{ Kg m}^2 \text{ s}^{-2}$
- In biochimica è ancora molto utilizzata la caloria e la chilocaloria ($1 \text{ kcal} = 1000 \text{ cal}$)
 - La caloria equivale alla quantità di calore che è necessario fornire ad un grammo d'acqua perché la sua temperatura passi da $14.5 \text{ }^\circ\text{C}$ a $15.5 \text{ }^\circ\text{C}$.

$$1 \text{ cal} = 4.18 \text{ J}$$

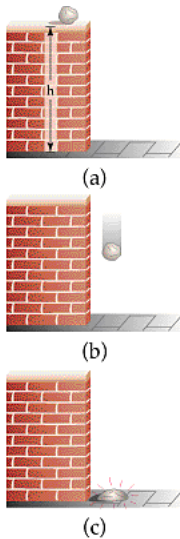
Il calore (Q)

- È una forma di energia
- È una variabile estensiva
- È trasferito da un oggetto più caldo ad uno più freddo
- Tutte le forme di energia possono essere trasformate completamente in calore, ma non tutto il calore può essere trasformato in altre forme di energia

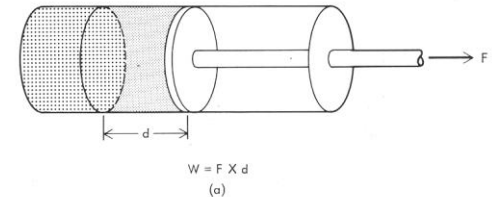
Il lavoro indica qualsiasi variazione di energia tranne il calore e rappresenta la capacità di un sistema di muovere o cambiare la materia

Il lavoro (W)

- Per definizione il lavoro in fisica é:
 - $W = F \cdot d$
 - (espresso in Joule = $\text{Kg m}^2 \text{s}^{-2}$)

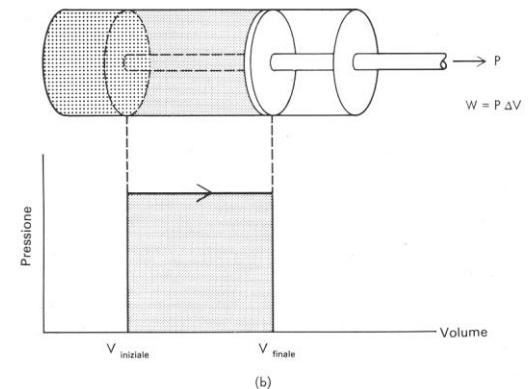


$$W = m \cdot g \cdot h$$



In termodinamica

$$W = P \Delta V$$



La Potenza

- Viene espressa come quantità di energia dissipata nell'unità di tempo
- Esprime la velocità con cui avvengono gli scambi di energia
- Viene espressa in Watt, dove $1 \text{ W} = 1 \text{ J s}^{-1}$

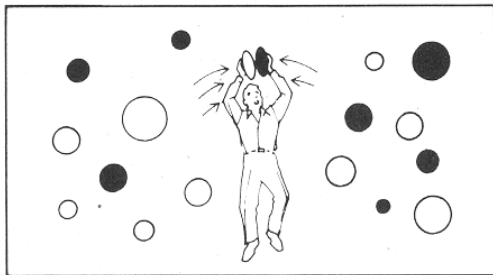
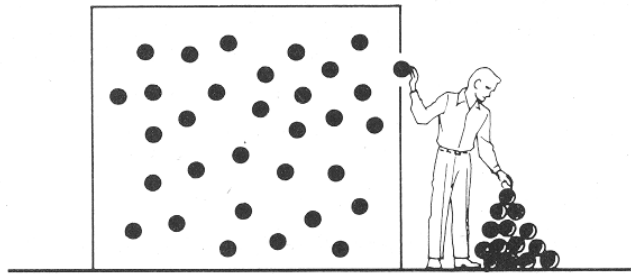
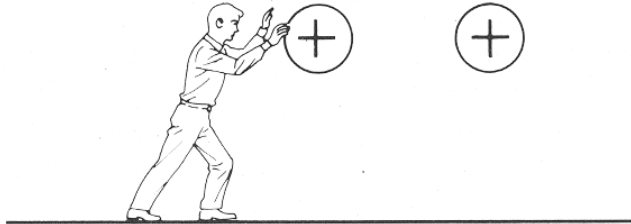
Esempi

