Le proprietà fisiche dell'acqua

Concetti chiave

• Le molecole d'acqua, che sono polari, possono formare legami idrogeno con altre molecole.

• Nel ghiaccio le molecole d'acqua sono disposte a formare un reticolo cristallino ordinato tenuto insieme da legami idrogeno, mentre allo stato liquido i legami idrogeno si rompono e si riformano rapidamente originando un reticolo irregolare.

• Le forze di attrazione che agiscono sulle molecole biologiche comprendono le interazioni ioniche, i legami idrogeno e le interazioni di van der Waals.

• Le sostanze polari e ioniche sono solubili in acqua.

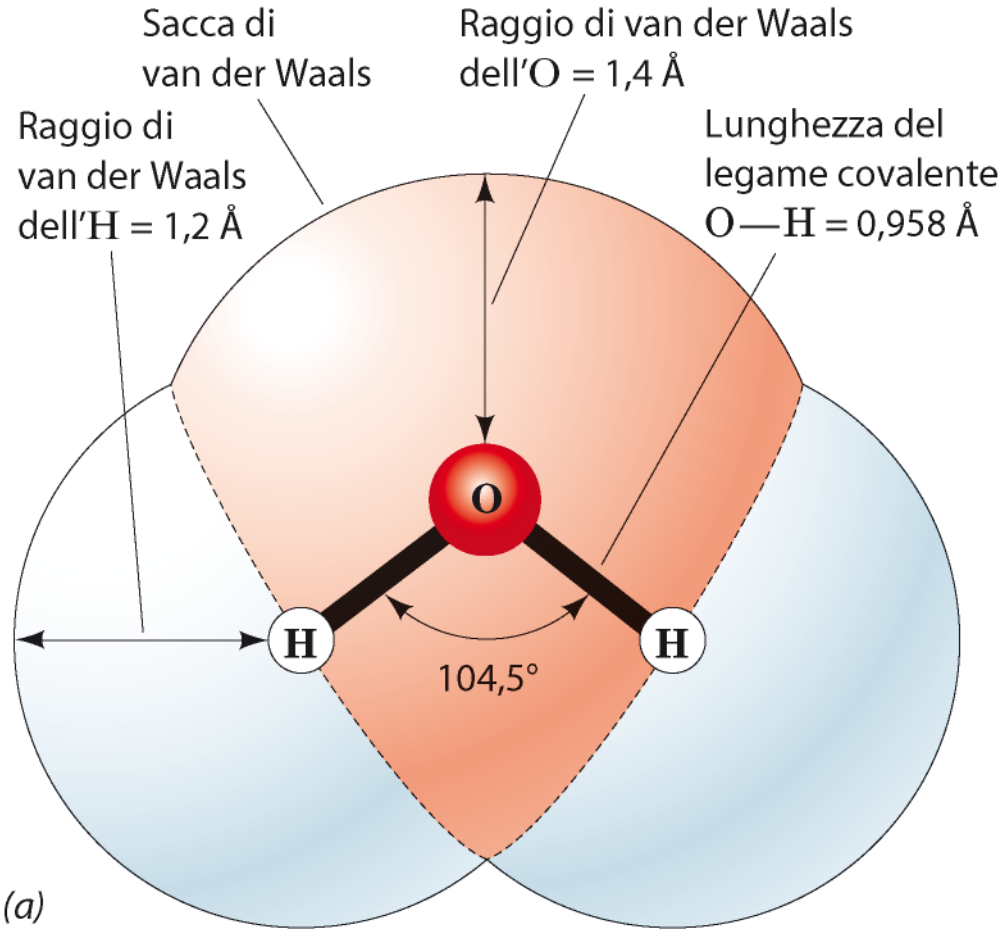
Le proprietà fisiche dell'acqua

Concetti chiave

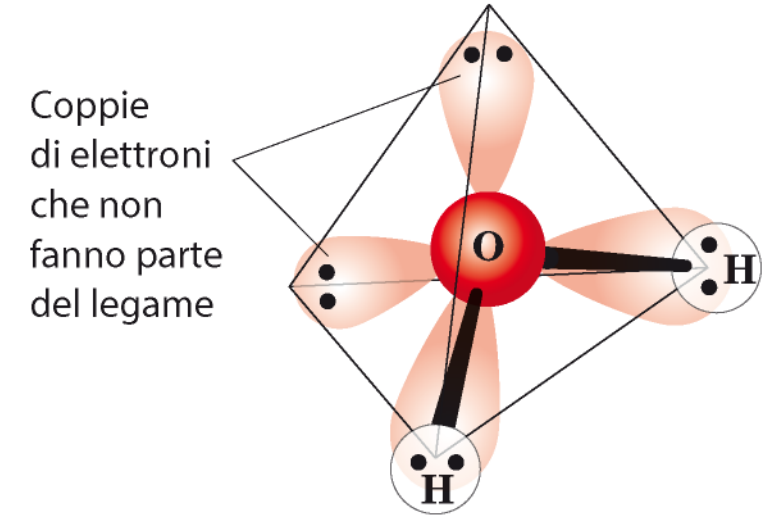
• L'effetto idrofobico spiega l'esclusione dei gruppi apolari come mezzo per aumentare al massimo l'entropia delle molecole d'acqua.

• Le sostanze anfifiliche formano micelle o strutture a doppio strato che nascondono all'interno i gruppi idrofobici mentre espongono all'acqua quelli idrofilici.

