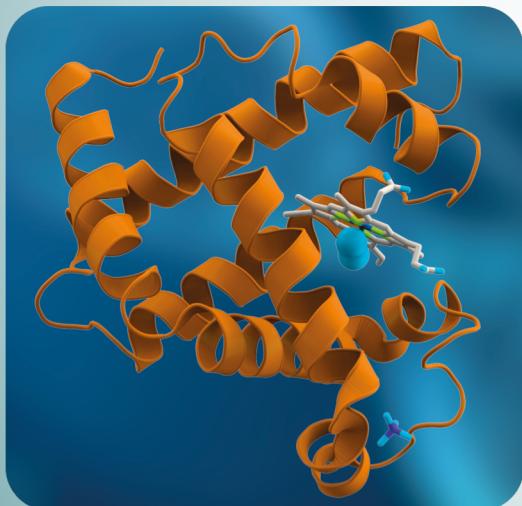


Bioquímica Estructural y Metabólica

TEMA 1: FUNDAMENTOS DE LA BIOQUÍMICA



Magdalena María Foltman

DEPARTAMENTO DE BIOLOGÍA MOLECULAR

Este material se publica bajo la siguiente licencia:

[Creative Commons BY-NC-SA 4.0](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/)

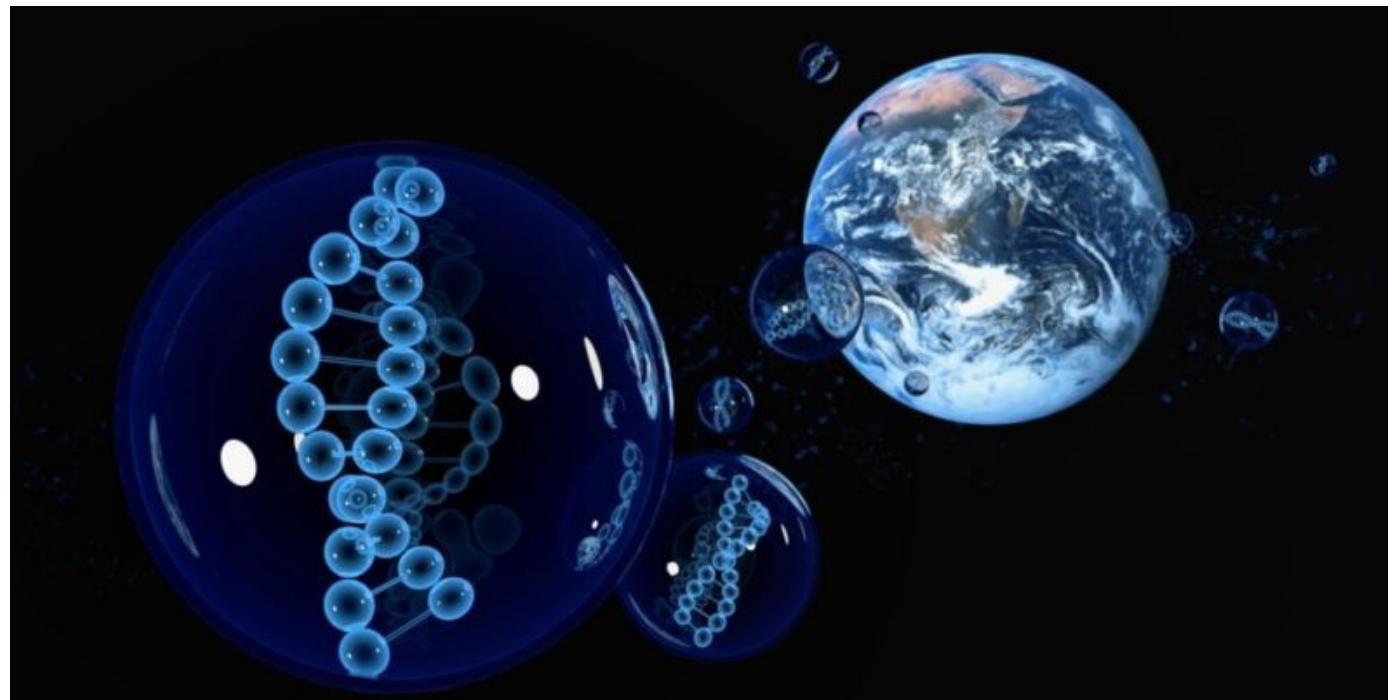


TEMA 1. Fundamentos de la Bioquímica

Bioelementos. El carbono. Biomoléculas. Grupos funcionales en los seres vivos. Enlaces. El agua y su importancia en las reacciones bioquímicas. Estructura y propiedades. Interacciones débiles en los sistemas acuosos. Ionización del agua. Concepto de pH. Ecuación de Henderson-Hasselbalch. Tampones biológicos. Acidosis y alcalosis.

EL ORIGEN QUÍMICO DE LA VIDA. TEORÍA DE OPARÍN.

La aparición de la vida en la tierra no fue un proceso repentino, sino que fue un proceso lento que conllevó una serie de cambios bioquímicos.



EL ORIGEN QUÍMICO DE LA VIDA. TEORÍA DE OPARÍN.

ALEKSANDR OPARIN 1924



"El origen de la vida"

Según la teoría de Oparin, los compuestos orgánicos necesarios para la vida se habrían originado **abióticamente**, es decir, a partir de **moléculas inorgánicas**.

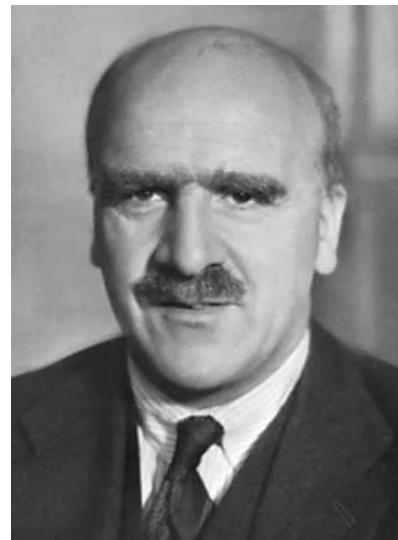
Según Oparin, para que se originase la vida fueron determinantes las características de la atmósfera terrestre primitiva.

EL ORIGEN DE LA VIDA. TEORÍA DE OPARÍN-HALDANE.

ALEKSANDR OPARIN



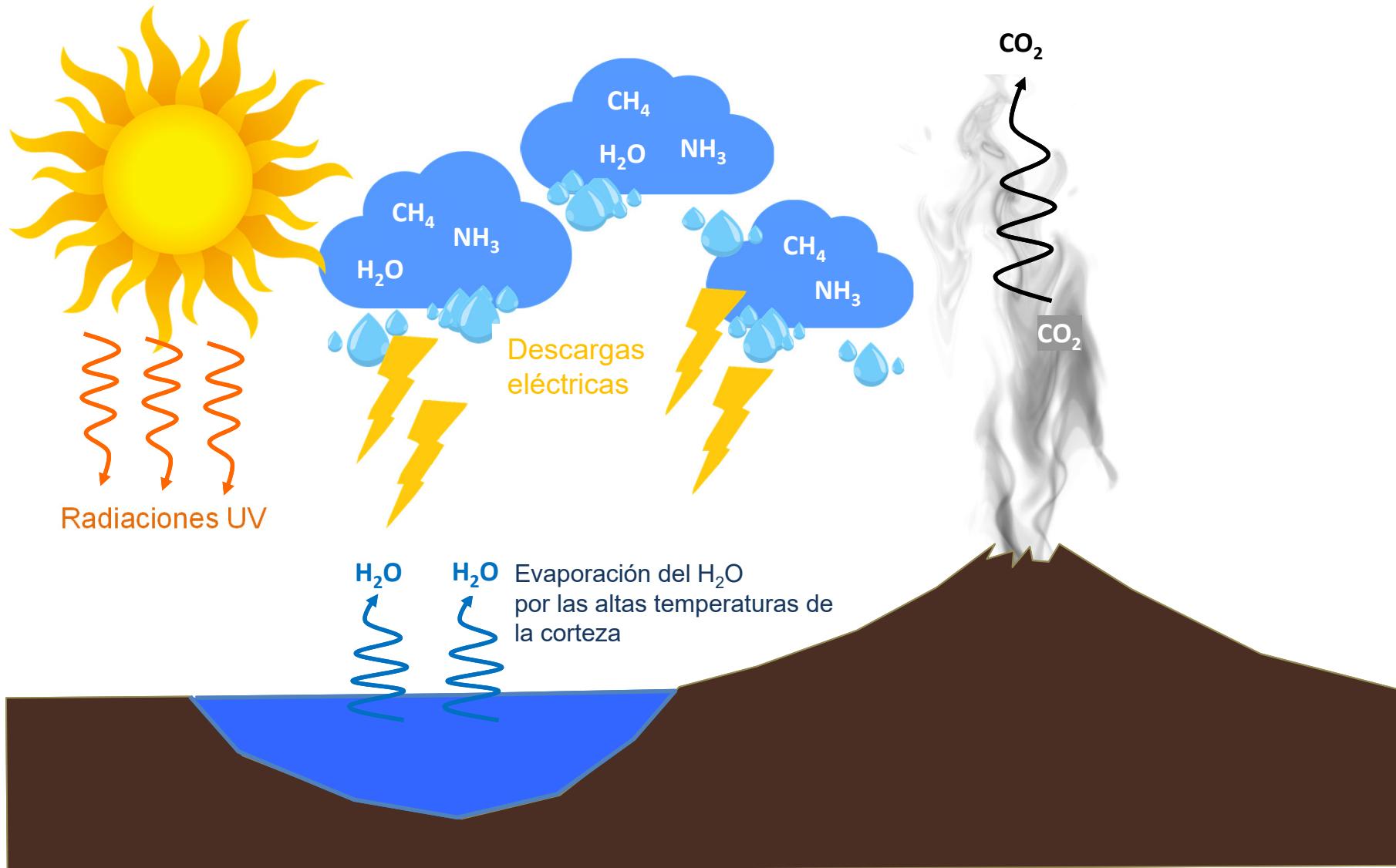
JOHN HALDANE



"El origen de la vida"

Esta teoría fue también formulada por un biólogo inglés, John Haldane, solo cuatro años mas tarde, por lo que se conoce como **la Teoría Oparin (1924) - Haldane (1928)**

