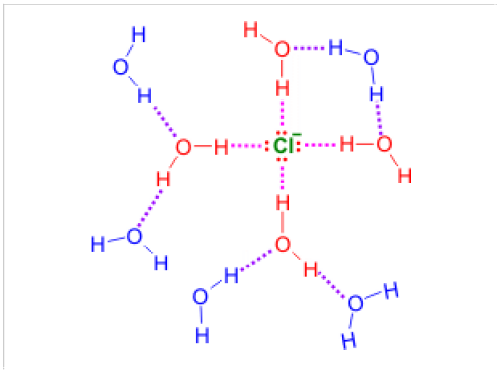
El agua como disolvente

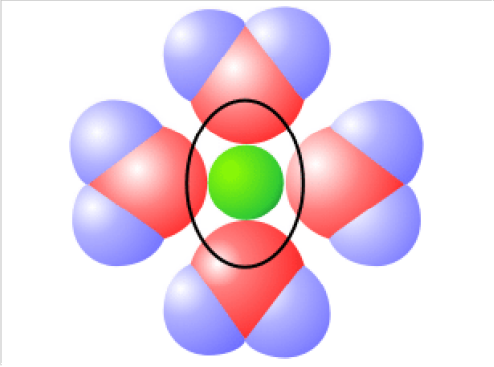
El elevado momento dipolar del agua y su facilidad para formar puentes de hidrógeno hacen que el agua sea un excelente disolvente. Una molécula o ión es soluble en agua si puede interaccionar con las moléculas de la misma mediante puentes de hidrógeno o interacciones del tipo ión-dipolo.

Solubilidad de iones en agua

Con aniones que tengan átomos de oxígeno (CO_3^{2-}, SO_4^{2-}, NO^-) pueden formar puentes de hidrógeno, dado que el oxígeno actúa como aceptor de los mismos. Además, hay que tener en cuenta la atracción del anión sobre el dipolo del agua. Lo mismo ocurre con Cl^- o F^-, que tienen pares de electrones solitarios y que pueden actuar como aceptores de puentes de hidrógeno. Por su parte, los cationes como el Na^+, el K^+, el Ca^{++} o el Mg^{++} se rodean de moléculas de agua a las que unen mediante interacciones del tipo ión dipolo; los átomos de oxígeno se orientan hacia el catión.



El cloruro tiene 4 pares de electrones solitarios, que actúan como aceptores de 4 puentes de hidrógeno. Las 4 moléculas unidas directamente al anión (en rojo) forman la primera capa de solvatación, difícil de separar del cloruro. Estas 4 moléculas están, a su vez, unidas a una segunda capa de moléculas de agua, de las que se muestras sólo 5 (en azul)



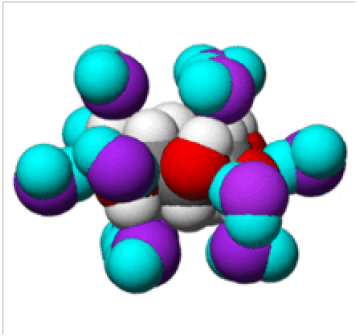
El ión Na^+ (dibujado a escala en la imagen) puede unir hasta un máximo de 6 moléculas de agua, 4 en un plano y dos más en las caras inferior y superior (representada como una elipse) del mismo. A estas moléculas de agua se unen otras, hasta un total de unas 16 moléculas de agua asociadas al Na^+

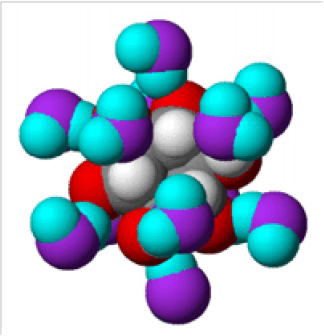
En cualquier caso el ión se rodea de una capa de moléculas de agua (atmósfera de