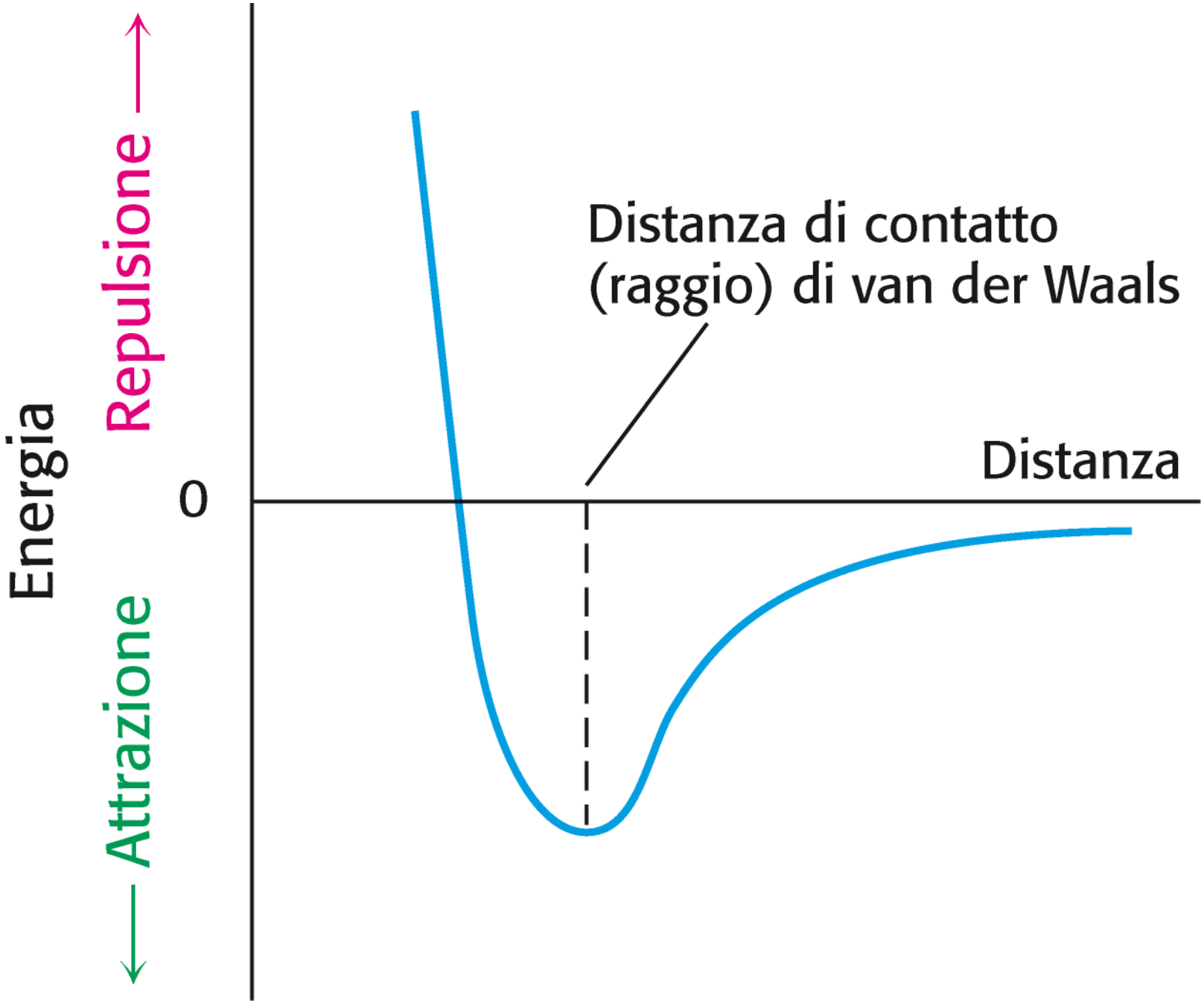
La struttura dell'acqua



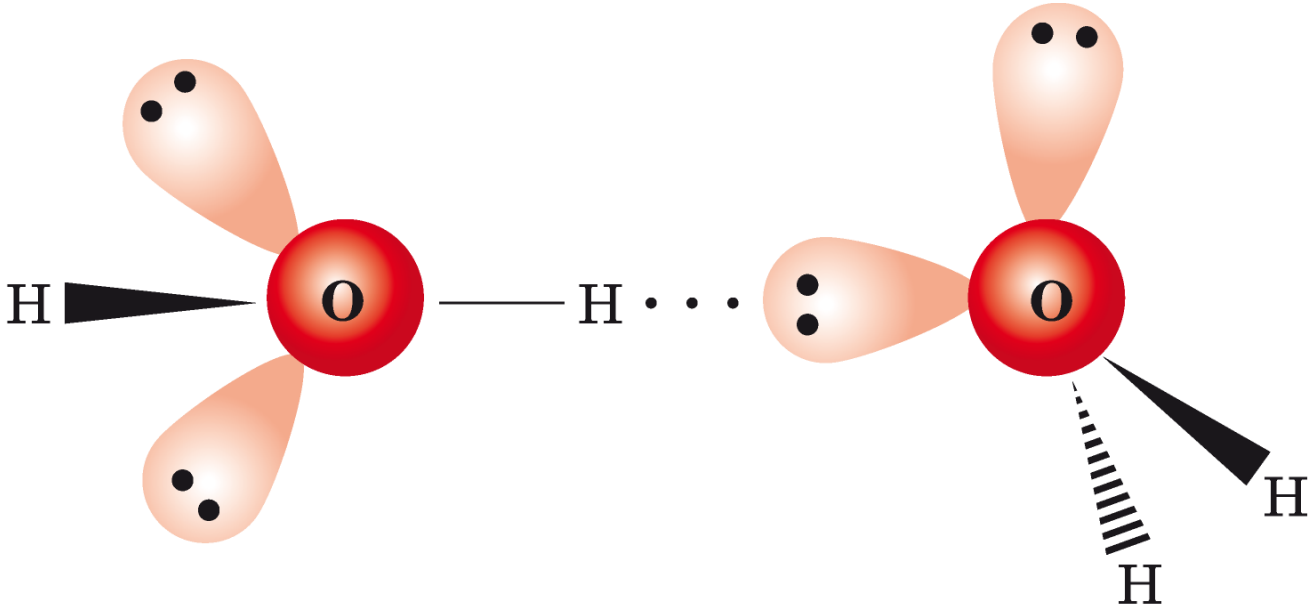
(a)

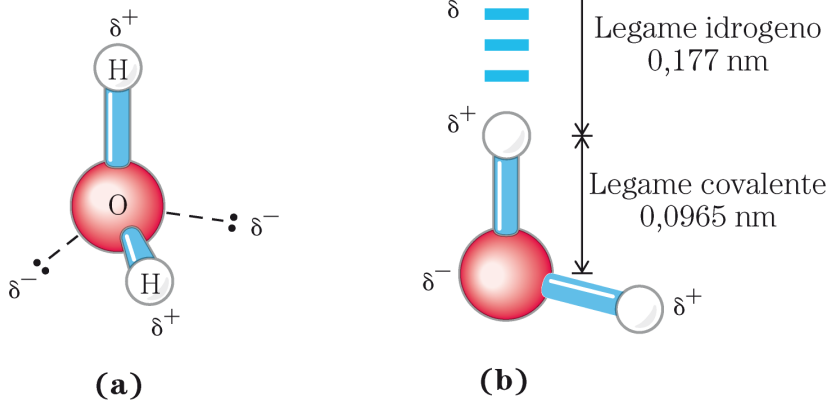


(b)

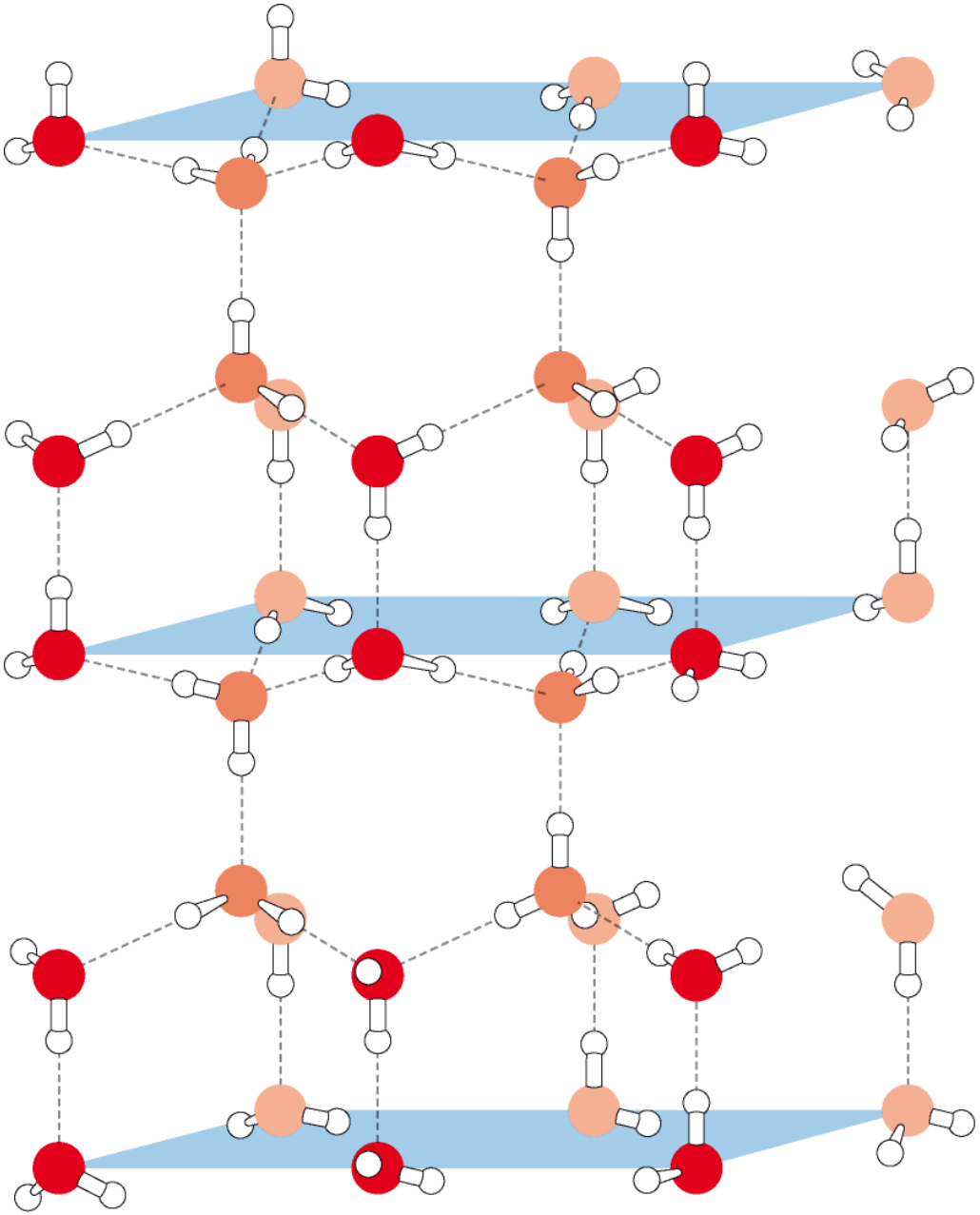

Energia
Repulsione
Attrazione
0
Distanza di contatto
(raggio) di van der Waals
Distanza