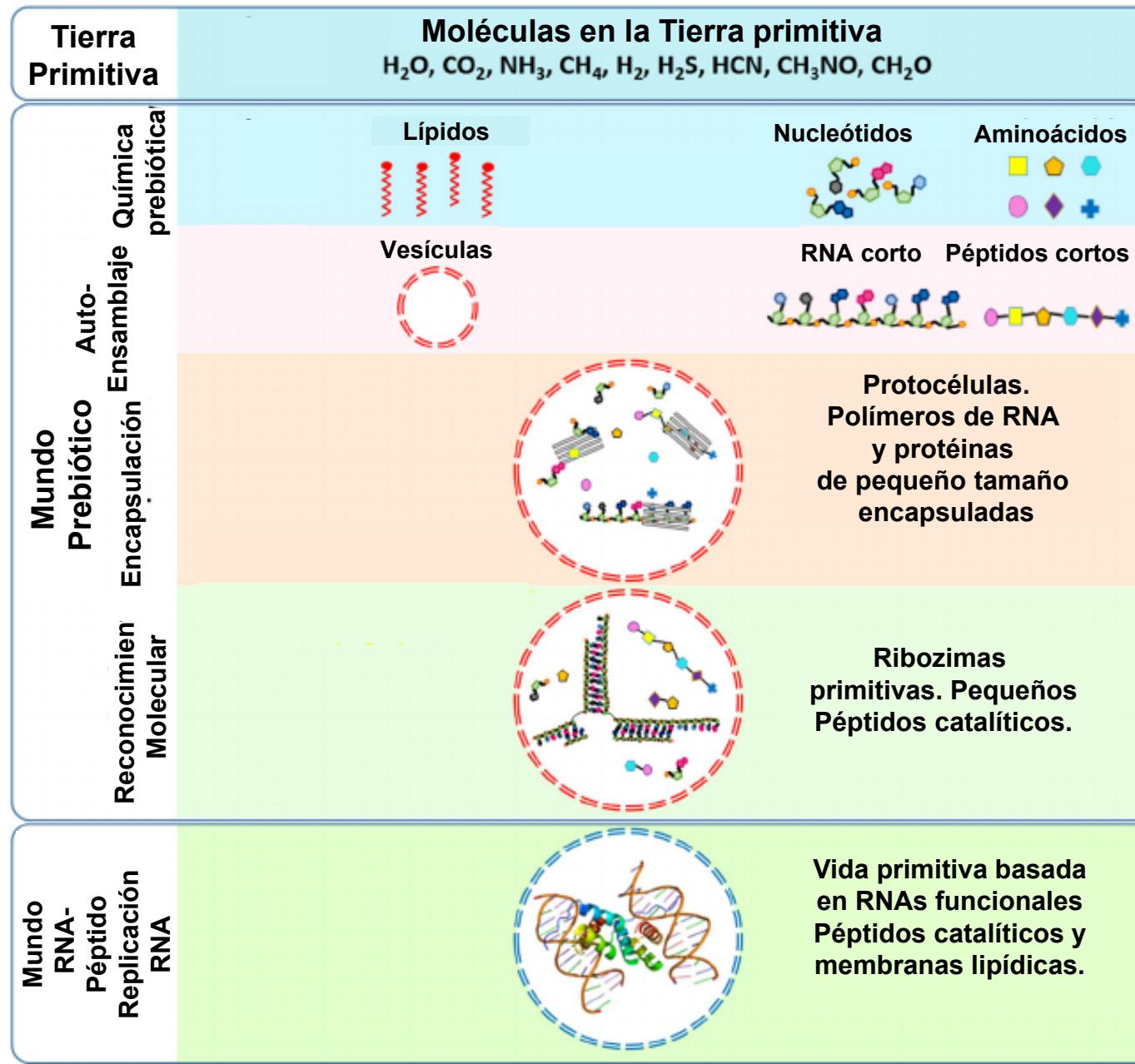
EL ORIGEN DE LA VIDA. TEORÍA DE OPARÍN-HALDANE.



Las radiaciones de alta energía procedentes del Sol o las tormentas eléctricas que se cree que abundaban habrían incidido sobre esta mezcla de gases haciéndoles reaccionar químicamente y dando lugar a la formación de moléculas orgánicas.

EVOLUCIÓN QUÍMICA A PARTIR DE MOLECÚLAS SENCILLAS.

Combinación de moléculas orgánicas para la formación de estructuras orgánicas de complejidad creciente (EVOLUCIÓN QUÍMICA)



EL ORIGEN DE LA VIDA. EXPERIMENTO DE MILLER.

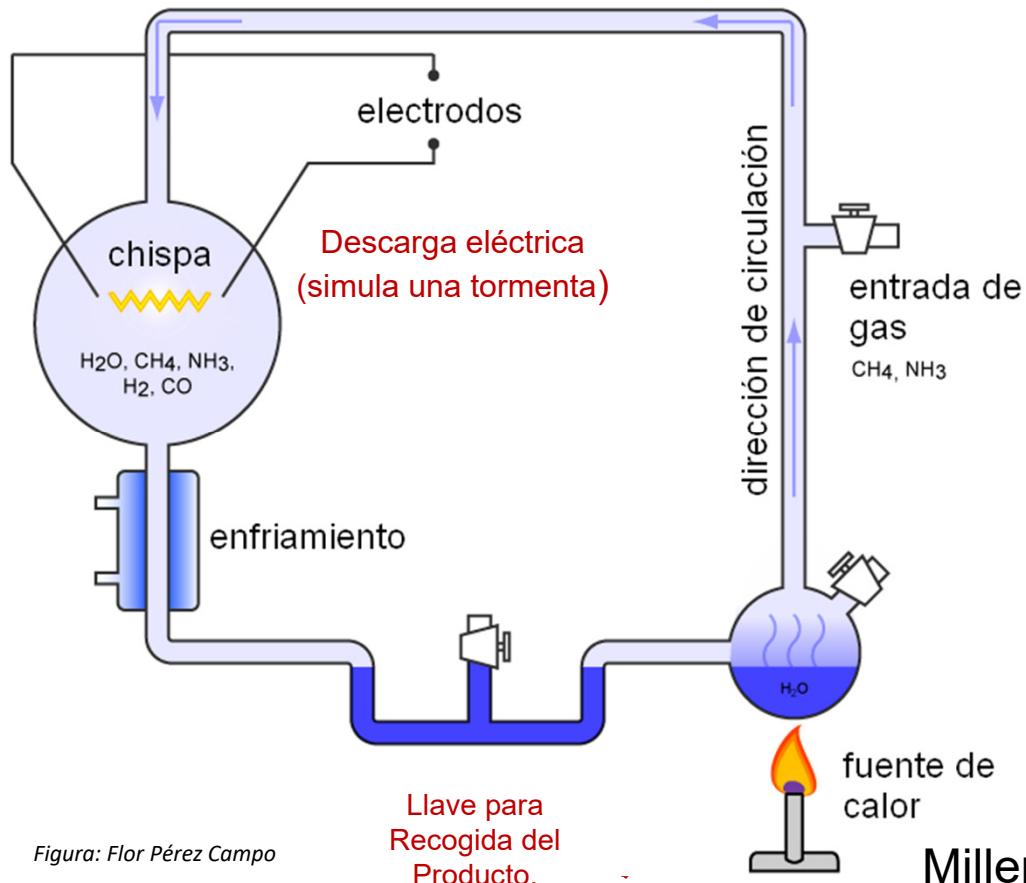
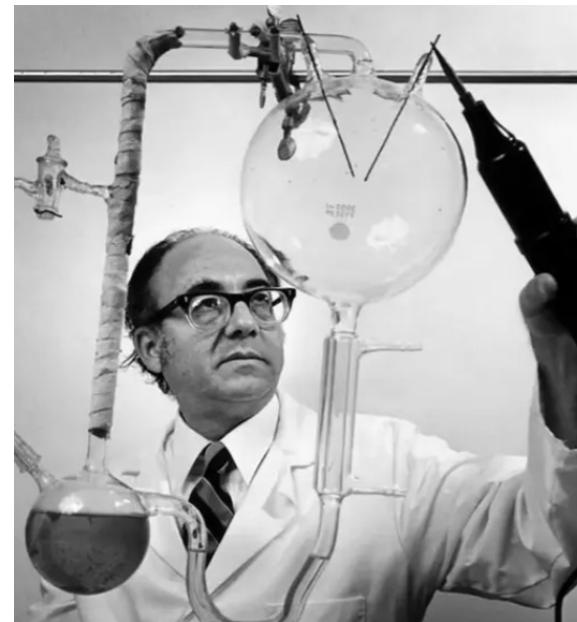


Figura: Flor Pérez Campo

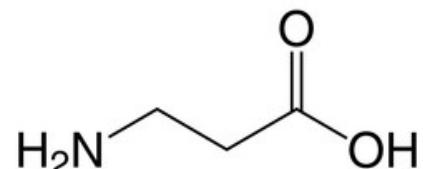
STANLEY MILLER 1953



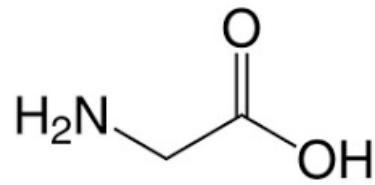
Tomado de <https://www.lindahall.org/>

Miller (con Harold Urey) recreó las condiciones de la atmósfera primitiva descritas por Oparin y Haldane. Al analizar los productos del experimento, pudo comprobar que en su interior **se formaban muchos compuestos precursores de la mayoría de las biomoléculas**.

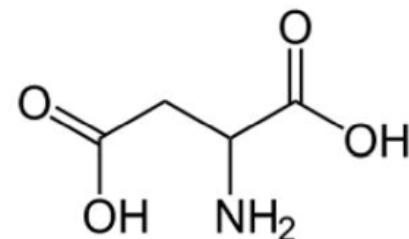
EL ORIGEN DE LA VIDA. EXPERIMENTO DE MILLER.