- 1) Calcolare la potenza necessaria affinché un uomo di 70 kg salga di corsa una scala di 24 gradini, ognuno di 25 cm in 5 secondi
 - Lo spazio totale, $h = 24 \text{ gradini} \cdot 0.25 \text{ m} = 6 \text{ m}$
 - Il lavoro speso, $W = m \cdot g \cdot h = 70 \text{ kg} \cdot 9.8 \text{ m s}^{-2} \cdot 6 \text{ m} = 4116 \text{ kg m}^2 \text{ s}^{-2} = 4116 \text{ J}$
 - La potenza = $W/t = 4116 \text{ J} / 5 \text{ s} = 823 \text{ W}$
- 2) Calcolare la potenza necessaria per sollevare una borsa della spesa (del peso di 8 Kg) da terra al tavolo ($h = 1 \text{ m}$) in 2 secondi
 - Il lavoro = $m \cdot g \cdot h = 8 \text{ kg} \cdot 9.8 \text{ m s}^{-2} \cdot 1 \text{ m} = 78.4 \text{ kg m}^2 \text{ s}^{-2} = 78.4 \text{ J}$
 - La potenza = $W/t = 78.4 \text{ J} / 2 \text{ s} = 39.2 \text{ W}$

Energia depositata sul corpo umano

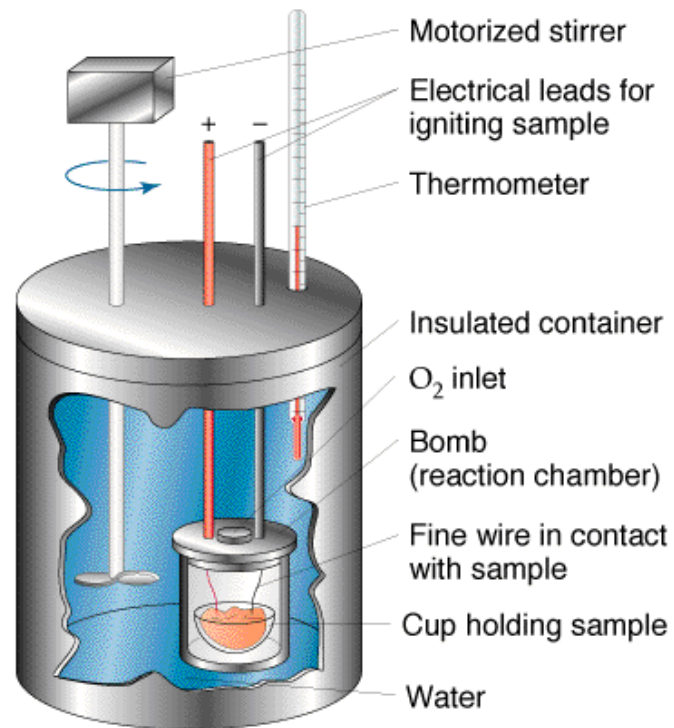
- L'energia letale nel 50% della popolazione per irraggiamento dell'intero corpo umano con radiazioni gamma è pari a 4 Gy (4 J/Kg). Per una persona di 70 Kg tale irraggiamento corrisponde a $4 \text{ J/Kg} \cdot 70 \text{ Kg} = 280 \text{ J} = 67 \text{ cal}$
- Un sorso di caffè caldo ($T = 60 \text{ }^\circ\text{C}$) deposita sul nostro corpo $E = m \cdot C_s \cdot \Delta T = 3 \text{ g} \cdot 1 \text{ cal/g K} \cdot 23 \text{ K} = 69 \text{ cal}$
- Cadere da 40 cm, $E = m \cdot g \cdot h = 70 \text{ Kg} \cdot 9.8 \text{ m s}^{-2} \cdot 0.4 \text{ m} = 274.4 \text{ Kg m}^2 \text{ s}^{-2} = 274.4 \text{ J} = 65.6 \text{ cal}$

Il lavoro biologico



- All'interno degli organismi il lavoro é compiuto per :
 - Superare le forze elettrostatiche
 - Trasferire materia da un compartimento ad un altro
 - Per compiere delle reazioni chimiche

L'Energia Interna (U)



- La variazioni di Energia Interna (ΔU) può essere misurata mediante una bomba calorimetrica.

- Quale è la variazione di energia interna (ΔU) che accompagna la combustione completa, a volume costante (all'interno di una bomba calorimetrica), di un grammo di glucosio?
- Si considera la seguente reazione:



- Se la combustione avviene all'interno di una bomba calorimetrica, allora la variazione di volume è nulla ($\Delta V = 0$); per cui il lavoro $P\Delta V = 0$, e la variazione di Energia Interna ($\Delta U = Q - P\Delta V$) è uguale a:

$$\Delta U = Q_v$$

dove Q_v è la quantità di calore scambiato a volume costante.

- Il parametro misurato durante una combustione completa in una bomba calorimetrica è la temperatura, e la relazione che collega la temperatura con il calore sviluppato è:

$$Q_v = m C_s \Delta T$$

- Viene data la composizione della bomba, che è costituita da metallo (contenitori e reattore) ed acqua che circonda la cella di reazione ed in cui è immerso il termometro:

metallo: $m_{\text{met}} = 500 \text{ g}$

$$C_{s_{\text{met}}} = 0.2 \text{ cal g}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

H₂O: $m_{\text{H}_2\text{O}} = 4000 \text{ g}$

$$C_{s_{\text{H}_2\text{O}}} = 1 \text{ cal g}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

- La variazione di temperatura misurata è stata di 0.93 K.