L'acqua: formazione di legami idrogeno

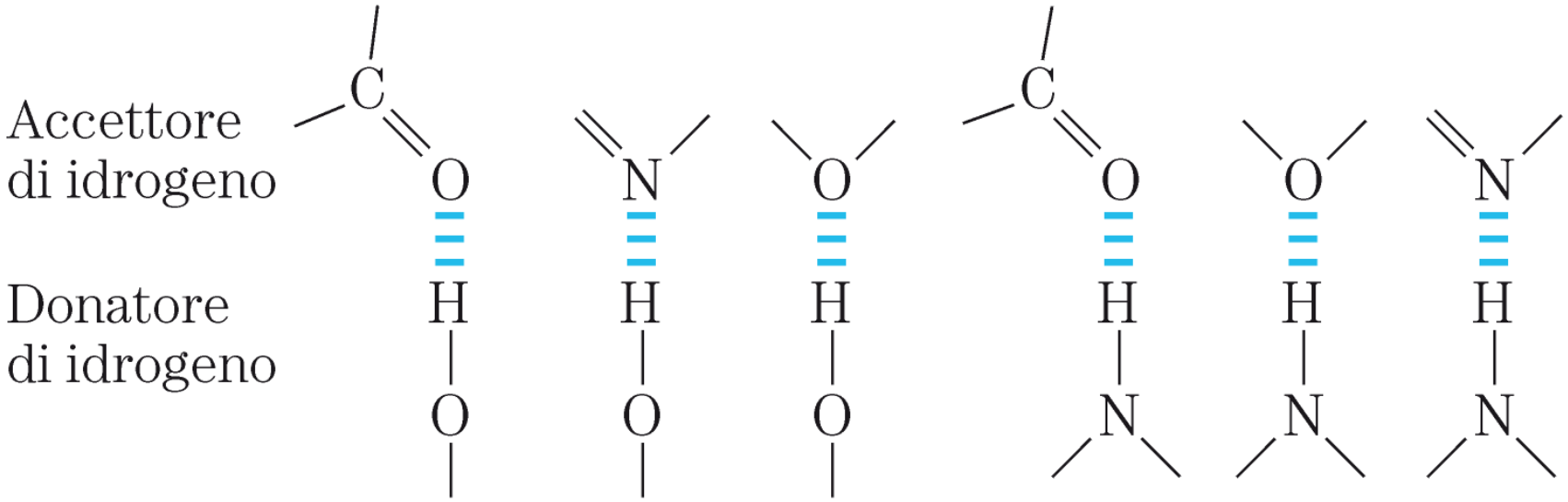




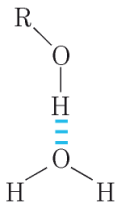
La struttura del ghiaccio



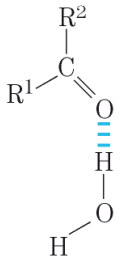
Legami idrogeno di interesse biologico



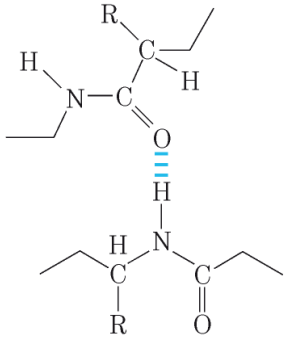
Tra il gruppo ossidrilico di un alcol e l'acqua



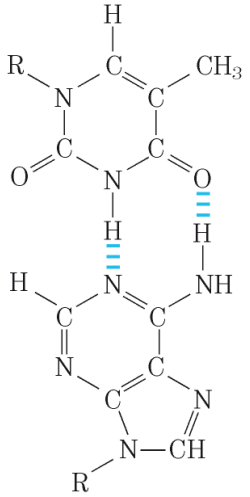
Tra il gruppo carbonilico di un chetone e l'acqua



Tra due gruppi peptidici nei polipeptidi



Tra due basi complementari di DNA

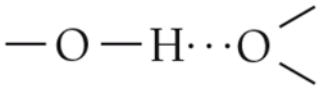
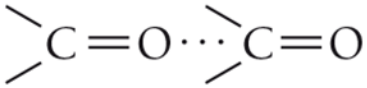
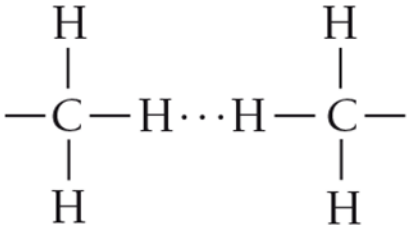


Timina

Adenina

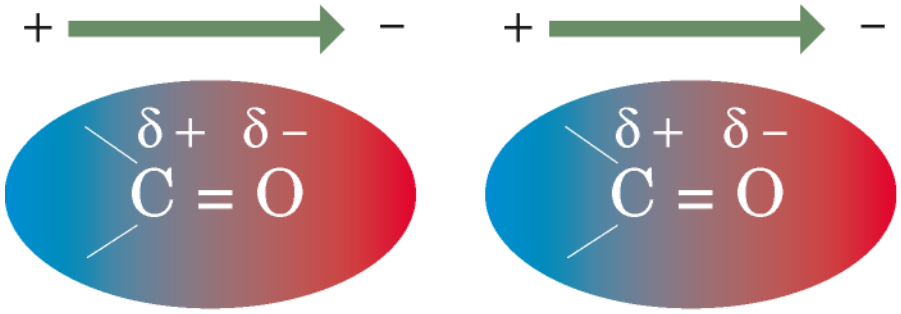
Tipiche energie di legame

TABELLA 2.1 Energie di legame nelle biomolecole

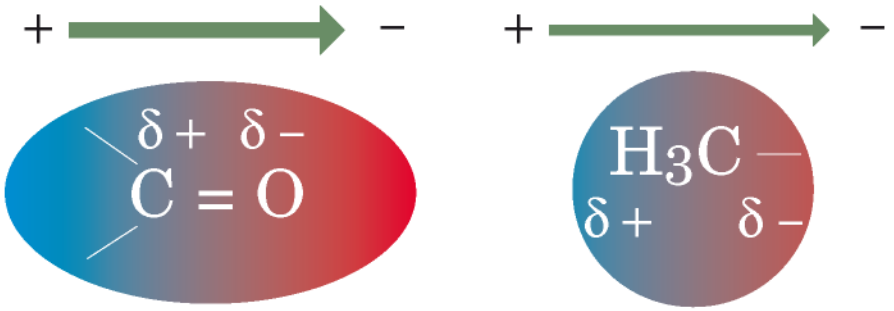
Tipo di legame	Esempio	Forza del legame ($kJ \cdot mol^{-1}$)
Covalente	O—H	460
	C—H	414
	C—C	348
Non covalente		
Interazione ionica	$-COO^- \cdots {}^+H_3N-$	86
Forze di van der Waals		
Legame idrogeno		20
Interazione dipolo-dipolo		9,3
Forze di dispersione di London		0,3