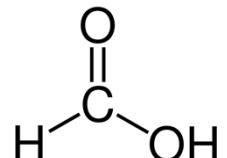
ALANINA



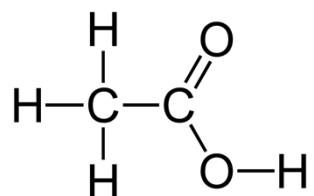
GLICINA



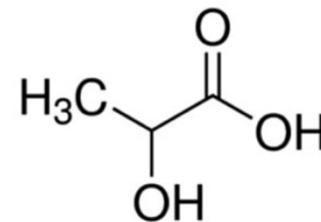
ACIDO ASPÁRTICO



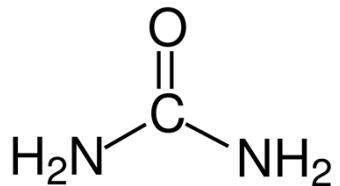
ÁCIDO FÓRMICO



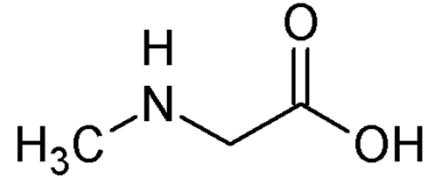
ÁCIDO ACÉTICO



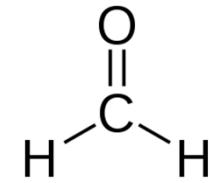
ÁCIDO LÁCTICO



UREA



SARCOSINA

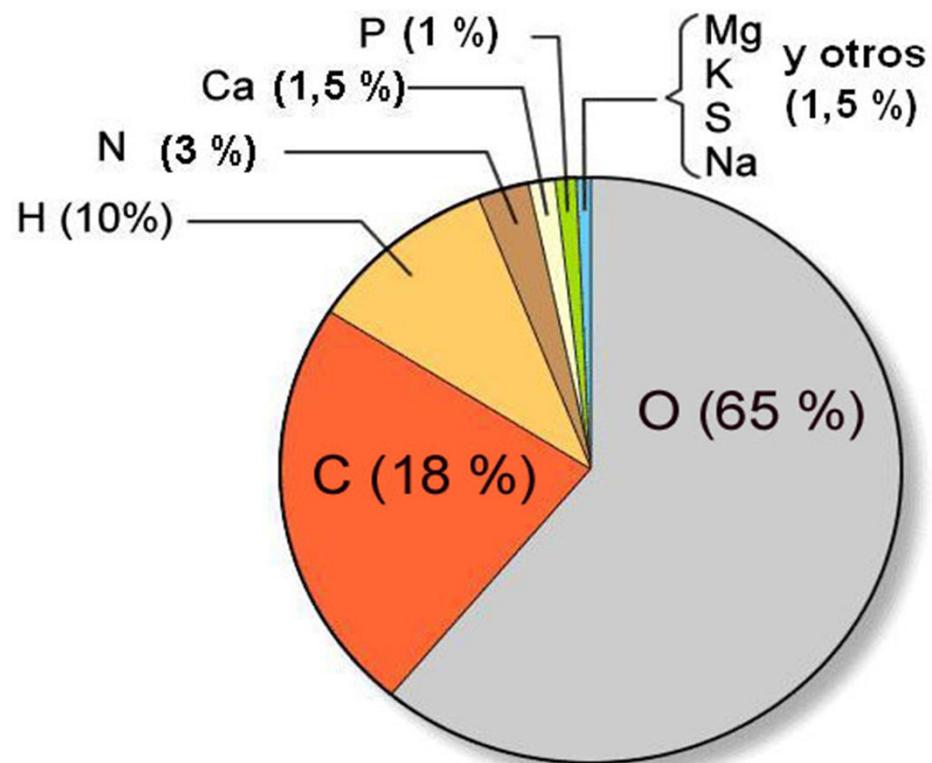


FORMALDEHIDO

El experimento de Miller demostró que es posible la formación espontánea de sustancias orgánicas a partir de moléculas inorgánicas simples.

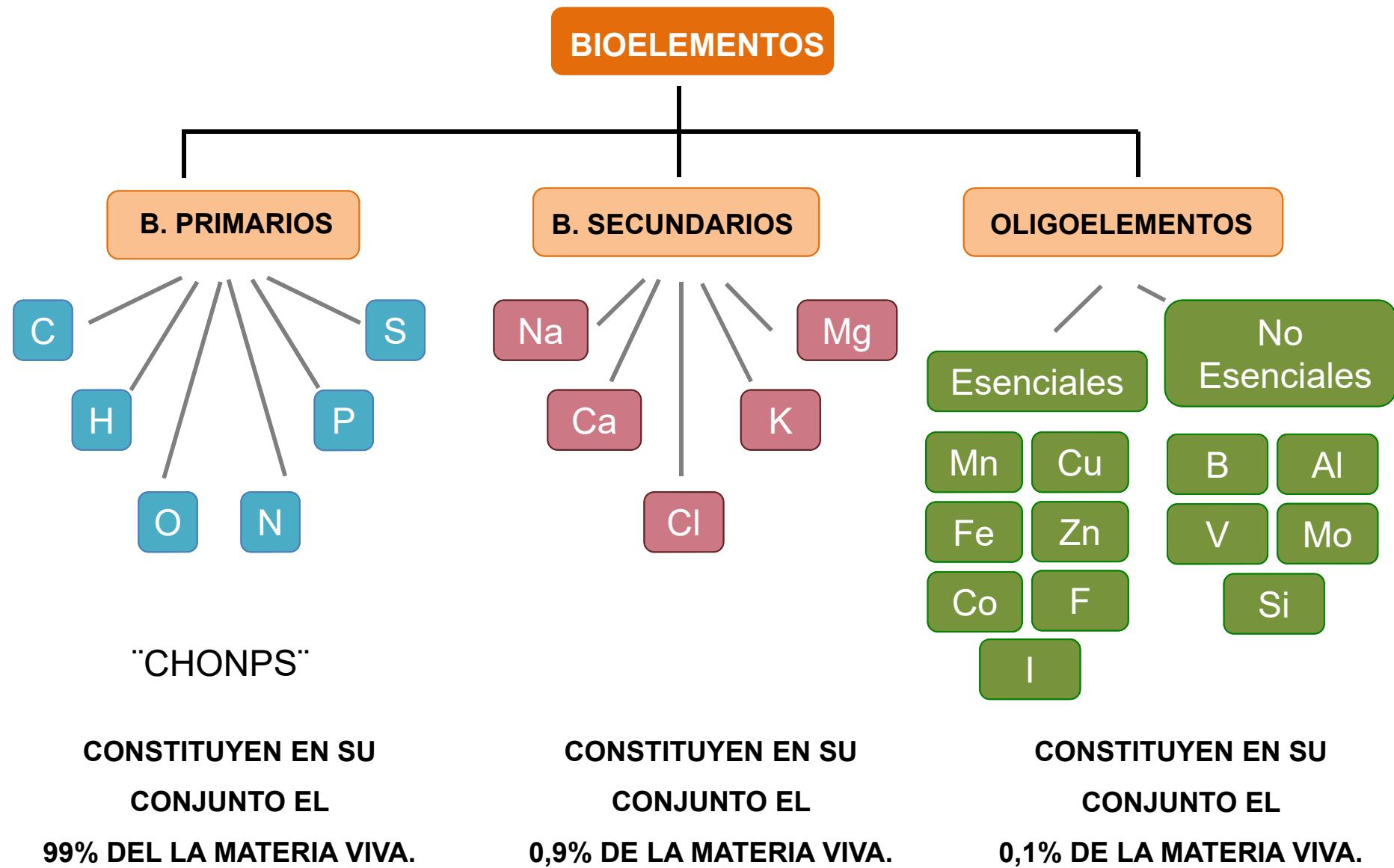
ELEMENTOS QUE FORMAN PARTE DE LOS SERES VIVOS (BIOELEMENTOS)

C, H, O y N son los elementos que componen la materia viva en un mas de un 90%.

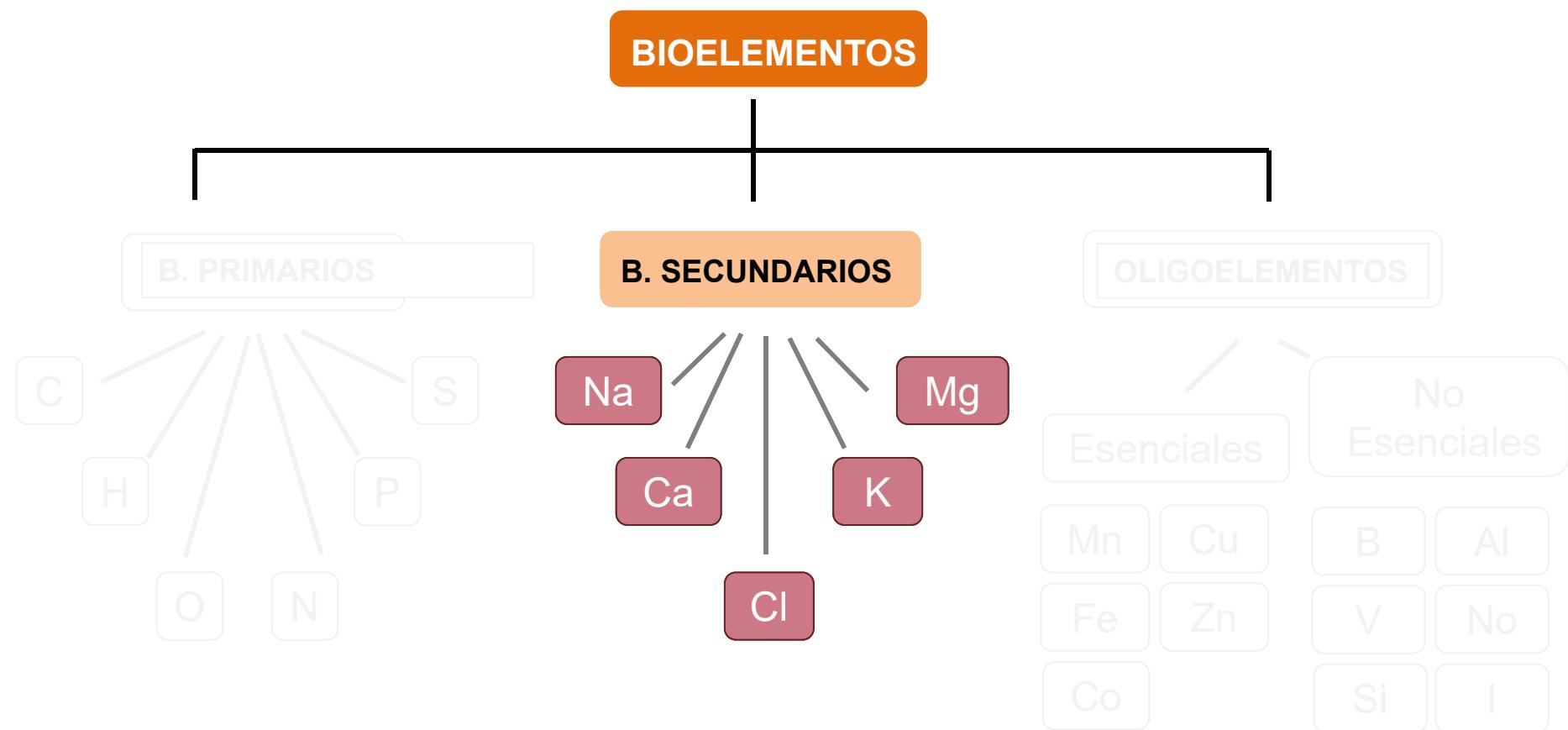


De los aproximadamente 118 elementos químicos conocidos, unos 70 se encuentran formando parte de los seres vivos, **a estos se les denomina BIOELEMENTOS.**