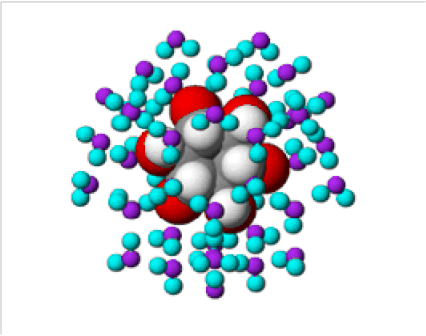
solvatación). Estas moléculas, a su vez, orientan a las moléculas de agua vecinas, y así sucesivamente; las moléculas más externas se intercambian continuamente con las moléculas de agua del medio. En principio, cuanto más pequeño y más cargado el ión, es decir, cuanto mayor sea su densidad de carga, más fuertemente une a las moléculas de agua, aunque hay discusión sobre el número de moléculas de agua que se pueden considerar como fuertemente unidas a un catión (4 o 6 para el Na^{+}. por ejemplo). Por otra parte, este número puede depender de la presencia de otros iones en el medio. Los cationes metálicos como el Fe^{3+} se unen a 6 moléculas de agua por enlaces dativos (de coordinación) muy fuertes. Las moléculas de agua se llegar a ionizar al aumentar el pH -hidrólisis de los cationes-; las propiedades específicas de estos complejos no serán tratadas en este tema.

Solubilidad en agua de moléculas neutras.

Las moléculas neutras son solubles -miscibles- en agua si pueden formar puentes de hidrógeno, como aceptoras (acetona), donadoras (mercaptoetanol) o ambas (etanol) . La solubilidad de moléculas más grandes y complejas depende del número de grupos (iónicos, polares) que tenga y de la geometría de la molécula.





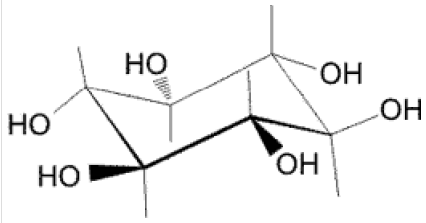


Modelo de hidratación del *escilo*-inositol.

Cada uno de los seis grupos -OH une a 2 moléculas de agua, una como donador y otra como aceptor (arriba). En total, 12 moléculas de agua que, a su vez, se unen por puentes de hidrógeno a moléculas de agua vecinas (arriba-derecha). Note que los hidrógenos unidos al carbono no forman puentes de hidrógeno

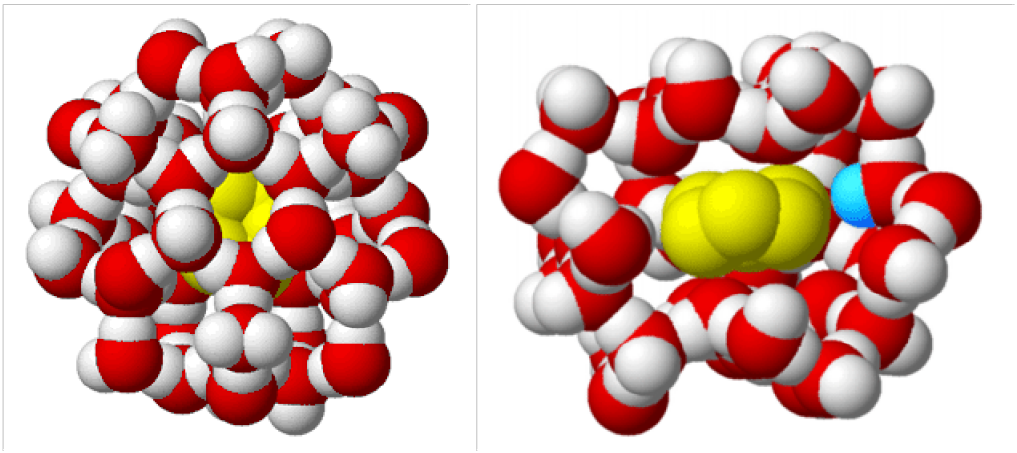
(oxígeno e hidrógeno del agua en púrpura y cian, respectivamente)

El isómero mas frecuente no es éste, sino el *meso*-inositol



Interacciones hidrofóbicas

Por definición, una sustancia es hidrofóbica si no es miscible con el agua. Básicamente la hidrofobicidad ocurre cuando la molécula en cuestión no es capaz de interaccionar con las moléculas de agua ni por interacciones ión-dipolo ni mediante puentes de hidrógeno. Tal es el caso de los hidrocarburos saturados. En esta situación las moléculas de agua en la vecindad del hidrocarburo se orientan y se asocian formando una estructura parecida al hielo, creándose una especie de jaula de moléculas de agua alrededor de la molécula hidrofóbica. Esta estructura se conoce como clatrato.