- Quindi il calore sviluppato durante la combustione di 1 grammo di glucosio (Q_v) e' dato da:

$$Q_v = (m_{\text{met}} \cdot C_{s_{\text{met}}} + m_{\text{H}_2\text{O}} \cdot C_{s_{\text{H}_2\text{O}}}) \cdot \Delta T$$

$$= (500 \text{ g} \cdot 0.2 \text{ cal g}^{-1}\text{K}^{-1} + 4000 \text{ g} \cdot 1 \text{ cal g}^{-1}\text{K}^{-1}) \cdot 0.93 \text{ K}$$

$$= 3813 \text{ cal} = 15940 \text{ J}$$

L'energia interna (U)

- Viene istintivo pensare che un processo spontaneo conduca ad una diminuzione di **energia interna**
- In realtà avvengono spontaneamente processi in cui l'energia interna del sistema aumenta
- É l'ambiente che cede parte della sua energia al sistema

Dissoluzione di sali in acqua



KOH → T aumenta

NaCl → T costante

NH_4NO_3 → T diminuisce

L'entalpia (H)

- All'interno di un organismo le reazioni non avvengono a volume ma a pressione costante
- Per questo motivo è stata introdotta una nuova funzione di stato
- L'Entalpia è definita come:

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

A pressione costante: $\Delta H = \Delta U + P\Delta V$

Ma dato che il lavoro é $W = P\Delta V$ e che $\Delta U = Q - W$ allora: $\Delta H = Q - P\Delta V + P\Delta V = Q_p$

La variazione di Entalpia (**H**) é uguale al calore svolto o assorbito dal sistema a pressione costante

- Non é importante conoscere il valore assoluto dell'Entalpia per ogni composto, ma la sua variazione durante le reazioni chimiche. Per tale motivo vengono definiti arbitrariamente degli "stati standard" per ogni elemento o composto.
- Per ciascun elemento o composto é definito lo stato standard come la forma più stabile nelle condizioni standard (1 atmosfera a 25 °C).
- Agli elementi puri nello stato standard é assegnata Entalpia = 0.

L'Entalpia di formazione

- la variazione di Entalpia (ΔH) che accompagna la formazione di una mole di un composto (a 25 °C e a 1 atm.) dai suoi elementi costituenti é chiamata

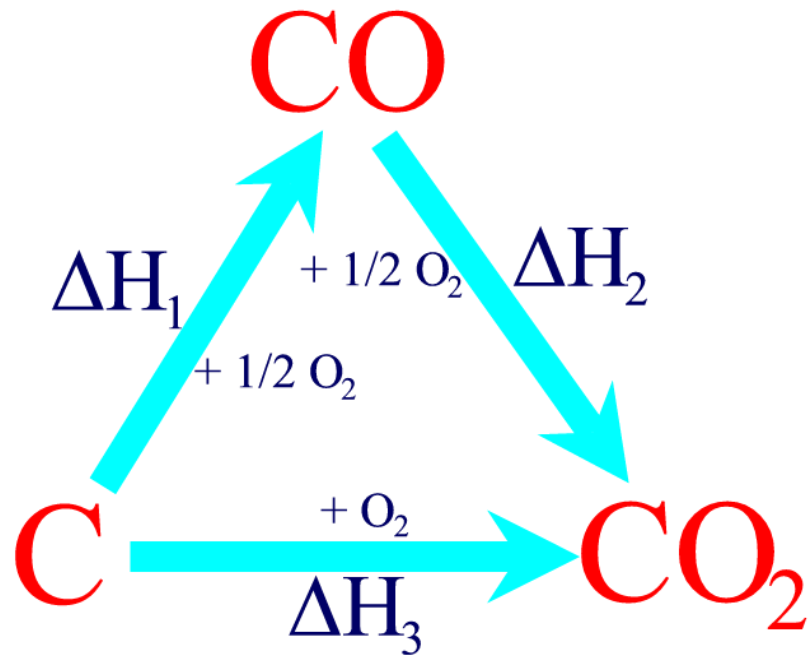
ENTALPIA DI FORMAZIONE (ΔH°_f)

Entalpia di formazione di alcuni composti

| Composto | ΔH°_f (kcal/mol) |
|----------------------|----------------------------------|
| H ₂ O liq | - 68 |
| CO | - 26 |
| Etanolo | - 66 |
| glucosio | - 305 |
| etilene | + 12.5 |

$$\Delta H^\circ_{f,\text{reazione}} = \sum \Delta H^\circ_{f,\text{prodotti}} - \sum \Delta H^\circ_{f,\text{reagenti}}$$