BIOELEMENTOS. CLASIFICACIÓN

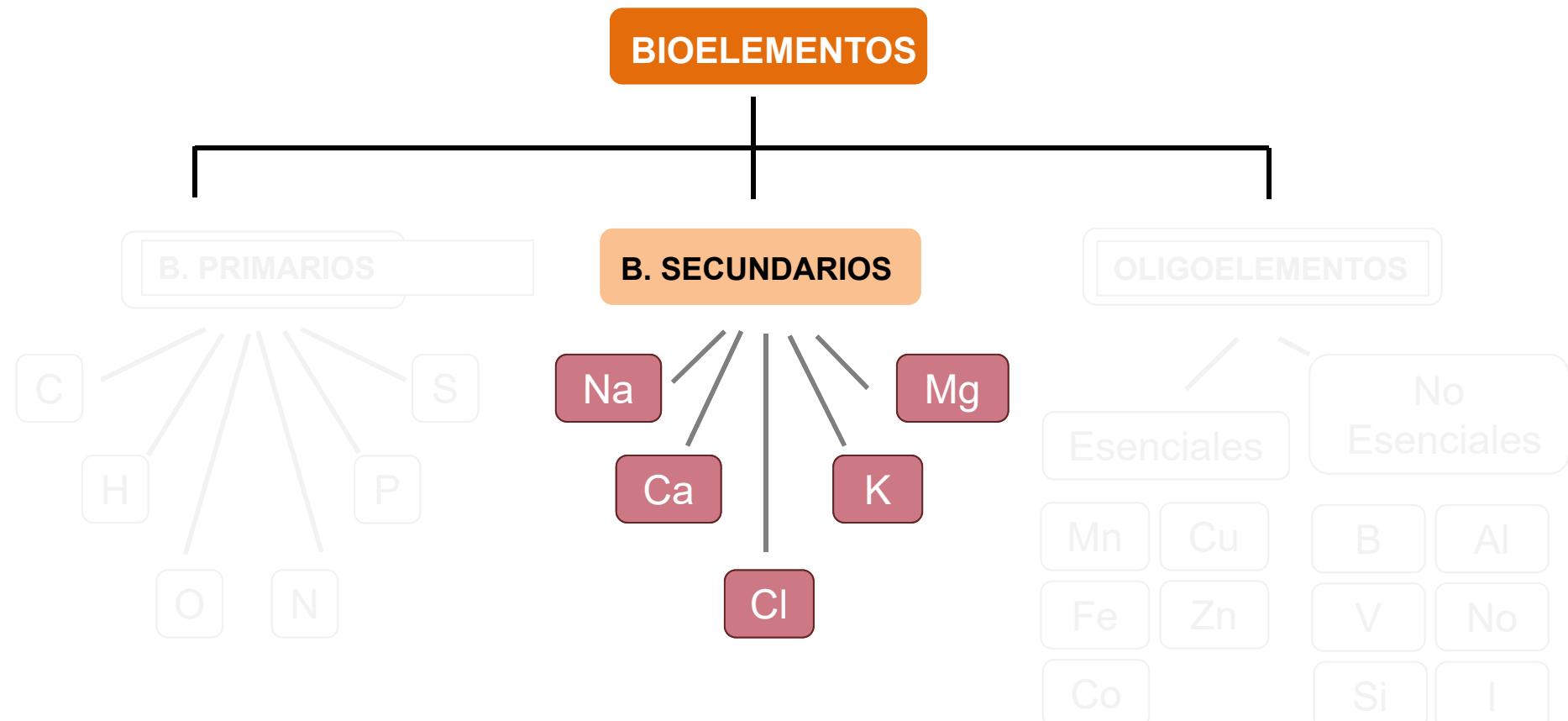


BIOELEMENTOS SECUNDARIOS



CONSTITUYEN EN SU
CONJUNTO EL
0,9% DE LA MATERIA VIVA.

BIOELEMENTOS SECUNDARIOS



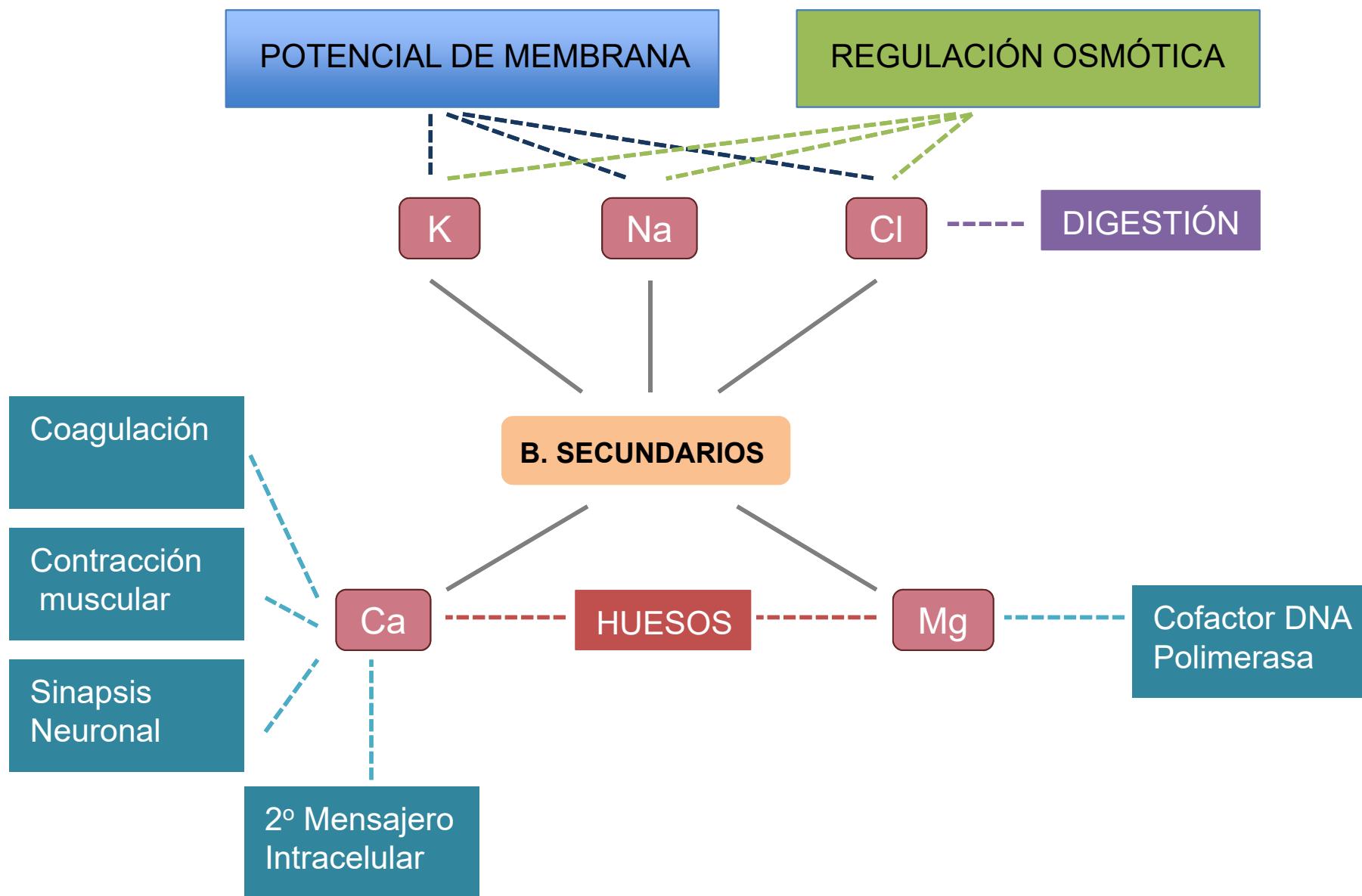
Aunque se encuentran en menor proporción que los primarios, son también imprescindibles para los seres vivos.

Estos bioelementos se encuentran siempre ionizados en medio acuoso :



Participan en el equilibrio de cargas del medio interno. Son fundamentales en la transmisión de impulsos nerviosos.