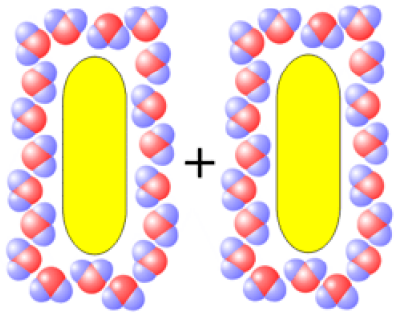
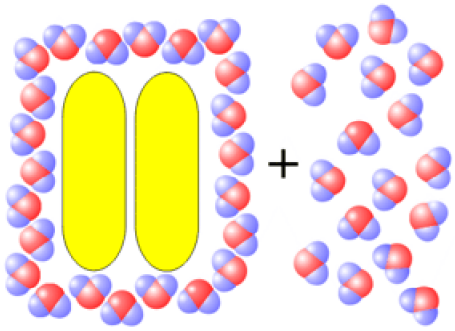


Clatrato

Modelo de una molécula de ciclohexano (en amarillo; no se muestran sus hidrógenos) rodeada de moléculas de agua. en la imagen de la derecha se han eliminado las moléculas delanteras para poder apreciar la estructura de la "jaula" y la falta de enlaces entre el ciclohexano y el agua. Compare con el modelo inositol-agua, en el que sí que hay puentes de hidrógeno. Note además que alguno de los hidrógenos del agua (en azul) no puede formar puentes de hidrógeno en el clatrato.

En resumen, una molécula que no pueda interaccionar con el agua incrementa el orden del agua a su alrededor, es decir, disminuye la entropía del agua.

Supongamos que tenemos dos moléculas de un hidrocarburo. El sistema agua + hidrocarburo puede estar en dos estados diferentes:

	
Estado 1 Las dos moléculas de hidrocarburo están separadas, y cada una tiene su propia "jaula" de moléculas de agua ordenadas alrededor	Estado 2 Las dos moléculas de hidrocarburo están juntas, compartiendo una "jaula" de moléculas de agua común. El número total de moléculas de agua que forman el clatrato es menor, por lo que parte de las moléculas que estaban fijas está libres en la disolución (cuente las moléculas)

El estado más estable de estos dos posibles será el de menor energía libre ΔG:

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

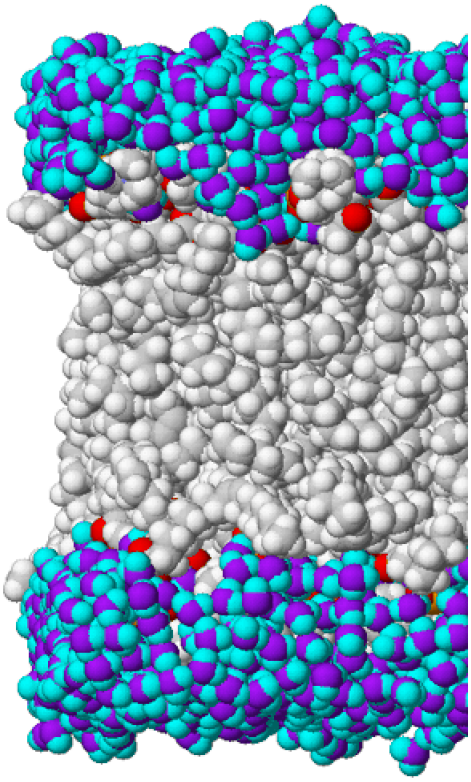
En este caso el estado más estable será el de mayor entropía, o, lo que es lo mismo, el que tenga menos moléculas de agua ordenadas, ya que la variación de entalpía en este caso es prácticamente nula 1. Por consiguiente, el sistema se dispone espontáneamente en el estado 2, en el que las dos moléculas de hidrocarburo están juntas, simplemente porque el desorden del agua es mayor en ese estado.

¡No es que el ciclohexano “huya” del agua!. Es que el agua “expulsa” al ciclohexano de su interior. Ciertamente, las moléculas de ciclohexano se van a unir entre sí por fuerzas de dispersión, pero como estas interacciones se forman entre cualesquiera moléculas, la contribución neta de estas interacciones a la energía del efecto hidrofóbico se puede considerar pequeña. De hecho, las moléculas de ciclohexano disueltas en decano, por ejemplo, no muestran ninguna tendencia a unirse entre sí. Las interacciones hidrofóbicas dependen exclusivamente de la estructura del agua, y aparecen siempre que se mezclen agua y otra sustancia que no interaccione con ella.