La legge di Hess



$$\Delta H_1 = - 26 \text{ kcal/mol} +$$
$$\Delta H_2 = - 68 \text{ kcal/mol} =$$

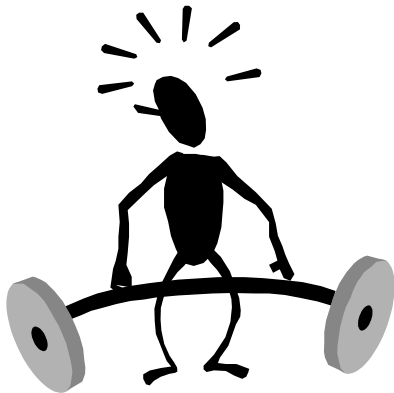
$$- 94 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta H_3 = - 94 \text{ kcal/mol}$$

- Il valore di ΔH di una reazione è indipendente dal cammino ma dipende solo dagli stati iniziali e finali del sistema

Il contenuto calorico degli alimenti

- Il contenuto calorico degli alimenti è la variazione di Entalpia (ΔH), cambiata di segno, che accompagna l'ossidazione del cibo
- É il calore di combustione a pressione costante (Q_p)
- L'energia liberata dagli alimenti viene utilizzata per compiere lavoro



| alimento | $-\Delta H^\circ$ (kcal/g) | prodotti |
|----------|-------------------------------|-------------------------|
| glucosio | 3.7 | $H_2O + CO_2$ |
| amido | 4.2 | $H_2O + CO_2$ |
| lipidi | 9.3 | $H_2O + CO_2$ |
| proteine | 4.0 | $H_2O + CO_2 +$ urea |

Il contenuto calorico degli alimenti può essere determinato per via calorimetrica

- **Diretta**

- Bomba calorimetrica per valutare il contenuto calorico degli alimenti ($Q_v = \Delta U$)
- Calorimetri che possono accogliere uomini ed animali

- **Indiretta**

- L'energia liberata dagli alimenti ed utilizzata durante il metabolismo é misurata
 - Dai prodotti finali eliminati (CO_2 , urea, H_2O)
 - Dal consumo di ossigeno

Esercizio

- Dalla misurazione della differenza di concentrazione del glucosio nelle arterie carotidee e nelle vena giugulare si evince che il cervello umano consuma circa 5 grammi di glucosio per ora.

Calcolare l'energia consumata nell'unità di tempo (potenza) di questo organo.

L'apporto calorico del glucosio ($-\Delta H_{\text{ossidazione}}$) è di $3.7 \text{ kcal/g} = 3700 \text{ cal/g}$

Quindi in un'ora vengono consumate:

$$Q_p = 3700 \text{ cal/g} \cdot 5 \text{ g/ora} = 18500 \text{ cal/ora}$$

- Che equivalgono a:

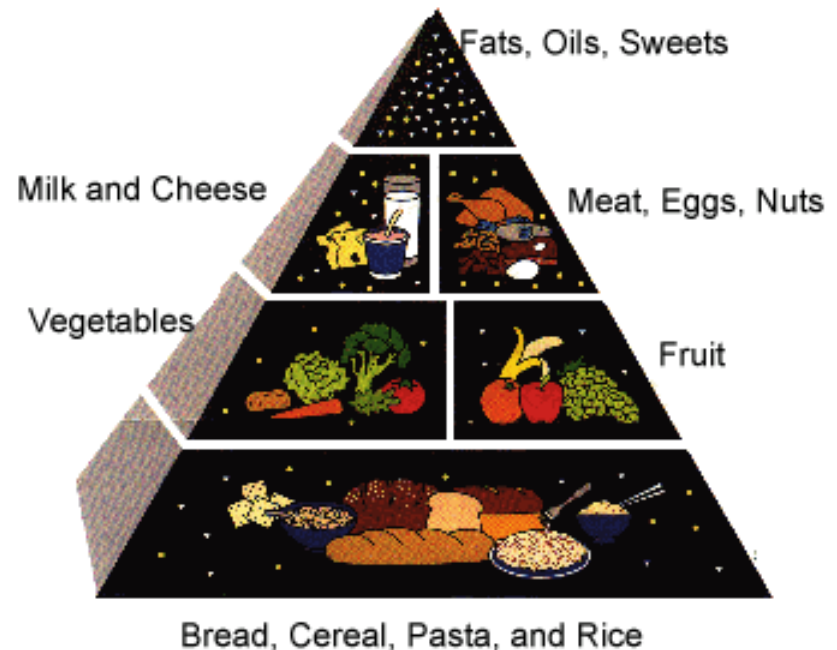
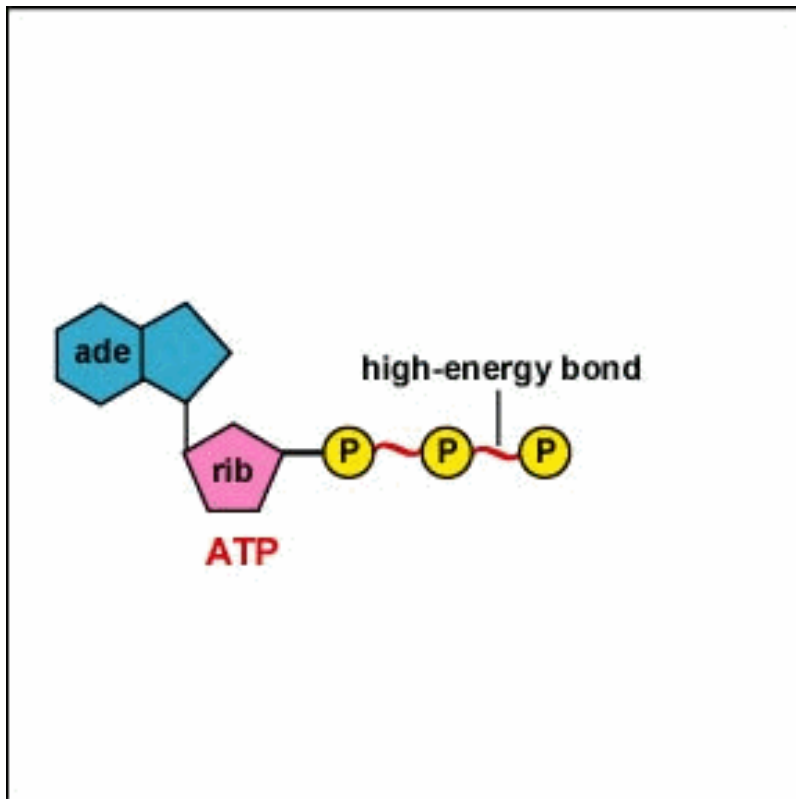
$$18500 \text{ cal/ora} \cdot 4.18 \text{ J/cal} = 77330 \text{ J/ora}$$

- In un'ora ci sono 3600 secondi, quindi il consumo energetico (potenza, P) é:

$$P = \frac{77330 \text{ J} \cdot \text{ora}^{-1}}{3600 \text{ s} \cdot \text{ora}^{-1}} = 21.5 \text{ J} \cdot \text{s}^{-1} = 21.5 \text{ W}$$



- l'energia acquistata durante l'ossidazione degli alimenti non viene immediatamente utilizzata, ma immagazzinata nei legami chimici della molecola di ATP
- Quando si rende necessario la rottura di tali legami renderà disponibile l'energia accumulata.



Aerobiosi ed anaerobiosi

- Aerobi

- Sono organismi che utilizzano l'ossigeno come ossidante finale nei processi di ossidazione degli alimenti
- I prodotti finali di ossidazione del glucosio sono H_2O e CO_2

- Anaerobi

- Sono organismi che non utilizzano l'ossigeno ma altri ossidanti
- Producono, durante l'ossidazione del glucosio, altre molecole organiche

Si indica con il termine METABOLISMO:

- Il consumo di energia da parte dell'organismo
- La produzione di calore

Si dà per scontato che coincidano

In realtà può esserci uno sbilanciamento, per cui l'energia in difetto o in eccesso viene eliminata o immagazzinata nella massa adiposa.

Il metabolismo

- Si distingue in due processi
 - Anabolismo
 - Gluconeogenesi
 - Lipogenesi
 - Catabolismo
 - Glicolisi
 - Ciclo di Krebs
 - Lipolisi

Fattori che influenzano il metabolismo

- Lavoro muscolare
- Processi digestivi
- Temperatura ambiente
- Sesso
- Età
- Dimensioni del corpo
- Stress (sia a breve che a lungo termine)
- Temperatura corporea
- Concentrazioni ormonali

Energia spesa durante alcune attività

| attività | Energia dissipata (kcal/ora) | Potenza assorbita (W) |
|------------------|---|----------------------------------|
| Dormire | 75 | 90 |
| Stare seduti | 80 – 100 | 95 – 120 |
| Camminare | 130 – 400 | 150 – 460 |
| Jogging | 260 – 480 | 300 – 550 |
| Salire le scale | 350 – 700 | 400 – 800 |
| Lavoro d'ufficio | 100 – 130 | 120 - 150 |
| Correre | 350 - 1200 | 400 - 1400 |

Esercizio

Calcolare la capacità di sopravvivenza di 100 persone in una stanza di lunghezza = 20 metri, larghezza = 10 metri ed altezza = 3 metri. La stanza è ermeticamente chiusa e le persone presenti hanno un consumo energetico pari al metabolismo basale (1800 Kcal giorno⁻¹).