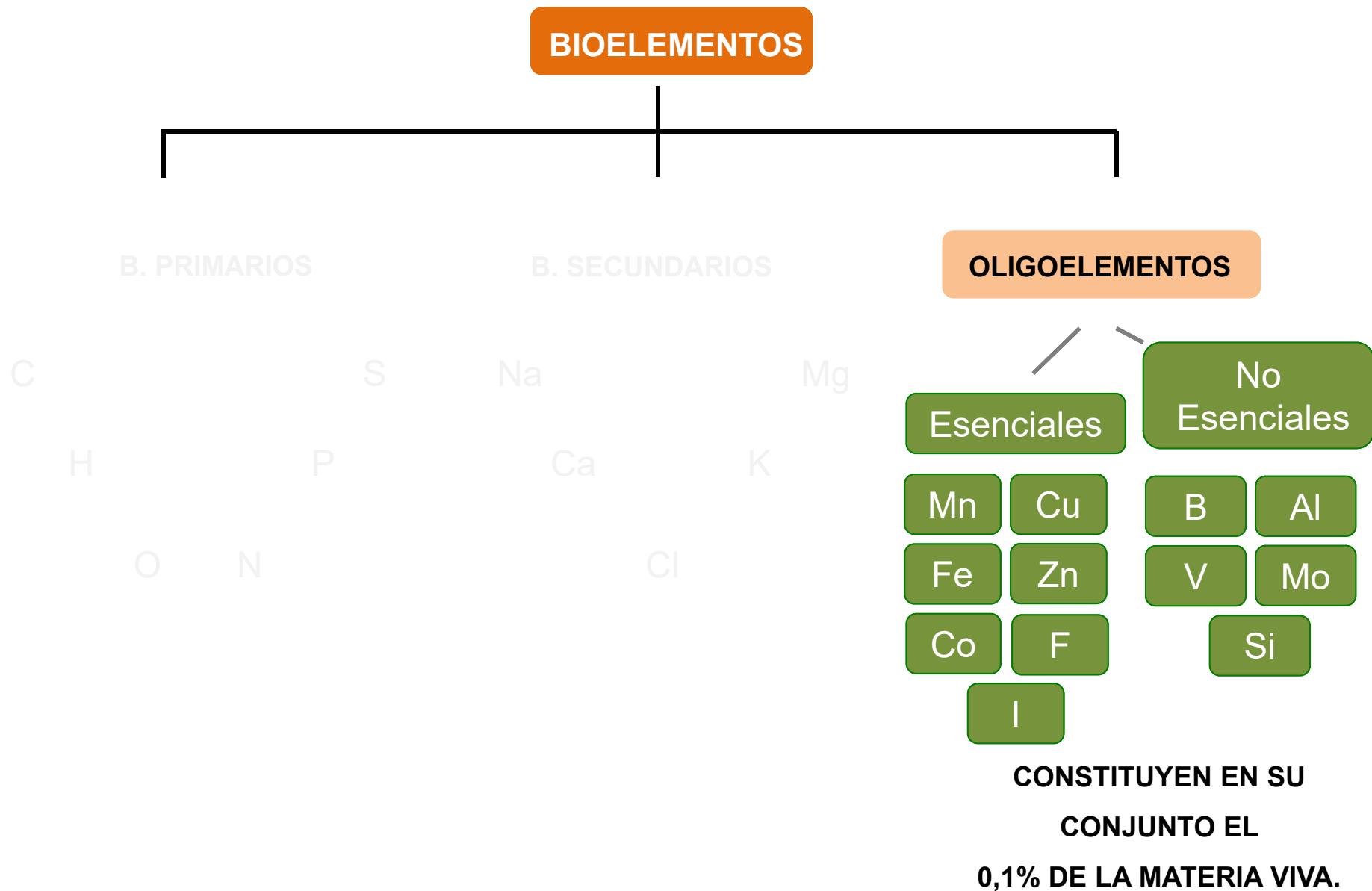
BIOELEMENTOS SECUNDARIOS



BIOELEMENTOS SECUNDARIOS

Elemento	Insuficiencia	Exceso
Sodio (Na)	HIPONATREMIA. Es el trastorno electrolítico más común. Puede ocaſionarse por un exceso en el consumo de agua, entre otras cosas.	HIPERNATREMIA. La causa más común de hipernatremia no es un exceso de Na sino un déficit de H2O libre, por lo tanto, está asociado a la <u>deshidratación</u> .
Calcio (Ca)	HIPOCALCEMIA. Los niveles bajos de Ca provocan una despolarización progresiva de la membrana dando lugar a un incremento de la contracción muscular.	HIPERCALCEMIA. En el 90% de los casos es de origen tumoral o producida por hipervitaminosis de Vit. D. también puede producirse <u>por insuficiencia renal crónica</u> .
Cloro (Cl)	HIPOCLOREMIAS. Puede deberse <u>a vómitos excesivos</u> o <u>diarrea</u> .	HIPERCLOREMIAS. Asociada al <u>síndrome nefrótico</u> , <u>deshidratación</u> o diabetes.
Potasio (K)	HIPOPOTASEMIA. Producida generalmente por <u>diarrea</u> , y enfermedades intestinales.	HIPERPOTASEMIA (O HIPERKALEMIA). Debido generalmente a un aumento de su aporte, o a <u>insuficiencia renal</u> .
Magnesio (Mg)	HIPOMAGNESEMIA. Ingesta inadecuada, <u>diarrea crónica</u> , alcoholismo, estrés crónico y <u>abuso de diuréticos</u> .	HIPERMAGNESEMIA. Común en personas con <u>insuficiencia renal</u> .

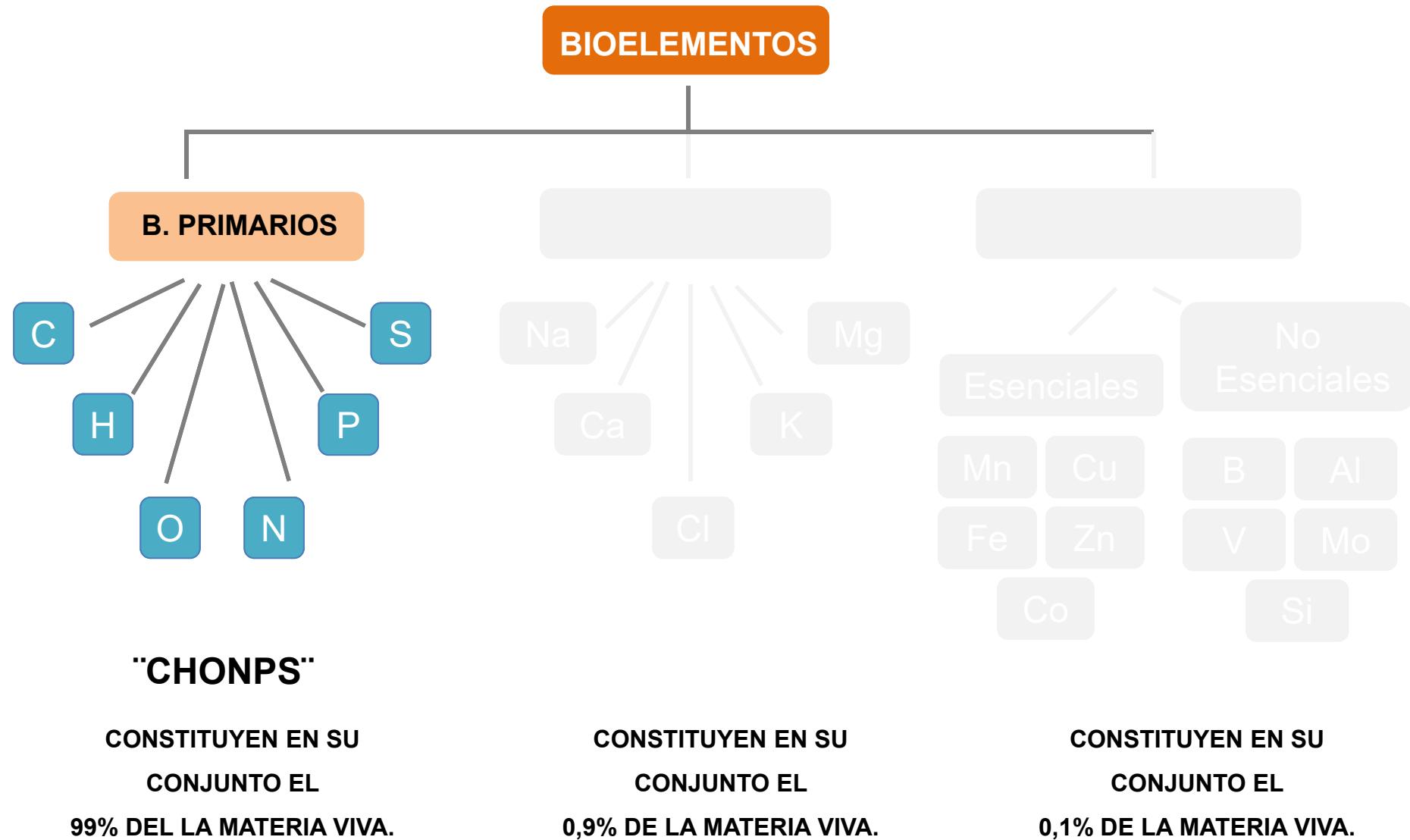
BIOELEMENTOS. OLIGOELEMENTOS.



BIOELEMENTOS. OLIGOELEMENTOS

Elemento	Importancia	Insuficiencia	Exceso
Hierro (Fe)	Componente esencial de la hemoglobina (grupo Hemo) y de diferentes metaloenzimas	Anemia Hipocrómica	Hemocromatosis
Zinc (Zn)	Componente de enzimas, principalmente Oxidasas.	Retraso del crecimiento, Infertilidad, Acrodermatitis enterohepática	Toxicidad por Zinc
Yodo (I)	Forma parte de moléculas fundamentales como las proteínas y los ácidos nucleicos y la hormona tiroidea.	Bocio e hipotiroidismo	Yodismo
Selenio (Se)	Componente de la Glutatión Peroxidasa	Miopatía (rara vez miocardiopatía)	Seleniosis
Cobre (Cu)	Componente o cofactor de muchas enzimas: de la Citocromo C oxidasa, dopamina beta-hidrolasa, lisis oxidasa, etc.	Debilidad muscular, trastornos neurológicos, Hipopigmentación.	Enfermedad de Wilson
Manganoso (Mn)	Componente de Metaloenzimas, incluyendo oxidorreductasas, hidrolasas y lipasas	No se ha definido cláaramente ningún síndrome de déficit	Manganismo
Flúor (F)			

BIOELEMENTOS. CLASIFICACIÓN



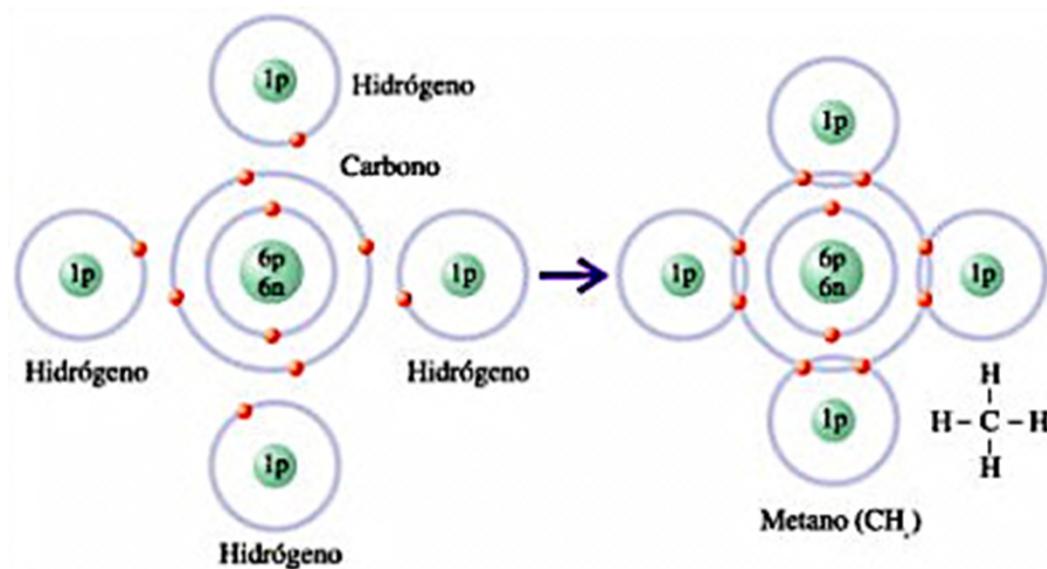
BIOELEMENTOS PRIMARIOS

UN ÁTOMO ES MÁS ESTABLE CUANDO SUS NIVELES ENERGÉTICOS ESTÁN COMPLETOS.