Es muy importante destacar que la energía de las interacciones hidrofóbicas aumenta al aumentar la temperatura, ya que el término exergónico en la variación de

energía libre es -$T\Delta S$; además, el desorden del agua también aumenta con la temperatura, por lo que la fuerza responsable de las interacciones hidrofóbicas (ΔS) es mayor a temperaturas más elevadas. No es de extrañar, por consiguiente, que las proteínas de los organismos termófilos e hipertermófilos dependan de interacciones hidrofóbicas en mayor medida que las de otros organismos para el mantenimiento de su conformación nativa.

El mejor ejemplo de estructura celular dependiente exclusivamente de las interacciones hidrofóbicas lo son las membranas:

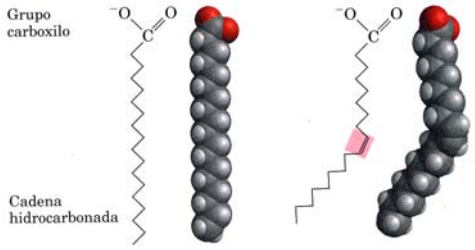


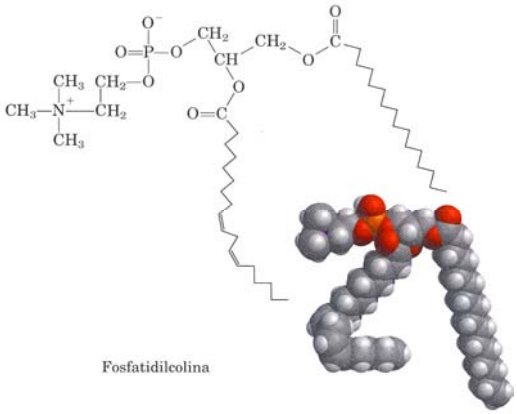
Simulación de una bicapa lipídica de fosfatidilcolina en estado fluído.

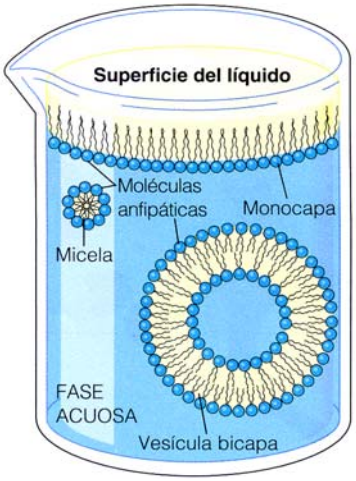
Las moléculas de agua, muy desorganizadas pero unidas entre sí por puentes de hidrógeno, se encuentran en las dos caras de la bicapa. No atraviesan el interior de la membrana, altamente hidrofóbico. En este interior las cadenas de ácidos grasos están estrechamente unidas. La estructura es muy dinámica -el interior es prácticamente un fluido bidimensional- pero resulta muy estable debido al intenso efecto hidrofóbico.

1 Es posible que haya una variación de entalpía negativa en la transición 1->2 si el número de puentes de hidrógeno que forman las moléculas de agua en el clatrato es menor del que formarían en agua líquida, como ocurre en la figura. Este efecto se sumaría a la variación de entropía, e incrementaría la energía de la interacción hidrofóbica.