In queste condizioni il fattore limitante è la quantità di ossigeno presente nella stanza. Generalmente vengono consumati circa 4.8 Kcal per litro di O₂ consumato.

Il consumo energetico orario di ogni persona è di:

$$E = \frac{1800 \text{ Kcal giorno}^{-1}}{24 \text{ ore giorno}^{-1}} = 75 \text{ Kcal ora}^{-1}$$

e per 100 persone il consumo energetico è di: $E = 75 \text{ Kcal ora}^{-1} \cdot 100 \text{ persone} = 7500 \text{ Kcal ora}^{-1}$

Quindi l'ossigeno consumato è:

$$\frac{V_{\text{O}_2}}{\text{ora}} = \frac{7500 \text{ Kcal ora}^{-1}}{4.8 \text{ Kcal Litro}_{\text{O}_2}^{-1}} = 1562 \text{ Litro}_{\text{O}_2} \text{ ora}^{-1} \cong 1.6 \text{ m}^3 \text{ ora}^{-1}$$

Le dimensioni della stanza sono:

$$V = 20 \text{ m} \cdot 10 \text{ m} \cdot 3 \text{ m} = 600 \text{ m}^3$$

E, dato che l'atmosfera è composta per l'80% da azoto e solamente per il 20% da ossigeno, la quantità di ossigeno presente nella stanza è di:

$$V_{\text{O}_2} = V_{\text{stanza}} \cdot \frac{20}{100} = 600 \text{ m}^3 \cdot \frac{20}{100} = 120 \text{ m}^3$$

Vengono spese circa 4.82 kcal per litro di ossigeno consumato

- L'organismo umano non riesce a utilizzare completamente l'ossigeno presente nell'atmosfera. Quando questo raggiunge 1/3 della concentrazione iniziale non è più possibile assorbirlo. Per cui solamente i 2/3 dell'ossigeno disponibile sono utilizzabili.

$$V_{O_2 \text{ utilizzabile}} = V_{O_2} \cdot \frac{2}{3} = 120 \text{ m}^3 \cdot \frac{2}{3} = 80 \text{ m}^3$$

- Considerando che 100 persone consumano circa 1.6 m³ di ossigeno per ora, allora il tempo di sopravvivenza stimato è di:

$$t \text{ (ore)} = \frac{80 \text{ m}^3}{1.6 \text{ m}^3 \text{ ora}^{-1}} = 50 \text{ ore}$$

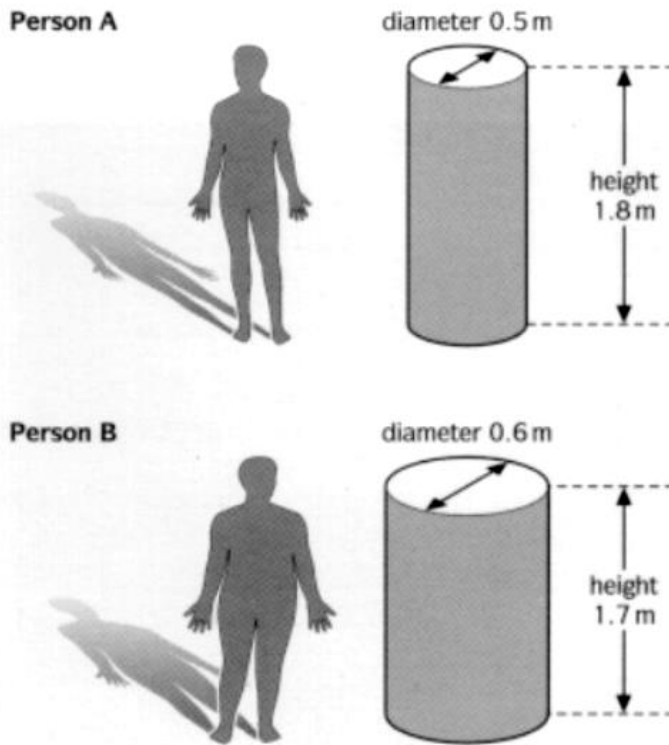
Le funzioni biologiche e la temperatura

- Le reazioni biochimiche, su cui si basa il funzionamento del nostro organismo, hanno una velocità ottimale a 37 °C.
 - In condizioni di ipertermia avviene la denaturazione proteica, con possibilità di emorragie e di danno cerebrale a partire da 41 °C. A partire da 44 °C la morte sopravviene in poche ore.
 - In condizioni di ipotermia i processi metabolici rallentano. A 30 °C i sistemi regolatori della temperatura si bloccano e divengono critici la respirazione ed il battito cardiaco. A 27 °C si può incorrere nella morte.
- L'aumento della temperatura di 1 °C fa aumentare il metabolismo basale del 15 %.