Le interazioni dipolo-dipolo

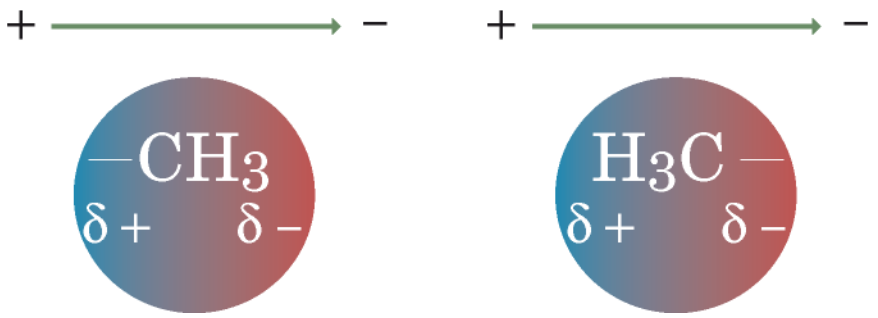
(a) Interazioni tra dipoli permanenti



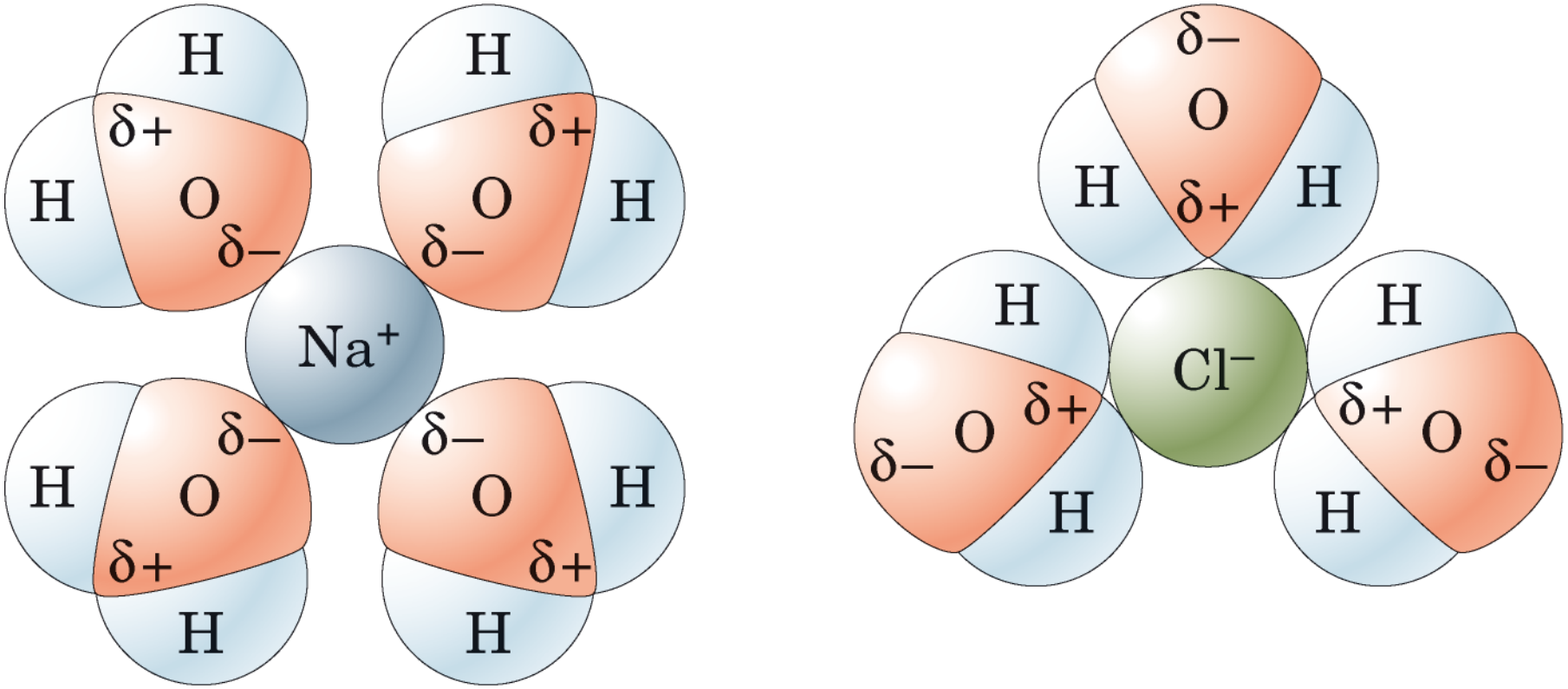
(b) Interazioni dipolo-dipolo indotto



(c) Forze di dispersione di London



La solvatazione degli ioni



Il trasferimento di idrocarburi a solventi apolari è termodinamicamente favorito

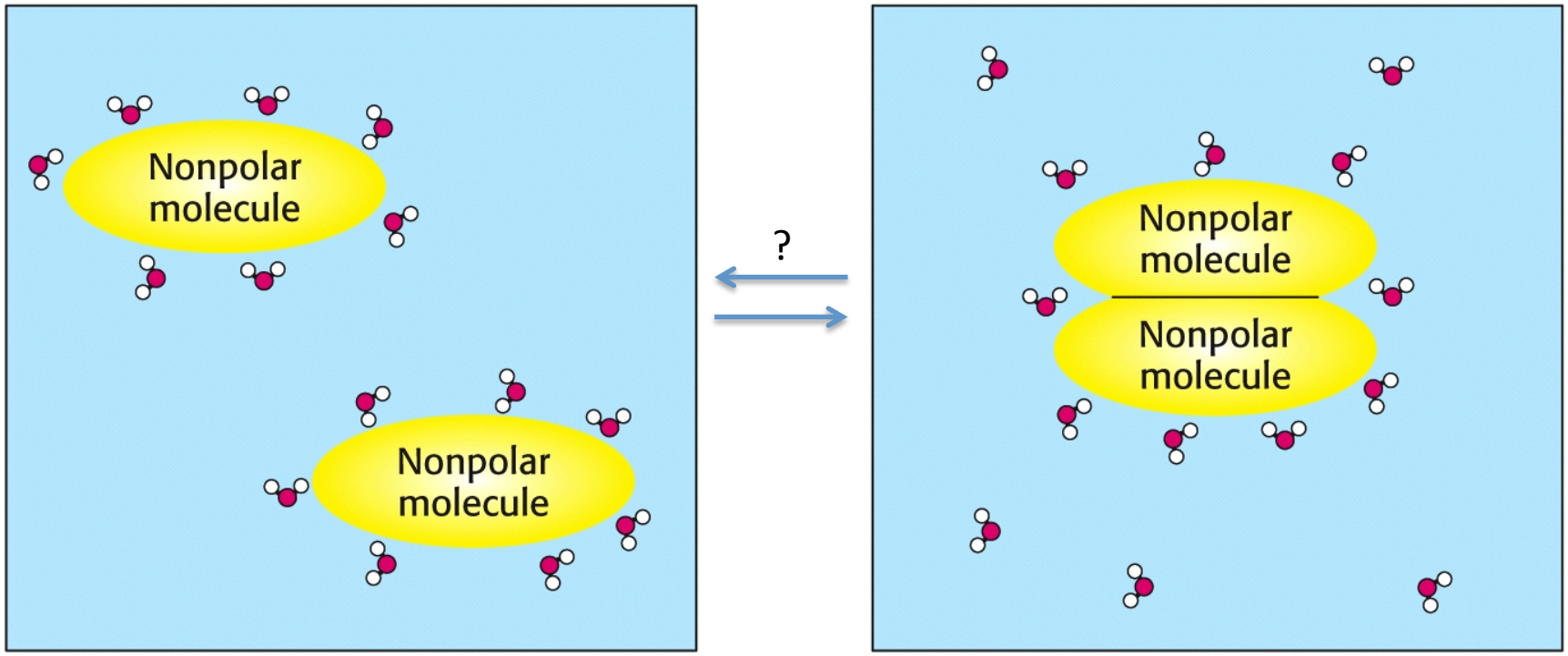
TABELLA 2.2 Variazioni termodinamiche relative al trasferimento di idrocarburi dall'acqua a solventi non polari a 25 °C

Processo	ΔH (kJ · mol^{-1})	$-T\Delta S$ (kJ · mol^{-1})	ΔG (kJ · mol^{-1})
CH_4 in $H_2O \rightleftharpoons CH_4$ in C_6H_6	11,7	−22,6	−10,9
CH_4 in $H_2O \rightleftharpoons CH_4$ in CCl_4	10,5	−22,6	−12,1
C_2H_6 in $H_2O \rightleftharpoons C_2H_6$ in benzene	9,2	−25,1	−15,9
C_2H_4 in $H_2O \rightleftharpoons C_2H_4$ in benzene	6,7	−18,8	−12,1
C_2H_2 in $H_2O \rightleftharpoons C_2H_2$ in benzene	0,8	−8,8	−8,0
Benzene in $H_2O \rightleftharpoons$ benzene liquido[a]	0,0	−17,2	−17,2
Toluene in $H_2O \rightleftharpoons$ toluene liquido[a]	0,0	−20,0	−20,0

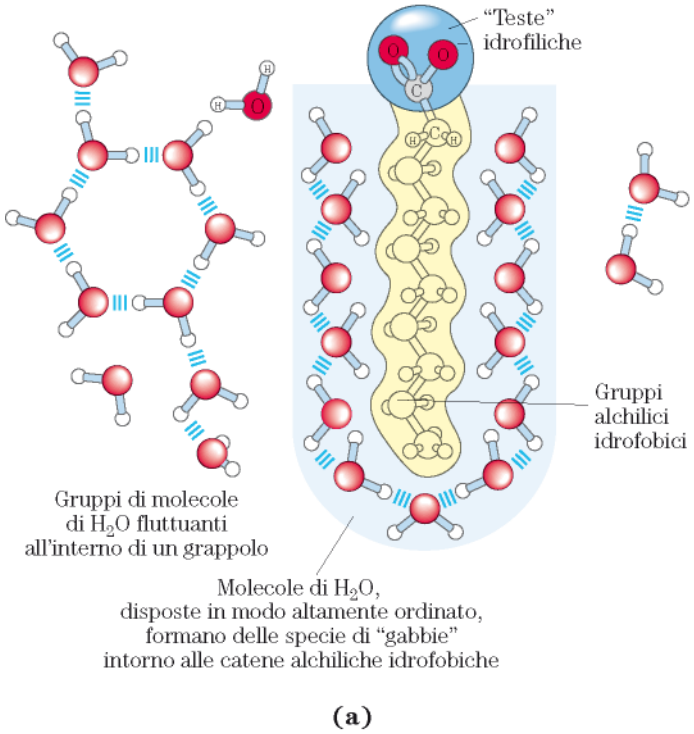
[a] Dati misurati a 18 °C.