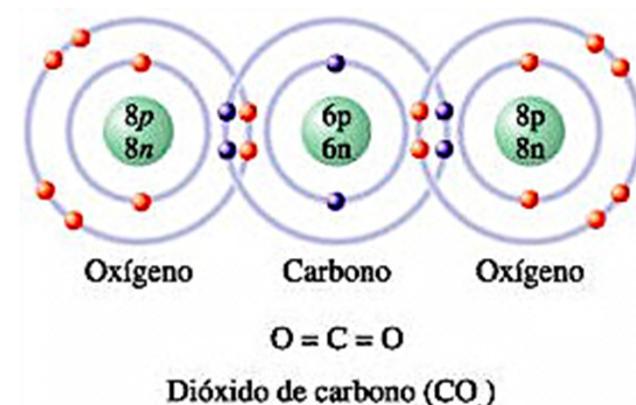
Las reacciones químicas entre los átomos resultan de su tendencia a alcanzar la distribución electrónica más estable posible.

BIOELEMENTOS PRIMARIOS

El carbono es un átomo **TETRAVALENTE**, es decir, dispone de cuatro electrones en su nivel energético mas externo.

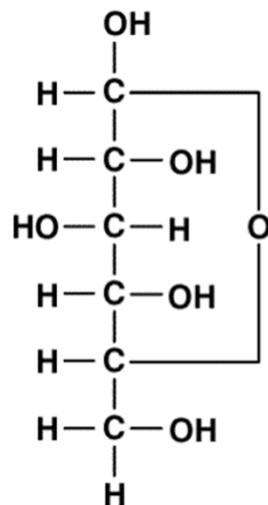


ENLACE COVALENTE SIMPLE

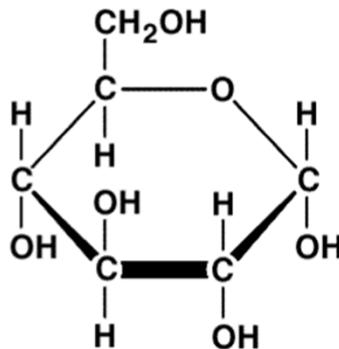


ENLACE COVALENTE DOBLE

BIOELEMENTOS PRIMARIOS

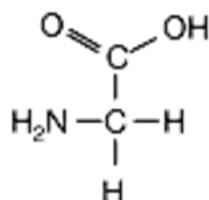


GLÚCIDOS

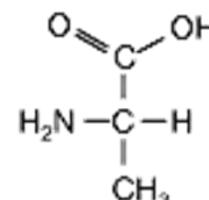


Glucose

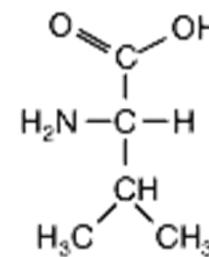
AMINOÁCIDOS



Glicina



Alanina

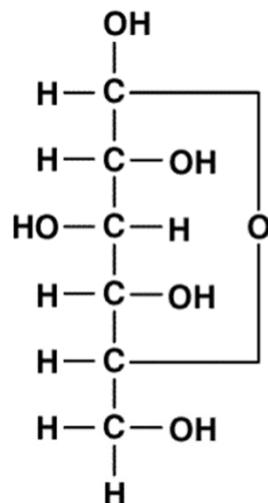


Valina

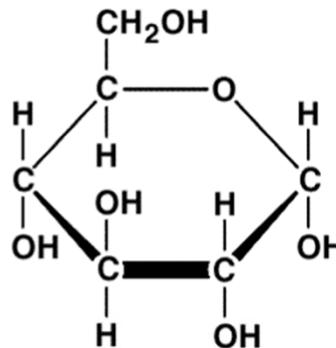
**NINGÚN OTRO ELEMENTO QUÍMICO PUEDE FORMAR
MOLÉCULAS TAN VARIADAS COMO EL CARBONO.**

Esta **capacidad de formar enlaces con otros átomos** de carbono es la base de las biomoléculas.

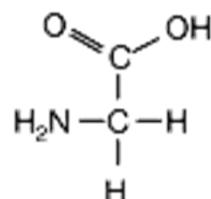
BIOELEMENTOS PRIMARIOS



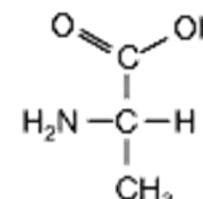
GLÚCIDOS



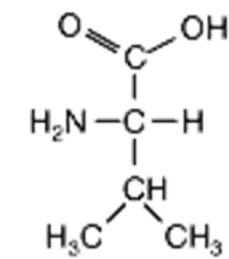
AMINOÁCIDOS



Glicina

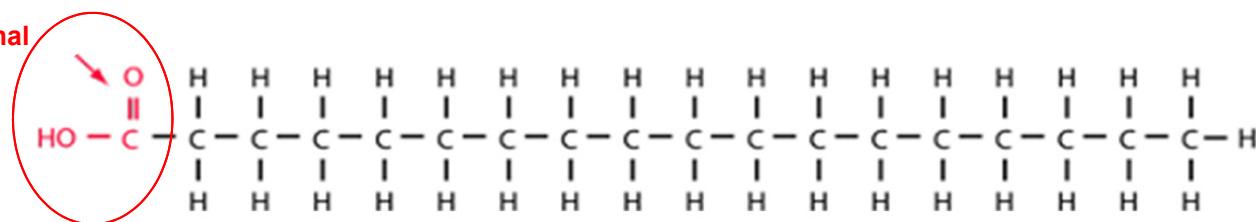


Alanina



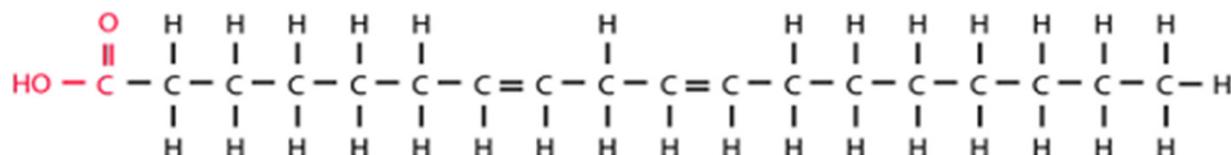
Valina

Grupo funcional carboxilo



ÁCIDOS GRASOS

Ácido graso saturado (Esteárico)



Ácido graso insaturado (Linoleico)

BIOELEMENTOS PRIMARIOS. GRUPOS FUNCIONALES.

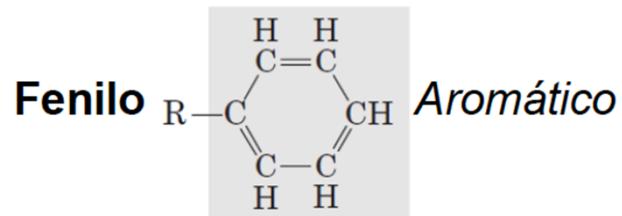
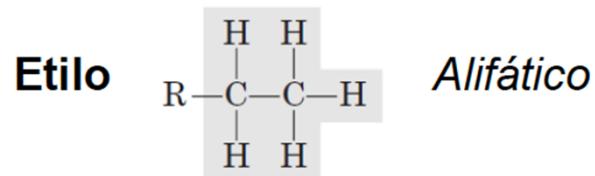
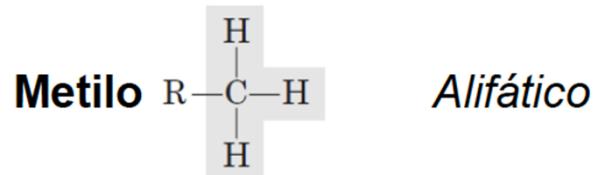
Un **GRUPO FUNCIONAL** se puede definir como :
UN ÁTOMO O GRUPO DE ÁTOMOS QUE FORMAN PARTE DE UNA MOLÉCULA MAS GRANDE Y QUE TIENEN UNA REACTIVIDAD QUÍMICA CARACTERÍSTICA.

Los grupos funcionales son las diferentes asociaciones entre átomos que **proporcionan características funcionales a las moléculas.**

La presencia de grupos funcionales en las biomoléculas proporciona sitios reactivos donde dichas moléculas van a unirse a otras o a reaccionar y transformarse.

BIOELEMENTOS PRIMARIOS. GRUPOS FUNCIONALES.

Compuestos con hidrógeno

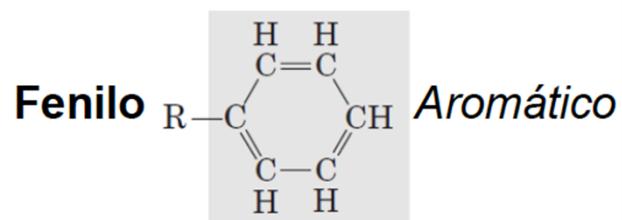
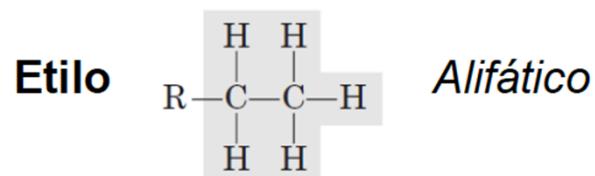
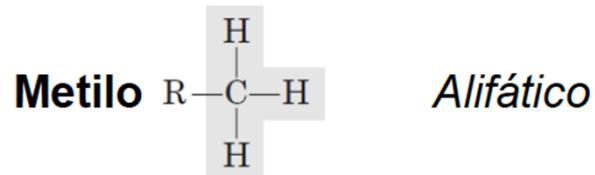


No polares

En los enlaces C-H y C-C los electrones se comparten por igual entre los átomos y **los enlaces son apolares y relativamente inertes.**

BIOELEMENTOS PRIMARIOS. GRUPOS FUNCIONALES.

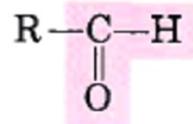
Compuestos con hidrógeno



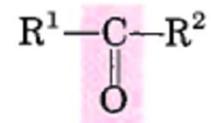
No polares

En los enlaces C-H y C-C los electrones se comparten por igual entre los átomos **y los enlaces son apolares y relativamente inertes.**

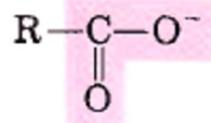
Carbonilo (Aldehído)



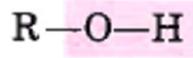
Carbonilo (Cetona)



Carboxilo (ionizado= carboxilato)

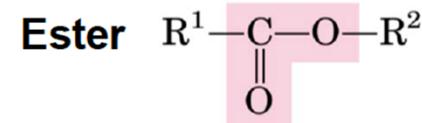
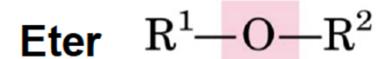


Hidroxilo (alcohol)



Polares

Compuestos con oxígeno

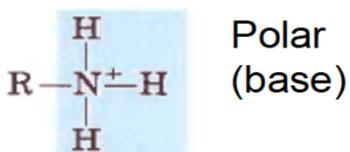


En los enlaces C-O y C-N los electrones no se comparten por igual **y los enlaces son polares y más reactivos.**

BIOELEMENTOS PRIMARIOS. GRUPOS FUNCIONALES.