Dipendenza del metabolismo dalle dimensioni corporee

- Confrontando il metabolismo di persone differenti si osserva una sua dipendenza dalle dimensioni corporee
 - Molti processi di dissipazione del calore avvengono attraverso la pelle: la loro efficienza dipende perciò dalla SUPERFICIE corporea
- La produzione di energia dipende invece dalla massa del corpo e quindi dal suo VOLUME

Il metabolismo dipende dal rapporto tra superficie e volume corporeo



$$\text{Volume} = \pi r^2 h$$

$$\text{Superficie} = 2 \pi r^2 + 2 \pi r h$$

$$\text{A) } S/V = 3.2 \text{ m}^2 / 0.35 \text{ m}^3 = 9.1 \text{ m}^{-1}$$

Dissipa calore più velocemente

$$\text{B) } S/V = 3.8 \text{ m}^2 / 0.48 \text{ m}^3 = 7.9 \text{ m}^{-1}$$

Dissipa calore più lentamente

● **Figure 1.4** Representation of two people as cylinders.

Indice di massa corporea (WHO, 1995)

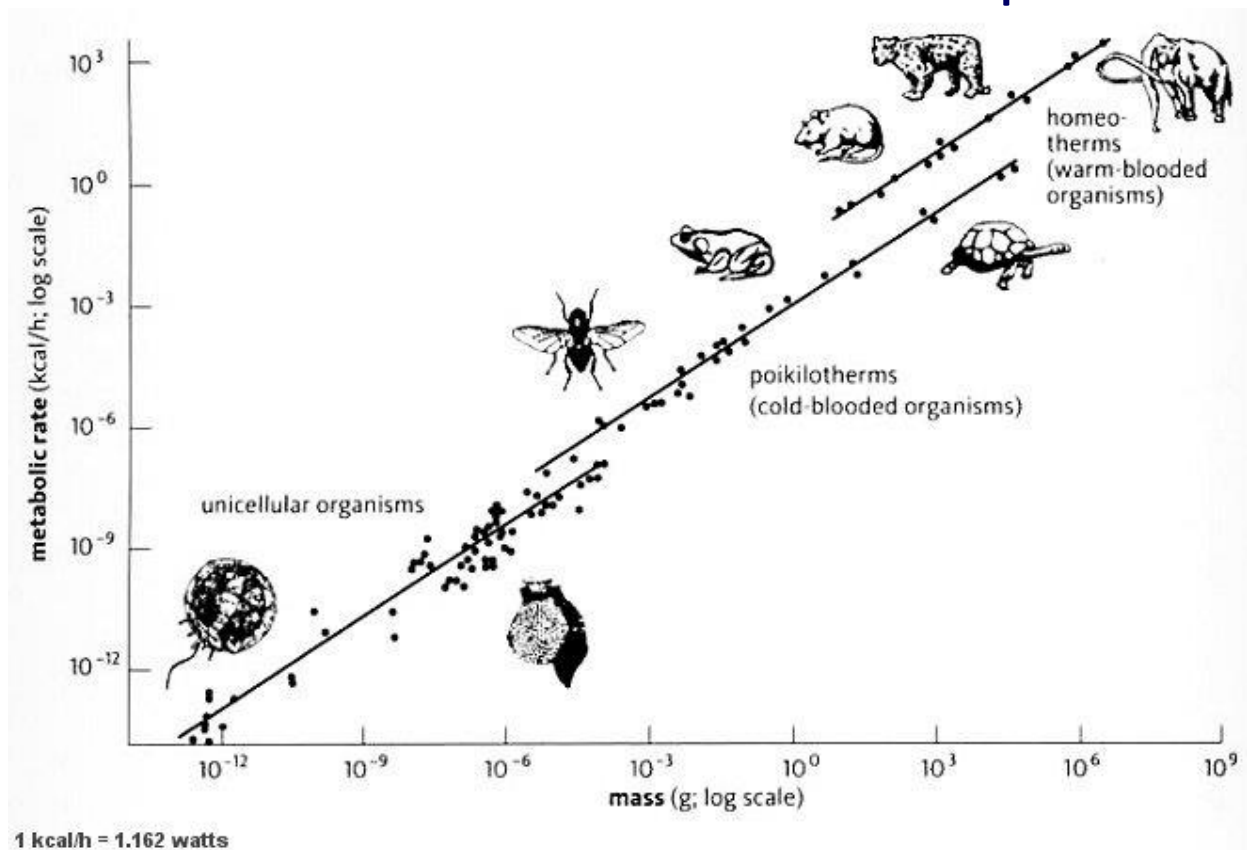


$$IMC = \frac{\text{peso (Kg)}}{\text{altezza}^2 \text{ (m}^2\text{)}}$$

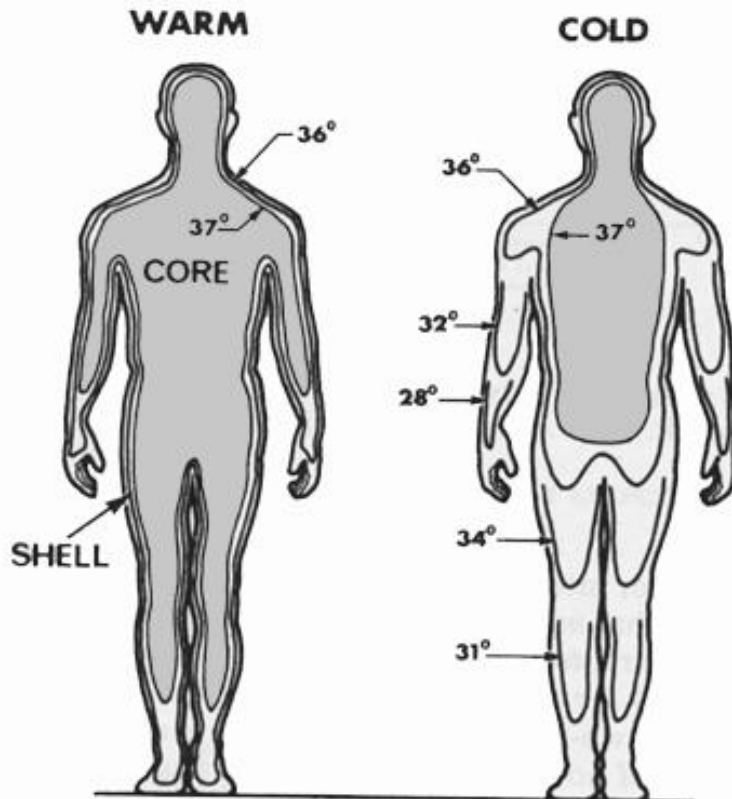
- $IMC < 18.5$ sottopeso
- $18.5 < IMC < 25$ normopeso
- $25 < IMC < 30$ sovrappeso
- $IMC > 30$ obesità

Dipendenza del metabolismo dalle dimensioni corporee

