

Interfacce Bioelettroniche

L' acqua

A. Bonfiglio

Acqua

L'acqua é il solvente per eccellenza nei fenomeni biologici ed ha anche alcune interessanti proprietá dal punto di vista delle interazioni intermolecolari.

Un effetto di queste ultime é il fatto che l'acqua ha il punto di fusione, il punto di ebollizione e il calore latente di vaporizzazione particolarmente elevati. Ciò é particolarmente anomalo per composti di basso peso molecolare che NON siano solidi ionici o metalli, i cui reticoli sono tenuti insieme da forze di coesione particolarmente elevate. Perció l'acqua, che non rientra in queste due categorie, possiede al suo interno delle proprietá di interazione intermolecolare particolarmente forti, piu' del previsto anche per liquidi polari. Il massimo di densitá dell'acqua (massa/volume) si ha a 4 °C. Inoltre in forma solida (ghiaccio) ha una densitá minore che in forma liquida (in altre parole, passando da ghiaccio ad acqua diminuisce il volume occupato dalla stessa massa di acqua). Cio' indica che allo stato solido, le molecole di acqua preferiscono stare piu' lontane tra loro che nello stato liquido.

Acqua

I forti legami intermolecolari formati nello stato solido persistono anche nello stato liquido e sono fortemente dipendenti dall'orientazione dal momento che ogni molecola d'acqua ha nel ghiaccio 4 primi vicini (struttura tetraedrica) invece che 12 come accade nei solidi formati da legami non direzionali.

Da un punto di vista elettrico, il comportamento dell'acqua é ancora piu' strano. Infatti nella maggioranza dei liquidi polari, la costante dielettrica diminuisce drasticamente passando dal liquido al solido (poiché le rotazioni dei dipoli si "congelano" e la loro capacità di orientarsi perciò diminuisce), mentre nel caso dell'acqua succede il contrario. Questo comportamento suggerisce che nel ghiaccio il movimento delle cariche (e dei dipoli) sia al contrario facilitato.

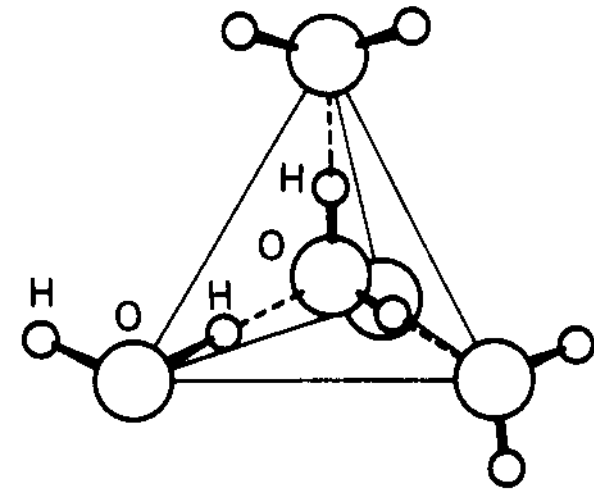
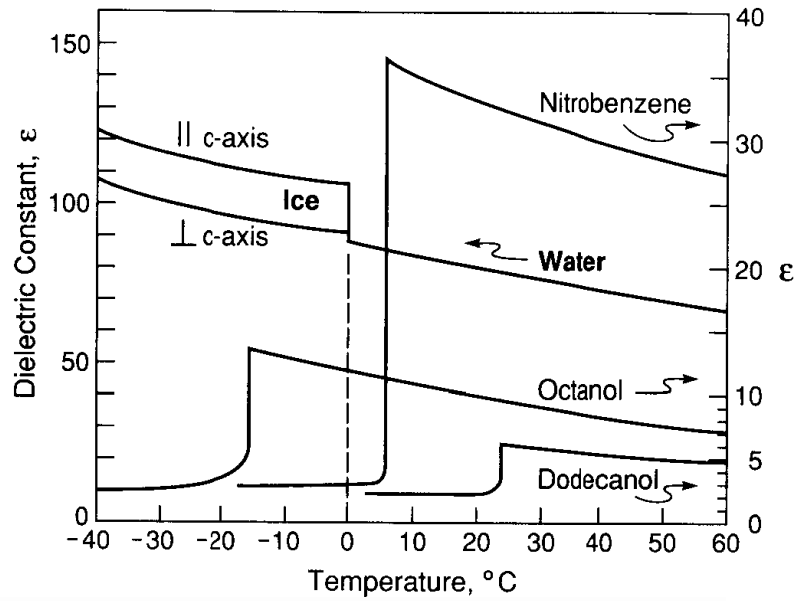
Tutto sembra far pensare che tra le molecole di acqua esistano dei legami stranamente forti e fortemente dipendenti dall'orientazione.