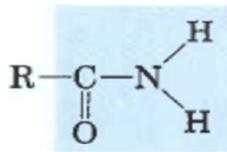
Compuestos con nitrógeno

Amino
(protonado)

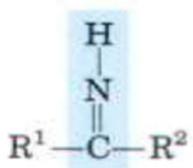


Polar
(base)

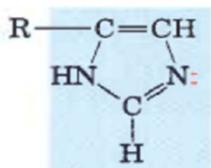
Amido



Imino



Imidazol



El grupo **amino** es una **base débil**, (un aceptor de hidrógeno) que va a adquirir carga positiva cuando acepte un protón y tiene por lo tanto cierta polaridad.

Compuestos con azufre

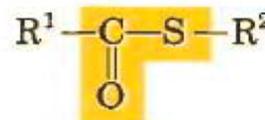
Sulfhidrilo
(tiol)



Disulfuro

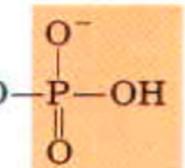


Tioéster



Compuestos con fósforo

Fosforilo



Polar
(ácido)

El **fosfato** es un **ácido** (dador de hidrógeno) y en solución va a presentar siempre carga negativa.

INTERACCIONES MOLECULARES

Entre los BIOELEMENTOS se pueden establecer diferentes tipos de interacciones.

ENLACES COVALENTES:

- Son los **más comunes** en las biomoléculas.
- **Se comparten electrones** entre los elementos que forman el enlace.
 - **Altamente estables** desde el punto de vista energético.
- Las reacciones bioquímicas suponen la rotura y formación de estos enlaces.

INTERACCIONES NO COVALENTES:

- Son fuerzas que **no implican compartir electrones**.
- Son entre 10 y 100 veces **más débiles que los enlaces covalentes** por lo que se pueden crear y romper con facilidad.
- A pesar de que individualmente son débiles, **cuando se presentan en un alto número las uniones pueden ser tanto o mas fuertes que un enlace covalente**.
- Juegan papeles cruciales en **la estabilización de proteínas y ácidos nucleicos**.

INTERACCIONES MOLECULARES

Entre los BIOELEMENTOS se pueden establecer diferentes tipos de interacciones.

ENLACES COVALENTES:

(300-800 kJ/mol) (C-C, 350 kJ/mol)

*Energía de disociación del enlace (kJ/mol):
la energía requerida para romper el enlace*

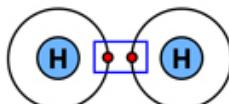
ENLACES COVALENTES

Un enlace covalente **está formado por dos electrones, cada uno perteneciente a cada átomo enlazado, que se comparten en un orbital molecular común a ambos átomos.**

Tomado de: <https://www.chemistrylearner.com/chemical-bonds/covalent-bond>

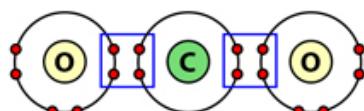
Basado en el número de Pares de electrones compartidos

Enlace Sencillo



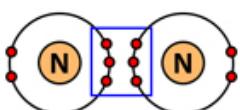
Hidrógeno H_2

Enlace Doble



Dióxido de Carbono, CO_2

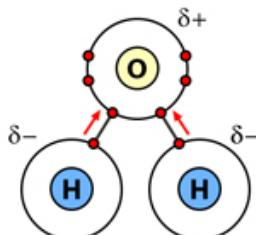
Enlace Triple



Nitrógeno N_2

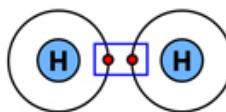
Basado en la polaridad de los átomos

Enlace Polar



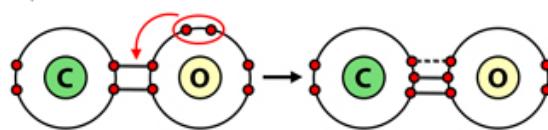
Agua H_2O

Enlace No Polar



Hidrógeno H_2

Enlace Coordinado



Mónóxido de Carbono (CO)

INTERACCIONES MOLECULARES

Otros tipos de interacción (interacciones no covalentes) son los diferentes enlaces que pueden darse entre moléculas o entre partes de una misma molécula. Estos enlaces van a dar una mayor estabilidad a las macromoléculas por la formación de agregados o de moléculas de mayor tamaño. Estas uniones pueden ser, entre otras:

INTERACCIONES MOLECULARES

Otros tipos de interacción (interacciones no covalentes) son los diferentes enlaces que pueden darse entre moléculas o entre partes de una misma molécula. Estos enlaces van a dar una mayor estabilidad a las macromoléculas por la formación de agregados o de moléculas de mayor tamaño. Estas uniones pueden ser, entre otras:

- 1. INTERACCIONES IÓNICAS**
- 2. PUENTES DE HIDRÓGENO**
- 3. INTERACCIONES HIDROFÓBICAS**
- 4. FUERZAS DE VAN DER WAALS**

INTERACCIONES MOLECULARES

Entre los BIOELEMENTOS se pueden establecer diferentes tipos de interacciones.

ENLACES COVALENTES:

(300-800 kJ/mol) (C-C, 350 kJ/mol)

*Energía de disociación del enlace (kJ/mol):
la energía requerida para romper el enlace*

INTERACCIONES NO COVALENTES:

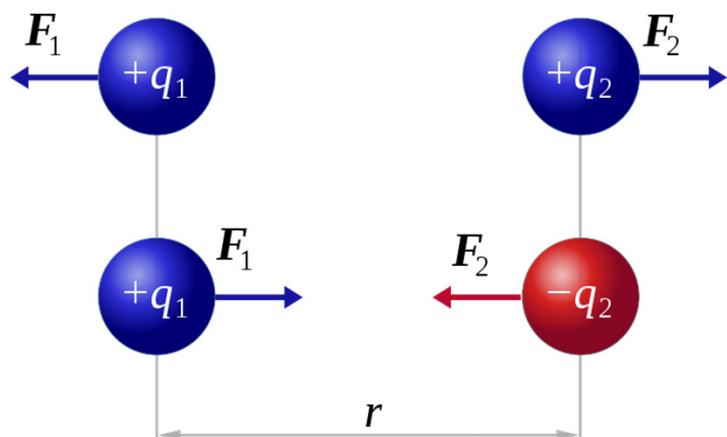
- Interacciones iónicas (400kJ/mol)
- Puentes de hidrogeno (15-30 kJ/mol)
- Van der Waals (0.4 – 4 kJ/mol)

INTERACCIONES MOLECULARES

INTERACCIONES NO COVALENTES

INTERACCIONES IÓNICAS (o electrostáticas, o puentes salinos):

Interacciones entre cationes (COO^-) y aniones NH_3^+ de una misma molécula o de moléculas próximas. Son fuerzas de carácter eléctrico. La Fuerza de la unión o repulsión entre dos cargas depende de la distancia de la separación (Ley de Coulomb).



$q1$ y $q2$ son el valor de las cargas (positivas o negativas) en culombios (C)

r es la distancia que separa a las cargas en metros (m)

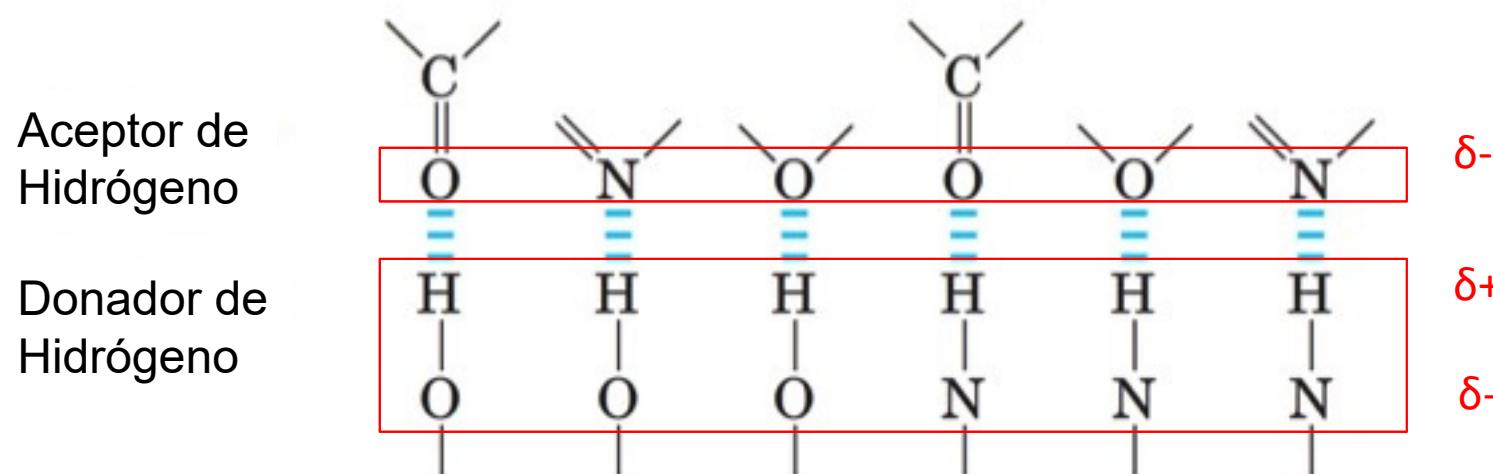
F es la fuerza con la que esas cargas se atraen o se repelen

$$|\mathbf{F}_1| = |\mathbf{F}_2| = k_e \frac{|q_1 \times q_2|}{r^2}$$

INTERACCIONES MOLECULARES

INTERACCIONES NO COVALENTES

PUENTES DE HIDRÓGENO: Son enlaces tipo electrostático débil que se forman entre un hidrógeno unido covalentemente a un átomo electronegativo (O,N) y otro átomo electronegativo (O, N)



Muy abundantes en las moléculas de agua, donde su elevado número confiere una gran cohesión al agua en estado líquido.

De gran importancia en determinados compuestos y, en particular, en las proteínas y en los ácidos nucleicos.