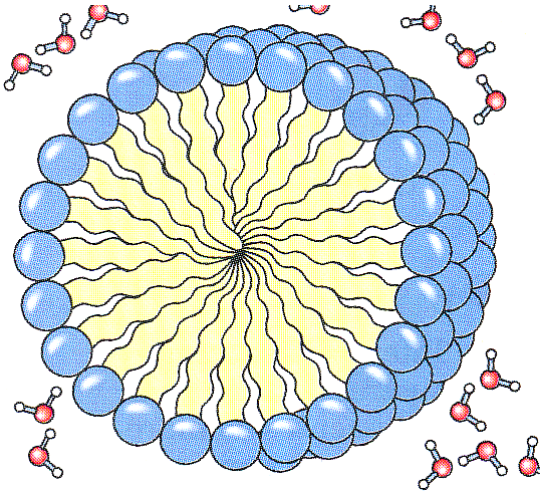
Móleculas antipáticas



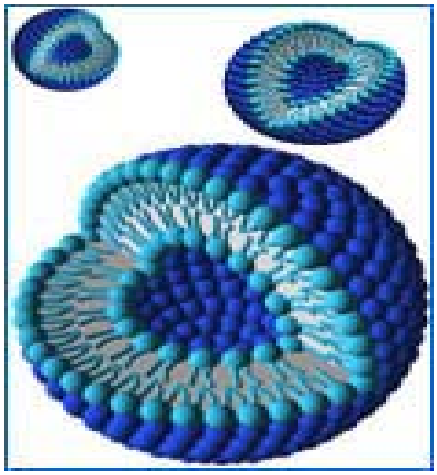




Micelas



Vesículas bicapa



IONIZACIÓN DEL AGUA

Disociación sencilla

$HOH \leftrightarrow H^+ + OH^-$

K_d = Cte de disociación

$$K_d = \frac{[H^+]\,[OH^-]}{[HOH]}$$

$$M = \frac{\text{Número de moles de } H_2O}{\text{Litro}}$$

Ácido-base conjugados

$HOH + HOH \leftrightarrow H_3O^+ + OH^-$

K_i = Cte de ionización

$$K_i = \frac{[H_3O^+]\,[OH^-]}{[HOH]^2}$$

$$\text{nº de moles} = \frac{mg}{PM}$$

Un litro de H_2O pesa 1000g y el PM = 18

$$M = \frac{1000/18\ g}{1\ litro} = 55{,}6\ M$$

$$K_d = \frac{(10^{-7})\,(10^{-7})}{55{,}6} = \frac{10^{-14}}{55{,}6}$$

$$K_d = 1{,}8 \times 10^{-16}\ M$$

$$K_i = \frac{(10^{-7})\,(10^{-7})}{(55{,}6)^2} = \frac{10^{-14}}{3{,}09 \times 10^3}$$

$$K_i = 3{,}24 \times 10^{-18}$$

K_w = Cte específica

$K_w = K_d \times [H_2O]$;

$K_w = (1{,}8 \times 10^{-16})\,(55{,}6)$;

$K_w = 1 \times 10^{-14}\ M^2 = [H^+]\,[OH^-]$

$K_w = K_i \times [H_2O]^2$;

$K_w = (3{,}24 \times 10^{-18})\,(55{,}6)^2 =$

$K_w = (3{,}24 \times 10^{-18})\,(3{,}09 \times 10^3)$

$K_w = 1 \times 10^{-14}\ M^2 = [H^+]\,[OH^-]$

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

CONCEPTO DE pK

Disociación de ácidos y bases débiles

Ejemplo: un ácido

$$HA + H_2O \leftrightarrow H_3O^+ + A^-$$

Ácido conjugado + base ↔ hidronio + base conjugada

K = Cte de disociación

$$K = \frac{[H_3O^+]\,[A^-]}{[HA]\,[H_2O]}; \quad ó \quad K = \frac{[H^+]\,[A^-]}{[HA]\,[H_2O]}; \quad K_a = K\,[H_2O] = \frac{[H^+]\,[A^-]}{[HA]}$$