Un modo per capirlo é quello di andare a vedere le distanze tra i vari atomi: la distanza tra O e H intramolecolare (cioé tra atomi appartenenti alla stessa

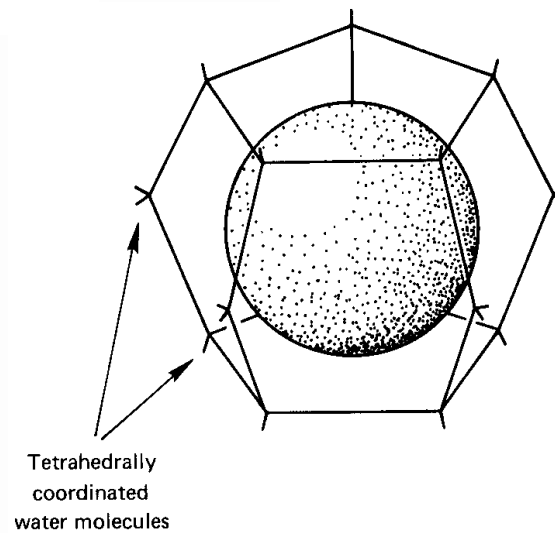
Acqua

molecola) é pari a 0.10 nm mentre la distanza intermolecolare O...H é pari a 0.176 nm. Questa é molto inferiore a quella che avrei sommando i raggi di Van der Waals dei 2 atomi, anche se maggiore della distanza del legame covalente (intramolecolare). Questo indica che il legame intermolecolare O...H ha delle proprietà particolari, tanto da meritare un nome speciale, quello di legame idrogeno. I legami idrogeno si manifestano ogni qual volta un atomo fortemente elettronegativo (O, N, F, Cl) si lega ad un idrogeno legato a sua volta covalentemente ad un altro atomo fortemente elettronegativo. In pratica é come se ci fosse un legame tra atomi elettronegativi mediato dall'idrogeno. Tale legame é di natura essenzialmente elettrostatica ed é non solo piuttosto forte ma anche molto direzionale. Nei solidi dà luogo alla loro struttura tridimensionale, nei liquidi si mantiene (anche se meno fortemente) e fa sì che i liquidi abbiano delle particolari forme di strutturazione (liquidi associati). L'ordine della loro energia é di 10-40 kJ/mol (minori dei legami covalenti ~500 kJ/mol ma molto maggiori delle interazioni di Van der Waals, ~1kJ/mol)

Acqua



(a)



Effetto idrofobico

Possono esistere sia in ambiente acquoso che anche in ambienti non polari. Per questa ragione sono di particolare importanza negli aggregati macromolecolari di interesse biologico, come le proteine e gli acidi nucleici. In acqua, ogni atomo di ossigeno con i suoi 2 idrogeni covalentemente legati possono partecipare in tutto a 4 legami idrogeno con altrettante molecole di acqua . Esistono diversi modelli possibili di questa interazione (che non approfondiremo). Le simulazioni al computer che si ottengono mettendo insieme un numero elevato di molecole, mostrano che le molecole preferiscono arrangiarsi in modo tale da avere un Ossigeno al centro di un tetraedro con altri 4 ossigeni e gli idrogeni al centro della linea che unisce 2 ossigeni, in modo tale che il legame O-H..O sia lineare.