- La velocità con cui gli organismi consumano ossigeno per unità di massa corporea diminuisce rapidamente all'aumentare delle dimensioni del corpo

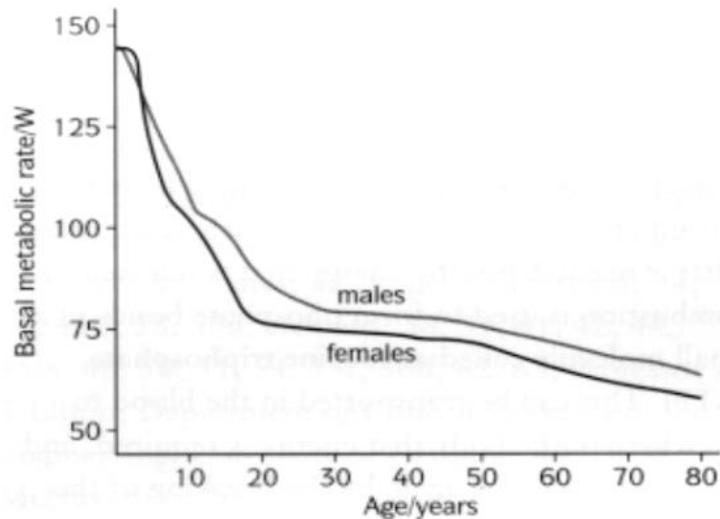


La distribuzione delle temperature all'interno del corpo varia con la temperatura dell'ambiente



- In un ambiente caldo la vasodilatazione periferica tende a migliorare la dissipazione di calore
- In un ambiente freddo i vasi periferici subiscono una vasocostrizione garantendo il mantenimento della temperatura ottimale degli organi vitali

Il metabolismo dipende dall'età



● **Figure 1.1** Variation of basal metabolic rate (BMR) with age.

- La velocità con cui avvengono i processi metabolici diminuisce con l'invecchiamento

Un parametro importante nella corretta determinazione del metabolismo è il: **Quoziente respiratorio**

$$Q_r = \frac{\text{volume CO}_2 \text{ prodotta}}{\text{volume O}_2 \text{ consumato}}$$

- Glucidi $Q_r = 1.0$
- Lipidi $Q_r = 0.7$
- Protidi $Q_r \approx 0.8$

Dalla misura del Q_r si può stabilire da quale fonte viene preferibilmente prodotta l'energia necessaria al metabolismo e quindi individuare eventuali disfunzioni del metabolismo di determinate sostanze