Fonte: Kauzmann, W. (1959). *Adv. Protein Chem.* **14**, 39.

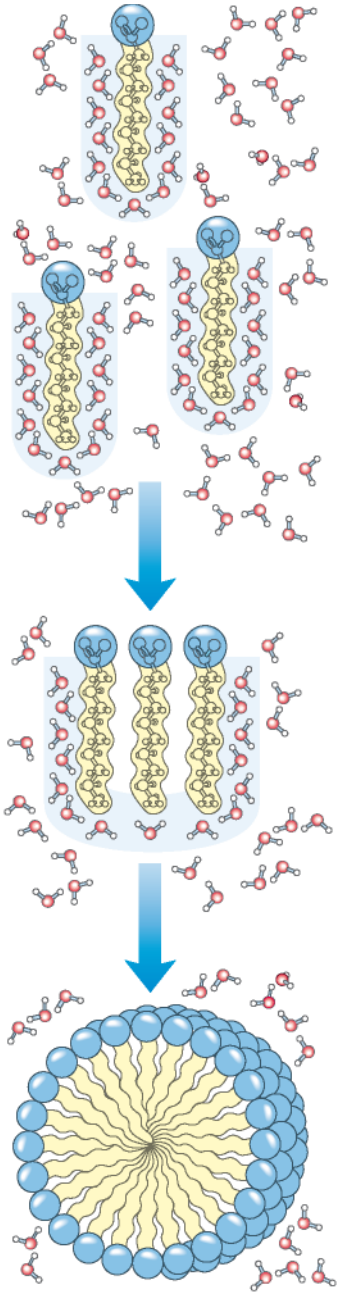
Effetto idrofobico



Effetto idrofobico



(a)



Dispersione dei lipidi in acqua

Ogni lipide costringe le molecole di acqua circostanti a disporsi in modo altamente ordinato

Raggruppamenti delle molecole di lipidi

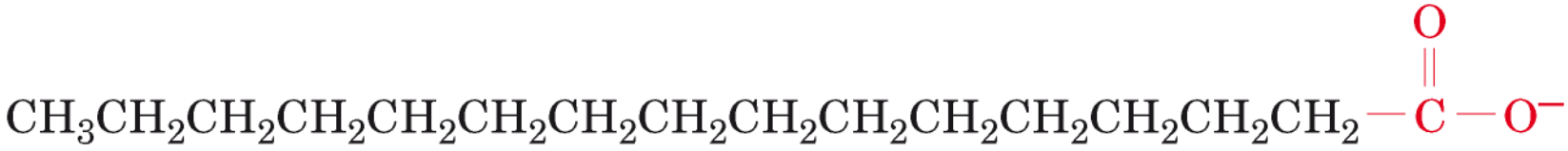
Soltanto le porzioni lipidiche sui bordi del raggruppamento costringono l'acqua a disporsi in modo ordinato. Solo poche molecole di acqua sono ordinate, e quindi l'entropia aumenta

Micelle

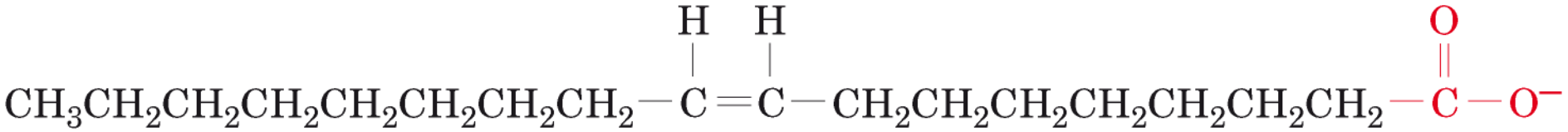
Tutti i gruppi idrofobici sono separati dall'acqua; non vi sono strati di molecole di acqua altamente ordinate, e quindi l'entropia aumenta

(b)

Molecole anfifiliche: le forme anioniche degli acidi grassi

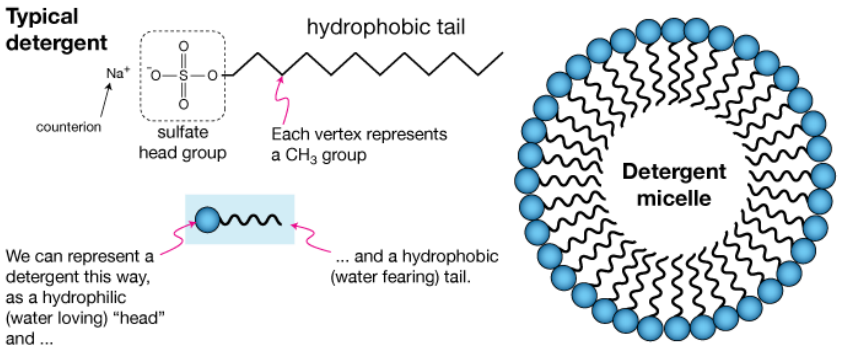


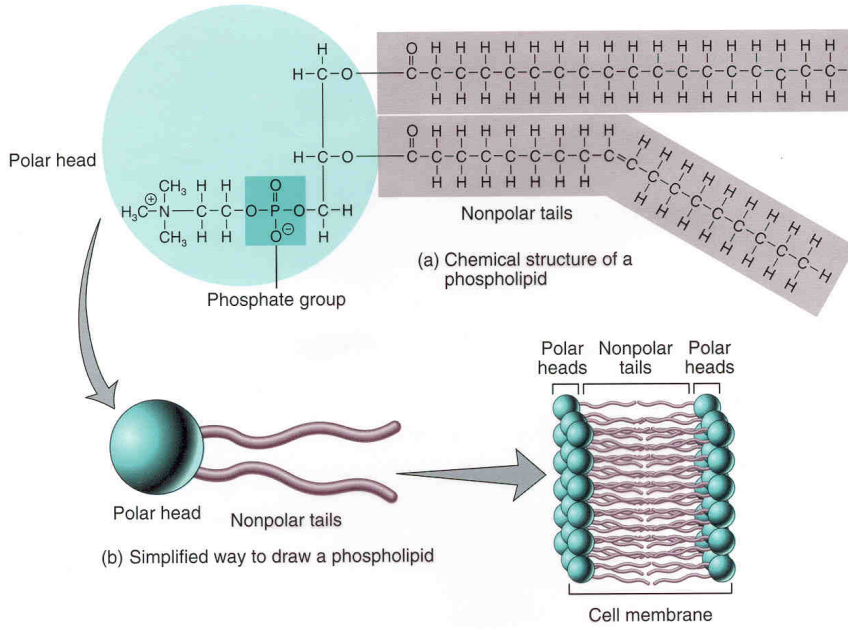
Palmitato ($C_{15}H_{31}COO^-$)