Nei liquidi il numero medio di primi vicini di ogni molecola sale a 5 mentre il numero medio di idrogeni coinvolti scende a 3.5. Si pensa che il legame idrogeno nei liquidi sia cooperativo ovvero che la presenza di un legame idrogeno tra alcune molecole ne favorisca la formazione nelle molecole vicine.

Effetto idrofobico

E' la coordinazione tetraedrica delle molecole di acqua a spiegare alcune proprieta' anomale come l'effetto idrofobico. Questo si manifesta tra molecole non polari e acqua e fa si che l'attrazione reciproca tra queste molecole sia in acqua piu' forte che nel vuoto. Questo e' chiaramente in contrasto e non puo' essere spiegato semplicemente modellando l'acqua attraverso la sua costante dielettrica (che dovrebbe dar luogo ad una minore forza di interazione tra le molecole visto che la costante dielettrica dell'acqua e' $\gg 1$). In questo caso e' la forte tendenza delle molecole di acqua a formare legami idrogeno a influenzare la possibilita' di interazione con molecole non polari. Infatti quando una molecola apolare viene posta in acqua, le molecole d'acqua che la circondano "perdono" la possibilita' di formare uno o piu' legami idrogeno. Chiaramente le molecole d'acqua tendono a minimizzare il numero di legami idrogeno persi. Per farlo ci sono vari modi. Se la molecola ospite e' piccola, puo' capitare che non ci sia bisogno di spezzare alcuno di questi legami. Semplicemente la molecola si insinua all'interno di una "gabbia" di molecole di acqua.

Effetto idrofobico

Perciò in questo caso, l'effetto principale è quello di una riorientazione delle molecole d'acqua in modo che possano partecipare alla formazione di legami idrogeno più o meno come nel bulk. È significativo osservare che la molecola ospite ha la capacità di indurre un maggiore ordine nella struttura dell'acqua (effetto entropico sfavorevole in quanto l'entropia diminuisce invece che aumentare) e che questo dipenda in modo cruciale dalla dimensione e dalla forma della molecola (idratazione idrofobica). Per questo motivo le molecole non polari sono generalmente non solubili in acqua (la parte entropica dell'energia di solubilizzazione è molto alta). Allo stesso modo l'acqua è poco solubile in solventi inerti. L'immiscibilità delle sostanze non polari con l'acqua e la natura prevalentemente entropica di questa incompatibilità è nota come effetto idrofobico e le sostanze non polari sono dette idrofobiche. Similmente le superfici idrofobiche non sono bagnabili dall'acqua e le gocce di acqua su queste superfici sono di forma sferica. La forza di interazione tra molecole idrofobiche in acqua risulta, come detto più intensa che nel vuoto.

Effetto idrofobico

Anche questo è un effetto prevalentemente entropico dato che non esiste un legame effettivo tra loro (come si è visto nei capitoli precedenti l'interazione tra molecole idrofobiche è di per se molto scarsa). L'effetto è dovuto al riarrangiamento dei legami idrogeno tra le molecole di acqua che circondano la regione idrofobica e perciò ' si estende su un range dimensionale molto elevato.

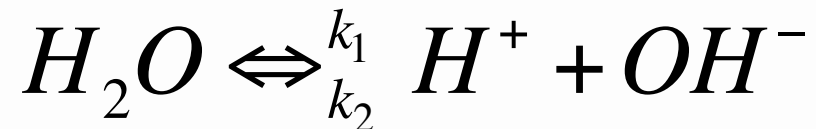
L'interazione idrofobica gioca un ruolo molto importante in un gran numero di fenomeni, come nel self-assembly molecolare, nella struttura delle membrane cellulari, nella conformazione delle proteine, etc.