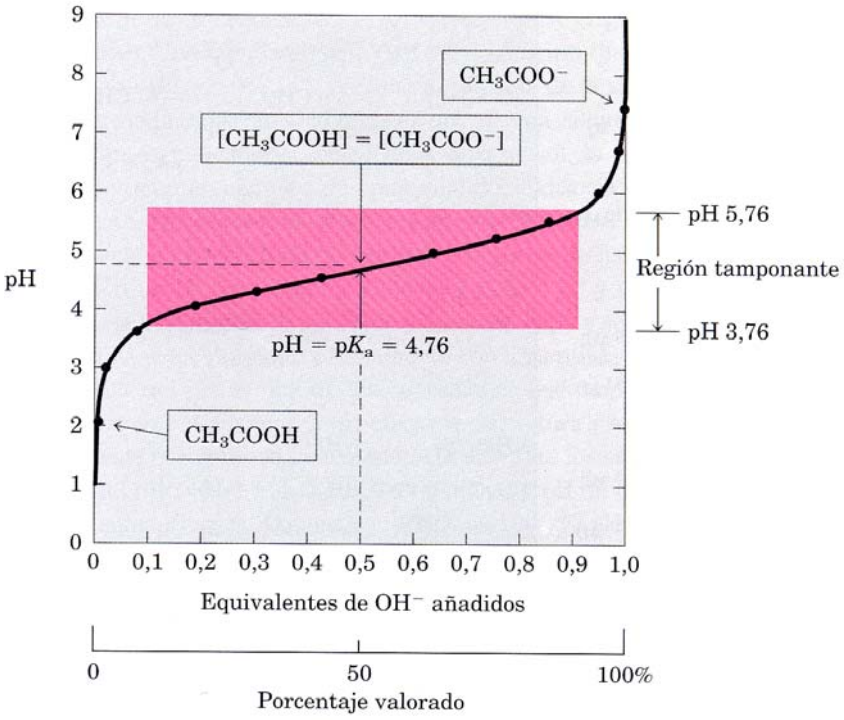
$$pK = -\log K_a$$

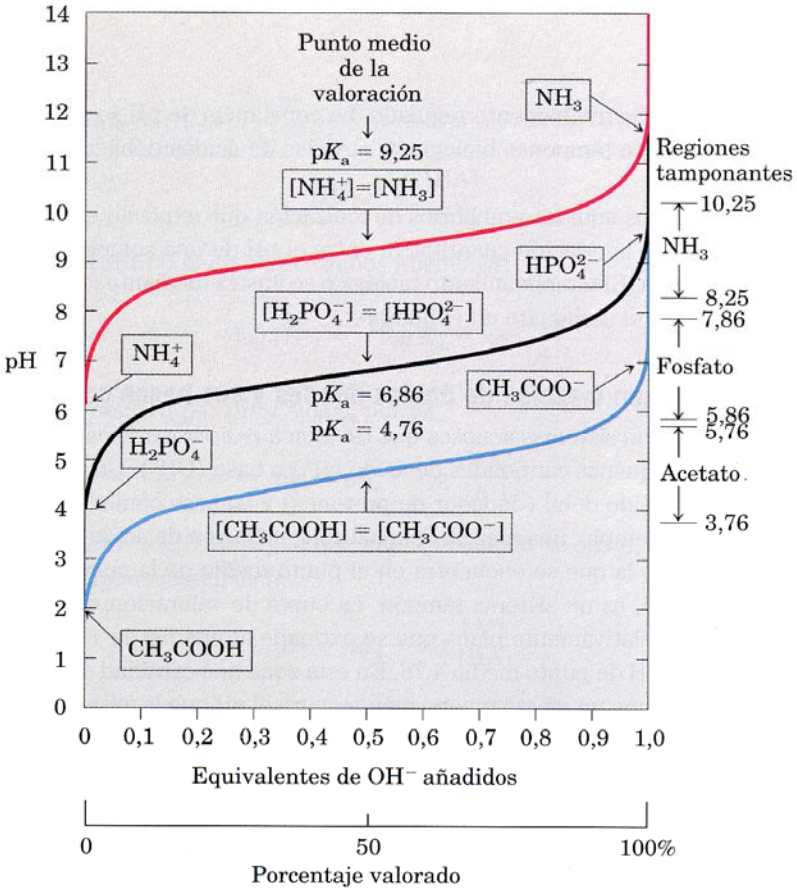
Relación entre pH y pK: ecuación de Henderson-Hasselbalch
El pH de una disolución se haya determinado por las concentraciones relativas de ácido-base conjugadas.

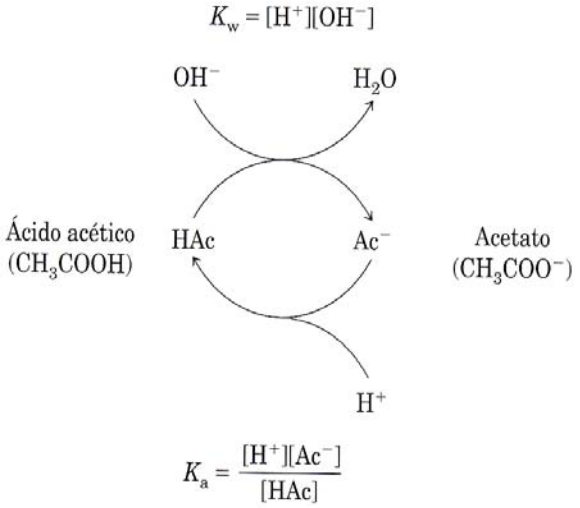
$$K_a \frac{[H^+]\,[A^-]}{[HA]}; \quad [H^+] = K_a \frac{[HA]}{[A^-]}; \quad -\log [H^+] = -\log K_a - \log \frac{[HA]}{[A^-]};$$