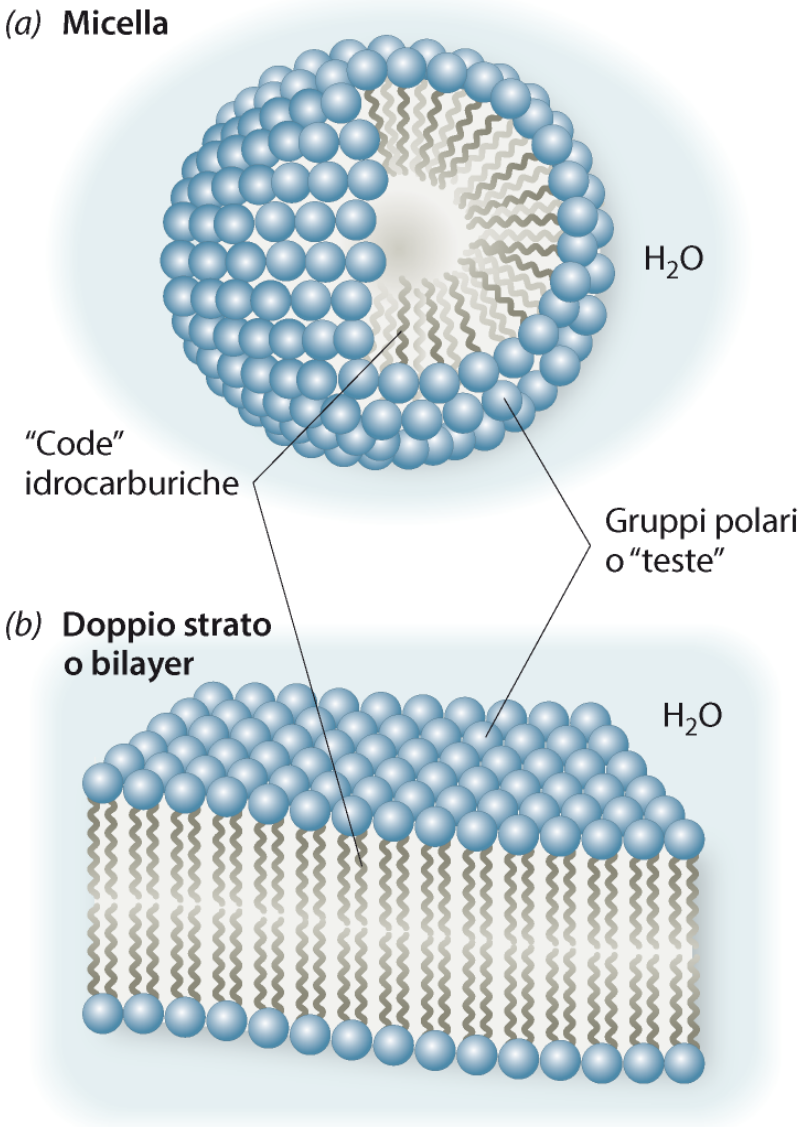


Oleato ($C_{17}H_{33}COO^-$)

Le molecole anfifiliche formano micelle e strutture a doppio strato







Le proprietà fisiche dell'acqua

Punto di verifica

• Disegnate un diagramma di una molecola d'acqua e indicate le estremità che portano cariche parziali positive e negative.

• Descrivete la natura e la forza relativa dei legami covalenti, delle interazioni ioniche e delle interazioni di van der Waals (legami ionici, interazioni dipolo-dipolo e forze di dispersione di London).

Le proprietà fisiche dell'acqua

Punto di verifica

• Qual è la relazione tra polarità e idrofobicità?

• Spiegate perché le sostanze polari sono solubili in acqua mentre quelle apolari non lo sono.

• Qual è il ruolo dell'entropia nell'effetto idrofobico?

• Spiegate perché le molecole anfifiliche formano in acqua micelle o strutture a doppio strato.

Le proprietà chimiche dell'acqua

Concetti chiave

- L'acqua si dissocia in ioni H^+ e OH^-, con una costante di dissociazione di 10^{-14}.
- L'acidità di una soluzione è espressa come valore di pH, dove $pH = -\log[H^+]$.
- Un acido è un composto in grado di donare un protone, mentre una base è un composto in grado di accettare un protone.
- La costante di dissociazione di un acido varia in funzione della forza dell'acido.

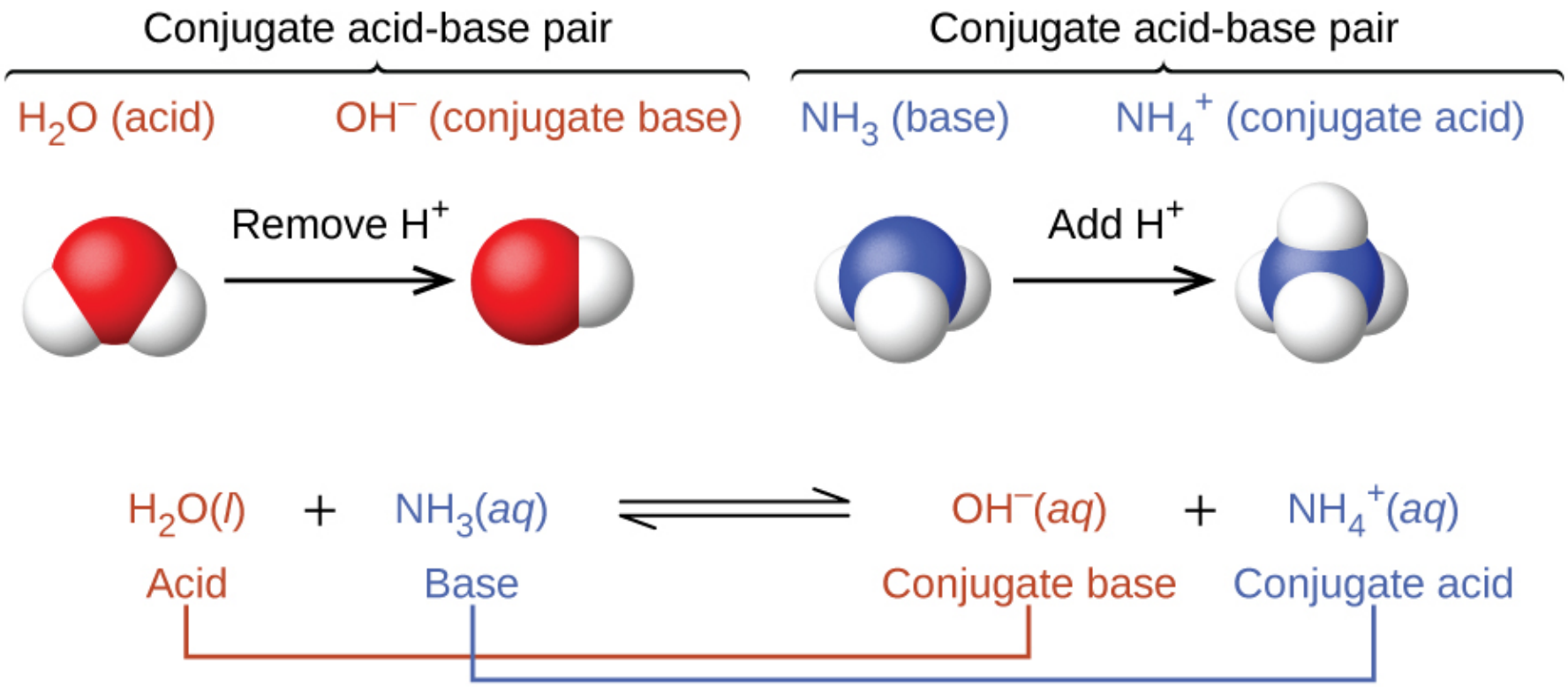
Le proprietà chimiche dell'acqua

Concetti chiave

• L'equazione di Henderson-Hasselbalch mette in relazione il pH di una soluzione di un acido debole con la pK e le concentrazioni dell'acido e della sua base coniugata.

• Una curva di titolazione dimostra che se le concentrazioni di un acido e della sua base coniugata sono simili, la soluzione è tamponata e il suo pH non varia all'aggiunta di un acido o una base.

• Molte molecole biologiche contengono gruppi ionizzabili per cui sono sensibili alle variazioni di pH.