Acqua e soluzioni elettrolitiche

L'acqua e le soluzioni contenenti ioni (particolari tipi di ioni quali Sodio, Potassio e pochi altri) costituiscono l'habitat di una cellula.

In condizioni standard, 1 litro di acqua pesa 1 Kg e contiene $1000/18 = 55.6$ moli di molecole, ovvero $55.6 \times 6 \cdot 10^{23}$ molecole.

A T ambiente, le molecole d'acqua sono quasi del tutto non dissociate. Possiamo descrivere il processo di dissociazione dell'acqua come un processo dinamico descritto dalla seguente relazione:



Acqua e soluzioni elettrolitiche

Questa corrisponde a scrivere l'insieme delle seguenti equazioni:

$$\frac{d}{dt} [\text{H}_2\text{O}] = -k_1 [\text{H}_2\text{O}] + k_2 [\text{H}^+][\text{OH}^-]$$

$$\frac{d}{dt} [\text{H}^+] = +k_1 [\text{H}_2\text{O}] - k_2 [\text{H}^+][\text{OH}^-]$$

$$\frac{d}{dt} [\text{H}^+] = \frac{d}{dt} [\text{OH}^-]$$

Legge di azione di massa (le parentesi indicano la concentrazione molare delle sostanze)

$$0 = -k_1 [\text{H}_2\text{O}] + k_2 [\text{H}^+][\text{OH}^-]$$

All'equilibrio, $d/dt = 0$ e perciò si ottiene:

$$\Rightarrow \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} = \frac{k_1}{k_2} = K_{eq}$$

Poiché l'acqua si dissocia pochissimo, possiamo considerare la sua concentrazione come se fosse costante e incorporarla in K_{eq} , ottenendo:

$$[\text{H}^+][\text{OH}^-] = K_{eq} [\text{H}_2\text{O}] = K_w = 10^{-14} \text{M}^2 \Rightarrow [\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7} \text{M}$$

Acqua e soluzioni elettrolitiche

In termini di numero di molecole si ha:

$$[\mathbf{H +}] = [\mathbf{OH -}] = 10^{-7} \frac{\mathbf{M}}{\mathbf{l}} = 10^{-10} \frac{\mathbf{M}}{\mathbf{cm}^3} \rightarrow 6.0210^{13} \frac{\mathbf{ioni}}{\mathbf{cm}^3}$$

Anche se apparentemente non c'è un legame, ricordiamo che la concentrazione intrinseca di elettroni e lacune nel silicio è di circa 10^{10} portatori/cm³.

Di solito si esprime la precedente relazione in termini di logaritmi, definendo così il pH di una soluzione come il cologaritmo (-log) della concentrazione degli ioni H⁺.

$$\mathbf{pH} = -\log[\mathbf{H +}]$$

Laddove $[\mathbf{H +}] = [\mathbf{OH -}]$, il pH è pari a 7
(soluzione neutra)

Acqua e soluzioni elettrolitiche

Ci sono sostanze in grado di modificare il pH di una soluzione. Si tratta di acidi e basi. Secondo la definizione di Bronsted, un acido è una sostanza in grado di donare protoni (ovvero H⁺), una base una sostanza in grado di accettare protoni. Un acido o una base può essere forte o debole ovvero dissociarsi completamente o solo parzialmente.

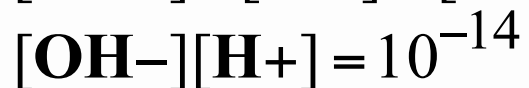
Ad esempio, HCl e KOH sono un acido e una base forte, nel senso che si ionizzano in acqua al 100%.



Gli acidi e le basi forti influenzano la concentrazione di protoni nella soluzione esattamente nel modo in cui le concentrazioni di droganti influenzano quelle dei portatori nei semiconduttori. Ad esempio una soluzione di HCl 1mM in acqua, ha pH pari a 3. Corrispondentemente OH va a 10⁻¹¹M.