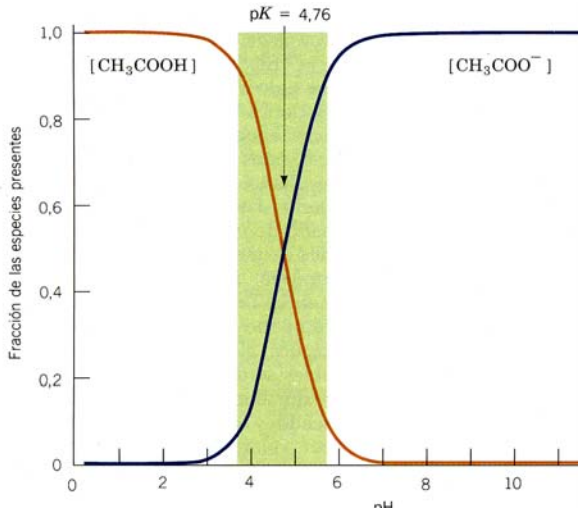
$$pH = pK_a - \log \frac{[HA]}{[A^-]}; \qquad pH = pK_a + \log \frac{[A^-]}{[HA]}$$

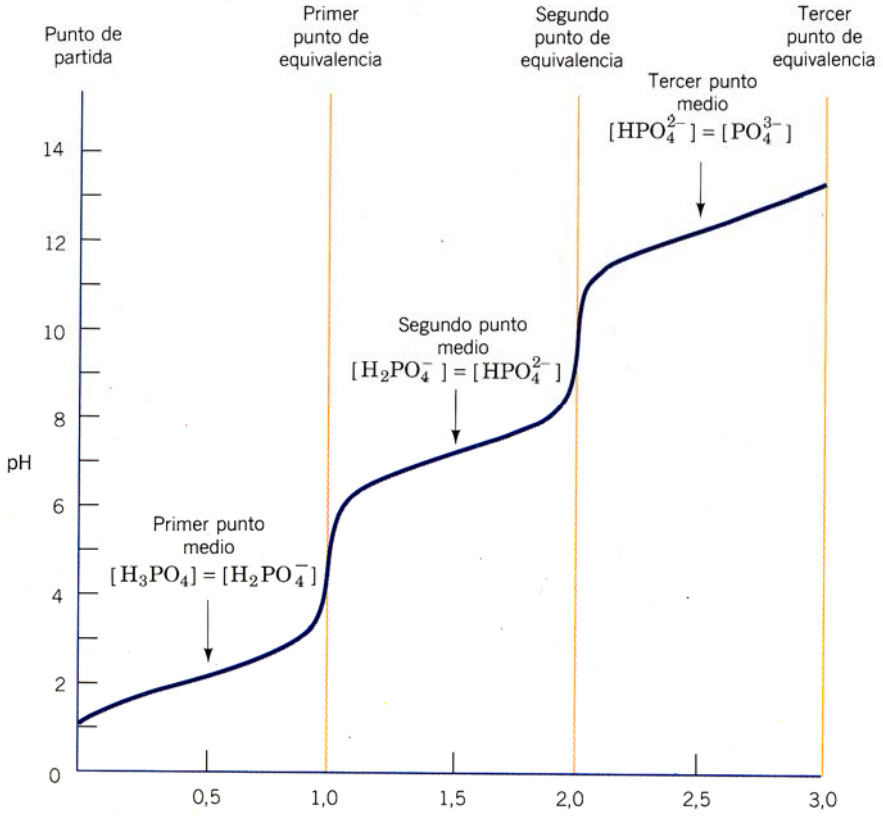
Curvas de valoración: efecto amortiguador






$K_w = [H^+][OH^-]$
OH^-
H_2O
Ácido acético
(CH_3COOH)
HAc
Ac^-
Acetato
(CH_3COO^-)
H^+
$K_a = \frac{[H^+][Ac^-]}{[HAc]}$


pK = 4,76
[CH3COOH]
[CH3COO−]
Fracción de las especies presentes
1,0
0,8
0,6
0,4
0,2
0
0
2
4
6
8
10


Punto de partida
Primer punto de equivalencia
Segundo punto de equivalencia
Tercer punto de equivalencia
Tercer punto medio
$[HPO_4^{2-}] = [PO_4^{3-}]$
Segundo punto medio
$[H_2PO_4^-] = [HPO_4^{2-}]$
Primer punto medio
$[H_3PO_4] = [H_2PO_4^-]$
pH
14
12
10
8
6
4
2
0
0,5
1,0
1,5
2,0
2,5
3,0