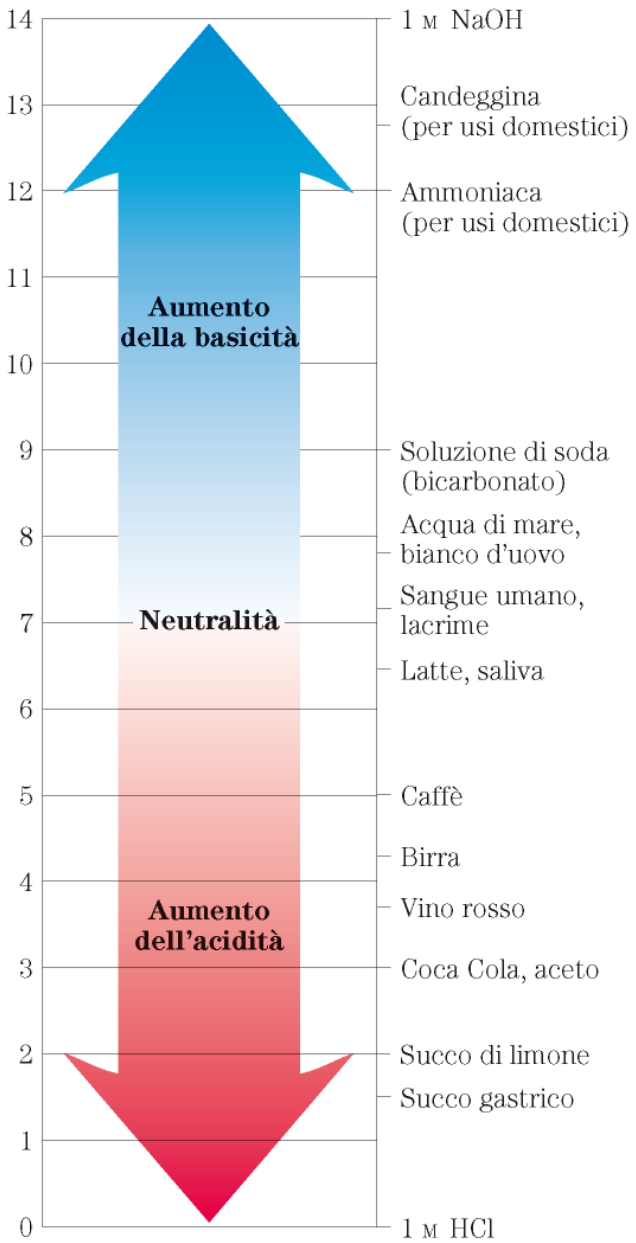

Conjugate acid-base pair
Conjugate acid-base pair
H2O (acid)
OH− (conjugate base)
NH3 (base)
NH4+ (conjugate acid)
Remove H+
Add H+
H2O(l) + NH3(aq) ⇌ OH−(aq) + NH4+(aq)
Acid
Base
Conjugate base
Conjugate acid

SAMPLE CALCULATION 2-1

10^{-4} mole of H^+ (as HCl) is added to 1 liter of pure water. Determine the final pH of the solution.

Pure water has a pH of 7, so its $[H^+] = 10^{-7}$ M. The added H^+ has a concentration of 10^{-4} M, which overwhelms the $[H^+]$ already present. The total $[H^+]$ is therefore 1.0×10^{-4} M, so that the pH is equal to $-\log[H^+] = -\log(1.0 \times 10^{-4}) = 4$.

Valori di pH di alcune sostanze comuni



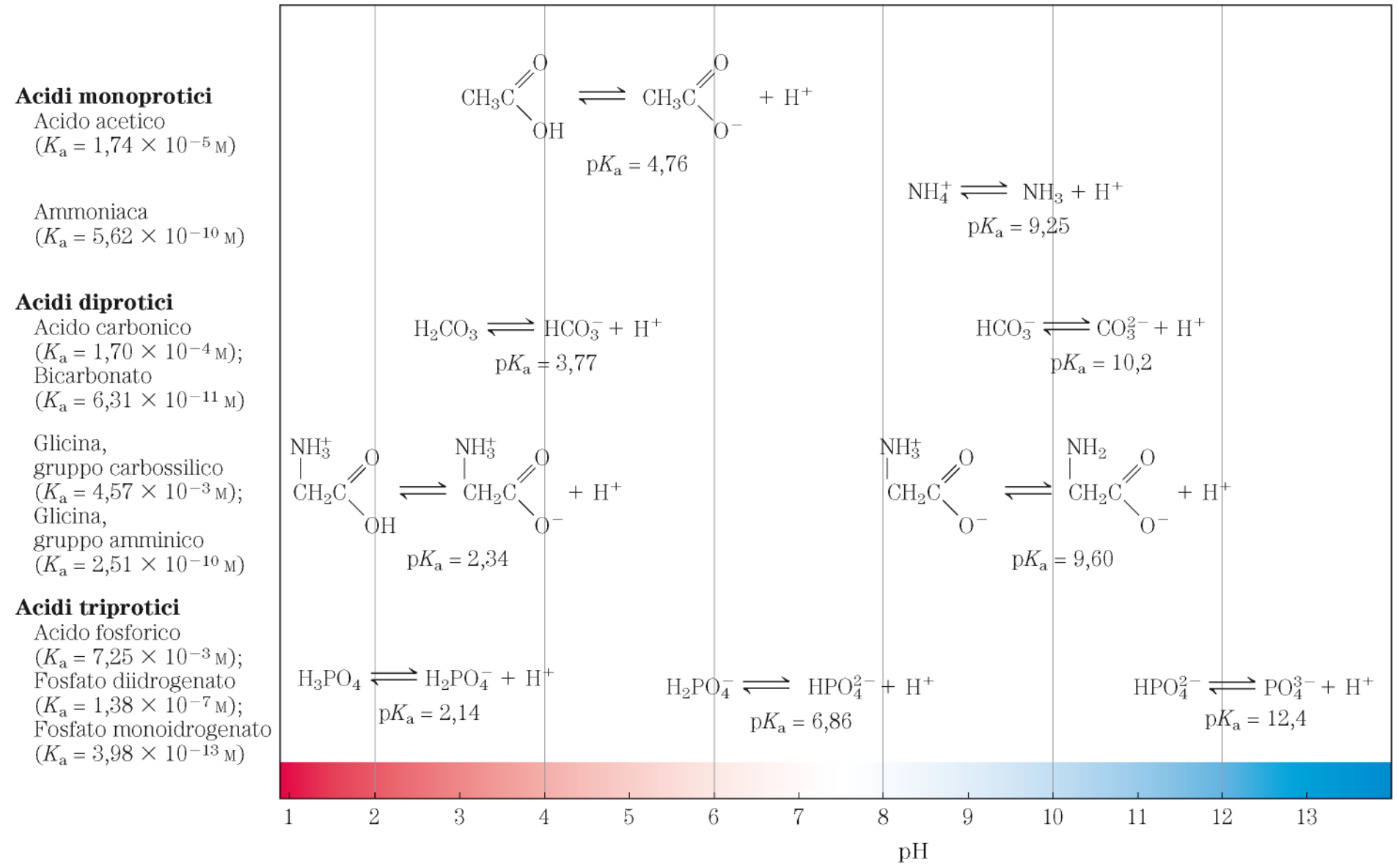
Costanti di dissociazione e valori di pK di alcuni acidi

TABELLA 2.4 Costanti di dissociazione e valori di p*K* a 25 °C per alcuni acidi

Acido	*K*	p*K*
Acido ossalico	$5{,}37 \times 10^{-2}$	1,27 (pK_1)
H_3PO_4	$7{,}08 \times 10^{-3}$	2,15 (pK_1)
Acido formico	$1{,}78 \times 10^{-4}$	3,75
Acido succinico	$6{,}17 \times 10^{-5}$	4,21 (pK_1)
Ossalato$^-$	$5{,}37 \times 10^{-5}$	4,27 (pK_2)
Acido acetico	$1{,}74 \times 10^{-5}$	4,76
Succinato$^-$	$2{,}29 \times 10^{-6}$	5,64 (pK_2)
Acido 2-(*N*-morfolino)etansolfonico (MES)	$8{,}13 \times 10^{-7}$	6,09
H_2CO_3	$4{,}47 \times 10^{-7}$	6,35 (pK_1)[a]
Piperazina-*N*,*N*′-bis(acido 2-etansolfonico) (PIPES)	$1{,}74 \times 10^{-7}$	6,76
$H_2PO_4^-$	$1{,}51 \times 10^{-7}$	6,82 (pK_2)
Acido 3-(*N*-morfolino)propansolfonico (MOPS)	$7{,}08 \times 10^{-8}$	7,15
Acido *N*-2-idrossietilpiperazin-*N*′-2-etansolfonico (HEPES)	$3{,}39 \times 10^{-8}$	7,47
Tris(idrossimetil)amminometano (Tris)	$8{,}32 \times 10^{-9}$	8,08
Acido borico	$5{,}75 \times 10^{-10}$	9,24
NH_4^+	$5{,}62 \times 10^{-10}$	9,25
Glicina (gruppo amminico)	$1{,}66 \times 10^{-10}$	9,78
HCO_3^-	$4{,}68 \times 10^{-11}$	10,33 (pK_2)
Piperidina	$7{,}58 \times 10^{-12}$	11,12
HPO_4^{2-}	$4{,}17 \times 10^{-13}$	12,38 (pK_3)

[a] p*K* per la reazione complessiva $CO_2 + H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3 \rightleftharpoons H^+ + HCO_3^-$; vedi la Scheda 2.2.

Fonte: Dawson, R.M.C., Elliott, D.C., Elliott, W.H., Jones, K.M. (1986). *Data for Biochemical Research*, 3ª ed., Oxford Science Publications, pp. 424-425; Good, N.E., Winget, G.D., Winter, W., Connolly, T.N., Izawa, S., Singh, R.M.M. (1966). *Biochemistry* 5, 467.