Acqua e soluzioni elettrolitiche

Se però la concentrazione dell'acido o della base forte è dell'ordine o inferiore a 10^{-7}M , allora il calcolo del pH è leggermente più complicato, in quanto deve obbedire alla conservazione della neutralità della soluzione e alla legge di azione di massa. Es: $[\text{HCl}] = 10^{-8}\text{ M}$



Chiamando X la concentrazione di H^+ , l'equazione da risolvere è:

$$[\text{OH}^-] = X - 10^{-8}$$

$$X(X - 10^{-8}) = 10^{-14}$$

$$X^2 - 10^{-8}X - 10^{-14} = 0$$

$$X = 10.5 \cdot 10^{-8} \rightarrow \text{pH} = 6.98$$

Acqua e soluzioni elettrolitiche

Acidi e basi deboli invece ionizzano solo parzialmente secondo la relazione seguente:



$$\mathbf{K = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA][H_2O]}}$$

Poiche' la concentrazione dell'acqua resta praticamente invariata, il suo valore puo' essere incorporato nella costante e la relazione diventa:

$$\mathbf{K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]}}$$

che corrisponde alla costante della reazione: $\mathbf{HA \rightleftharpoons H^+ + A^-}$

Acqua e soluzioni elettrolitiche

La dissociazione di HA da H⁺ e A⁻ in uguali concentrazioni, per cui:

$$K_a = \frac{[H^+]^2}{[HA]}$$

Poiche' per ipotesi di acido debole, possiamo assumere che il grado di dissociazione sia molto basso, allora la concentrazione di HA puo' essere considerata praticamente costante (pari al valore iniziale).

$$[H^+] = (K_a[HA])^{1/2}$$

$$pH = \frac{1}{2} (pK_a + p[HA])$$

Alternativamente si puo' scrivere:

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

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

Buffer

Un buffer e' una sostanza (o miscela di sostanze) il cui pH resta praticamente costante nonostante l'aggiunta di piccole quantita' di ioni H⁺ o OH⁻.

Gli aminoacidi e le proteine sono degli esempi di buffer biologici. Si puo' ottenere un buffer miscelando un acido debole (HA) con un sale composto dalla stessa componente A (MA). Mentre l'acido debole si dissocia poco, il sale si dissocia completamente. Percio' nella relazione precedente si puo' considerare [HA] invariata rispetto alla concentrazione iniziale e [A⁻] coincidente con la concentrazione del sale. In questo modo se si sceglie [HA]=[MA], pH = pKa

A questo punto, ogni aggiunta di acido forte produce un eccesso di H⁺ che si combina con gli A⁻ riportando in alto la concentrazione di HA, percio' lascia il pH invariato. Si definisce capacita' di un buffer, indicata con il simbolo β, la quantita':

$$\beta = \frac{2.3[A^-][HA]}{[A^-] + [HA]} = \frac{2.3K_a[H^+]([HA] + [A^-])}{(K_a + [H^+])^2}$$

E' la minima [H⁺] o [OH⁻] richiesta per avere una variazione di pH pari a 1.

Acidi poliprotici e forza ionica

Si definisce acido poliprotico una sostanza che e' in grado di ionizzare in piu' passi successivi':



La sostanza intermedia in acqua puo' trasformarsi nelle due direzioni.

Ci sara' un preciso valore di pH in corrispondenza del quale le due reazioni si equilibreranno. Tale punto e' detto punto isoelettrico.

Infine si definisce la forza ionica di una soluzione come la quantita':

$$\mathbf{I} = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{i}=1}^{\mathbf{n}} \mathbf{c_i z_i^2}$$

La somma e' estesa a tutti gli ioni della soluzione. Per un elettrolita che si dissocia in ioni monovalenti, la forza ionica coincide con la concentrazione. Invece un elettrolita che si dissocia in ioni con valenza 2 ha una forza ionica pari a 4 volte quella di un elettrolita con valenza 1 e uguale concentrazione