Acidi monoprotici
Acido acetico
($K_a = 1{,}74 \times 10^{-5}$ M)
Ammoniaca
($K_a = 5{,}62 \times 10^{-10}$ M)
Acidi diprotici
Acido carbonico
($K_a = 1{,}70 \times 10^{-4}$ M);
Bicarbonato
($K_a = 6{,}31 \times 10^{-11}$ M)
Glicina,
gruppo carbossilico
($K_a = 4{,}57 \times 10^{-3}$ M);
Glicina,
gruppo amminico
($K_a = 2{,}51 \times 10^{-10}$ M)
Acidi triprotici
Acido fosforico
($K_a = 7{,}25 \times 10^{-3}$ M);
Fosfato diidrogenato
($K_a = 1{,}38 \times 10^{-7}$ M);
Fosfato monoidrogenato
($K_a = 3{,}98 \times 10^{-13}$ M)
$CH_3C(=O)OH \rightleftharpoons CH_3C(=O)O^- + H^+$
$pK_a = 4{,}76$
$NH_4^+ \rightleftharpoons NH_3 + H^+$
$pK_a = 9{,}25$
$H_2CO_3 \rightleftharpoons HCO_3^- + H^+$
$pK_a = 3{,}77$
$HCO_3^- \rightleftharpoons CO_3^{2-} + H^+$
$pK_a = 10{,}2$
$NH_3^+CH_2C(=O)OH \rightleftharpoons NH_3^+CH_2C(=O)O^- + H^+$
$pK_a = 2{,}34$
$NH_3^+CH_2C(=O)O^- \rightleftharpoons NH_2CH_2C(=O)O^- + H^+$
$pK_a = 9{,}60$
$H_3PO_4 \rightleftharpoons H_2PO_4^- + H^+$
$pK_a = 2{,}14$
$H_2PO_4^- \rightleftharpoons HPO_4^{2-} + H^+$
$pK_a = 6{,}86$
$HPO_4^{2-} \rightleftharpoons PO_4^{3-} + H^+$
$pK_a = 12{,}4$
1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13
pH

Equazione di Henderson-Hasselbalch

$$HA \rightleftarrows A^- + H^+$$

$$K_a = \frac{[H^+][A^{-1}}{[HA]}$$

si fa il log ad entrambi i lati dell'equazione

$$\log K_a = \log[H^+] + \log\frac{[A^-]}{[HA]}$$

riarrangiandola

$$-\log[H^+] = -\log K_a + \log\frac{[A^-]}{[HA]}$$

$$-\log[H^+] = pH; -\log K_a = pK_a$$

$$pH = pK_a + \log\frac{[A^-]}{[HA]}$$

$$\mathrm{pH} = \mathrm{p}K + \log\frac{[\mathrm{A}^-]}{[\mathrm{HA}]}$$

SAMPLE CALCULATION 2-2

Calculate the pH of a 2 L solution containing 10 mL of 5 M acetic acid and 10 mL of 1 M sodium acetate.

First, calculate the concentrations of the acid and conjugate base, expressing all concentrations in units of moles per liter.

Acetic acid: $(0.01\ \mathrm{L})(5\ \mathrm{M})/(2\ \mathrm{L}) = 0.025\ \mathrm{M}$

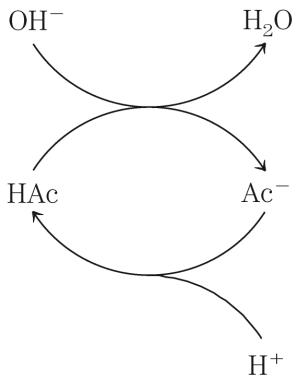
Sodium acetate: $(0.01\ \mathrm{L})(1\ \mathrm{M})/(2\ \mathrm{L}) = 0.005\ \mathrm{M}$

Substitute the concentrations of the acid and conjugate base into the Henderson–Hasselbalch equation. Find the pK for acetic acid in Table 2-4.

$$\mathrm{pH} = \mathrm{p}K + \log([\text{acetate}]/[\text{acetic acid}])$$
$$\mathrm{pH} = 4.76 + \log(0.005/0.025)$$
$$\mathrm{pH} = 4.76 - 0.70$$
$$\mathrm{pH} = 4.06$$

I tamponi:
curva di titolazione dell'acido acetico

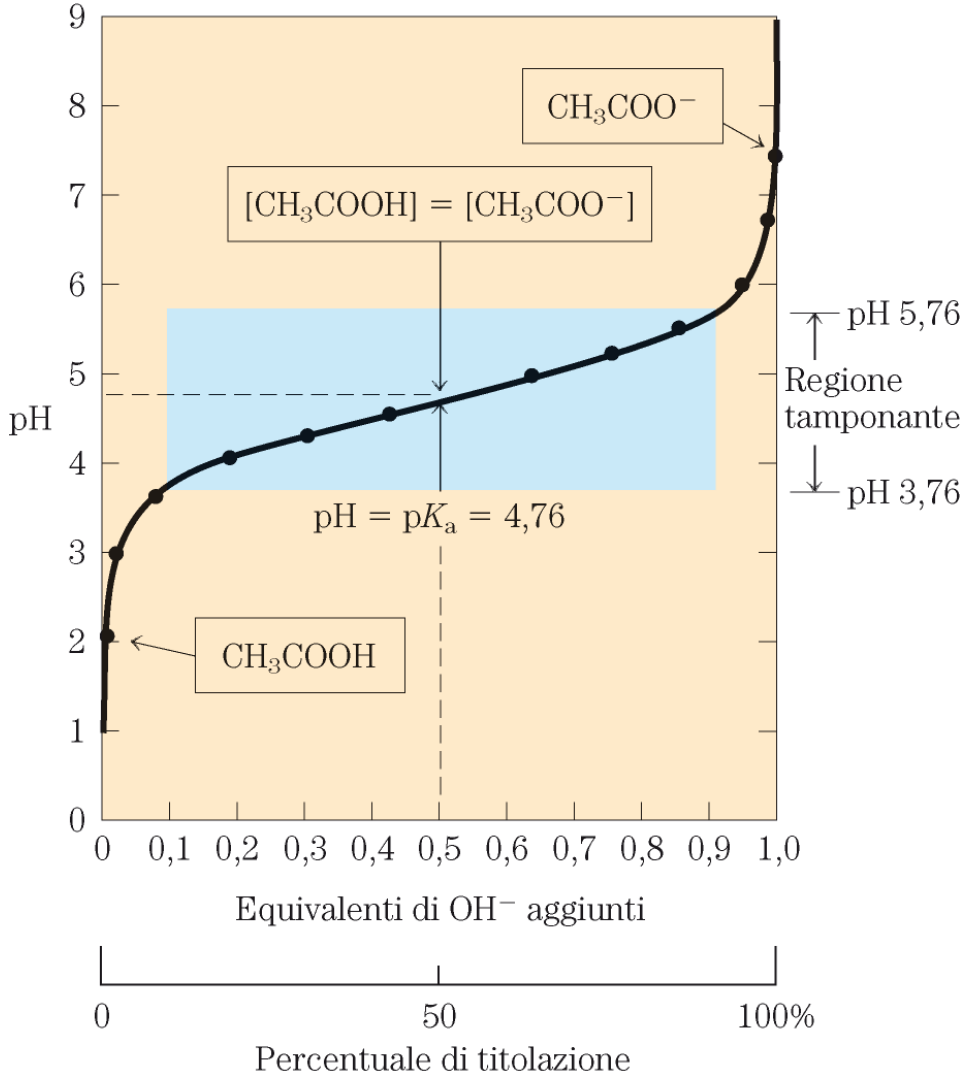
$K_w = [H^+][OH^-]$



Acido acetico (CH_3COOH)

Acetato (CH_3COO^-)

$$K_a = \frac{[H^+][Ac^-]}{[HAc]}$$



Le proprietà chimiche dell'acqua

Punto di verifica

- Quali sono i prodotti della ionizzazione dell'acqua? In che modo le loro concentrazioni sono correlate?
- Descrivete come calcolare il pH a partire dalla concentrazione di H o OH.
- Definite il concetto di acido e base.
- Qual è la relazione tra la forza di un acido e il valore della sua p*K*?

Le proprietà chimiche dell'acqua

Punto di verifica

- Che cosa deve contenere una soluzione per tollerare le variazioni del pH dovute all'aggiunta di un acido o di una base?
- Perché è importante mantenere le molecole biologiche in una soluzione tamponata?