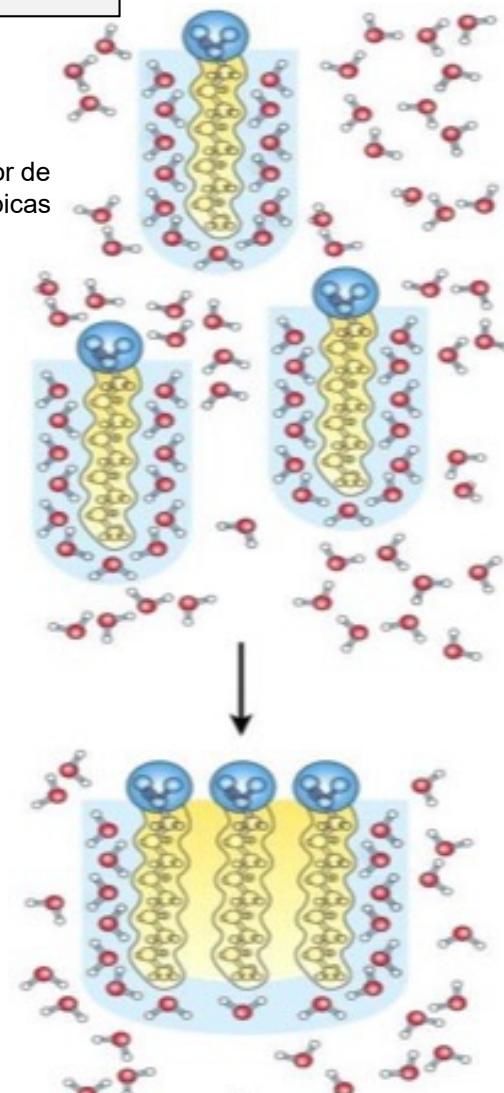
INTERACCIONES NO COVALENTES

INTERACCIONES HIDROFÓBICAS:

Fuerzas que mantienen juntas moléculas apolares o las regiones apolares de las moléculas anfipáticas (p.ej. ácidos grasos) cuando se encuentran en el seno de una solución acuosa.

De gran importancia en el mantenimiento de la organización de los componentes lipídicos de las membranas celulares y en la configuración de muchas proteínas.

Moléculas de agua ordenadas alrededor de estructuras hidrofóbicas (clatrato)



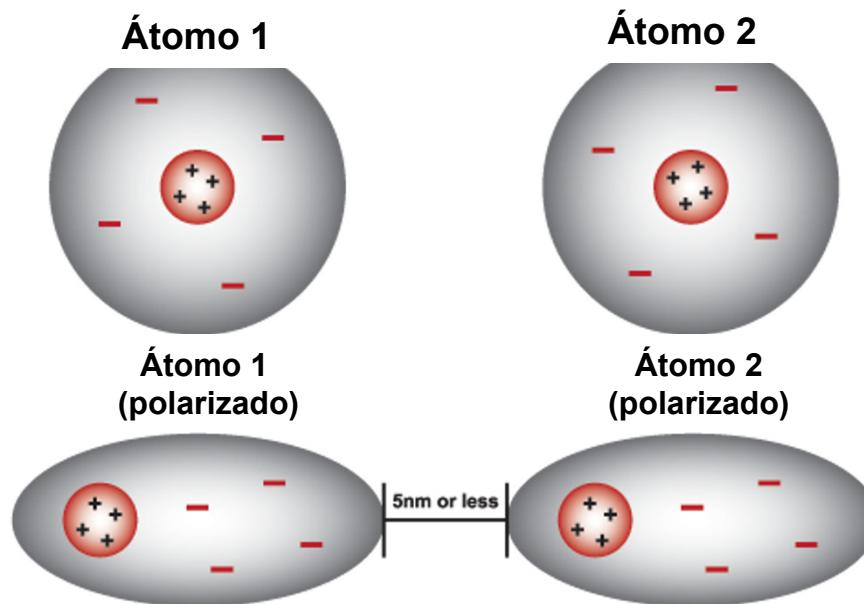
INTERACCIONES MOLECULARES

INTERACCIONES NO COVALENTES

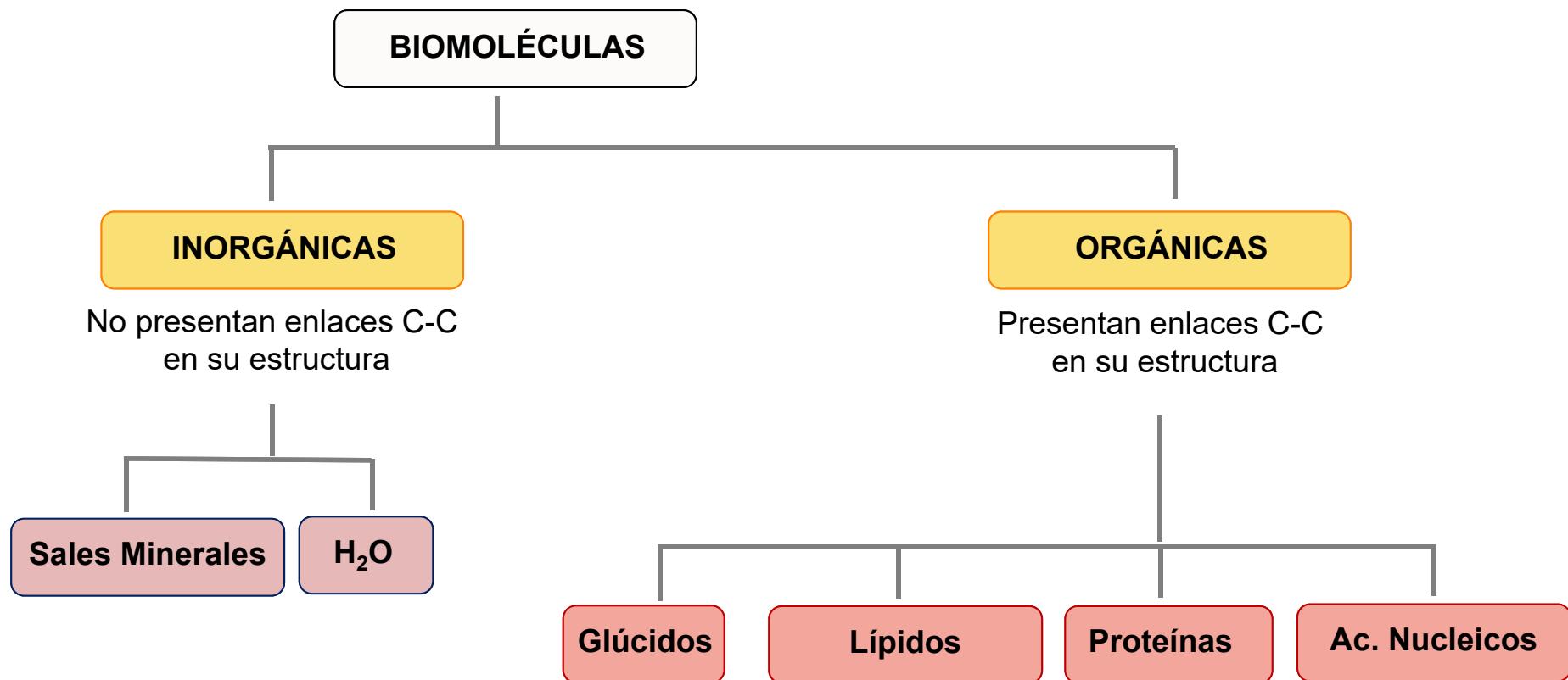
FUERZAS DE VAN DER WAALS:

Son fuerzas transitorias de **carácter eléctrico** que se producen **cuando dos átomos no cargados se encuentran en distancias muy cortas, por lo general de 2 a 4 A, $A= 10^{-10}\text{m}$**).

Las posiciones de los electrones pueden dar lugar a **dipolos transitorios** que inducen otros dipolos en los átomos cercanos. Fuerzas de Van der Waals surgen de las atracciones entre los dipolos transitorios generados por el movimiento rápido de los electrones de todos los átomos neutros.



BIOMOLÉCULAS



EL AGUA



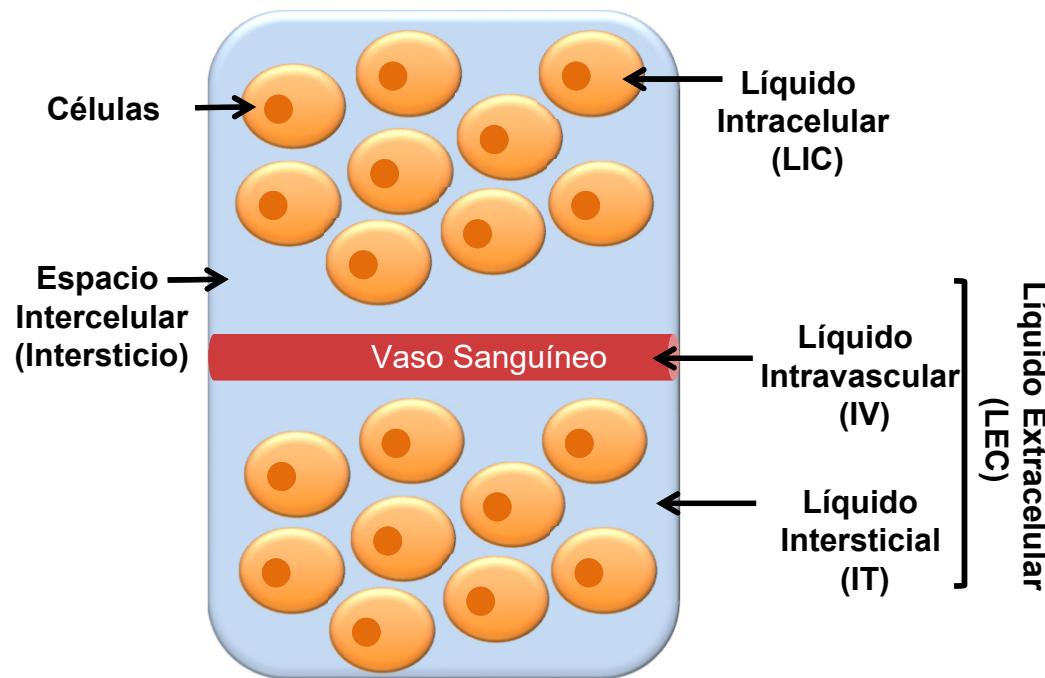
COMPARTIMENTOS LÍQUIDOS DEL ORGANISMO

El agua constituye el 60-70% del peso total de nuestro organismo

EN UN ADULTO DE 70 kg:

Agua corporal total 40 litros

- 25 litros de líquido intracelular
- 15 litros de líquido extracelular
- 10 litros de líquido intersticial
- +5 litros de sangre



Nuestro cuerpo mantiene una proporción de agua en los diferentes compartimentos que es prácticamente constante

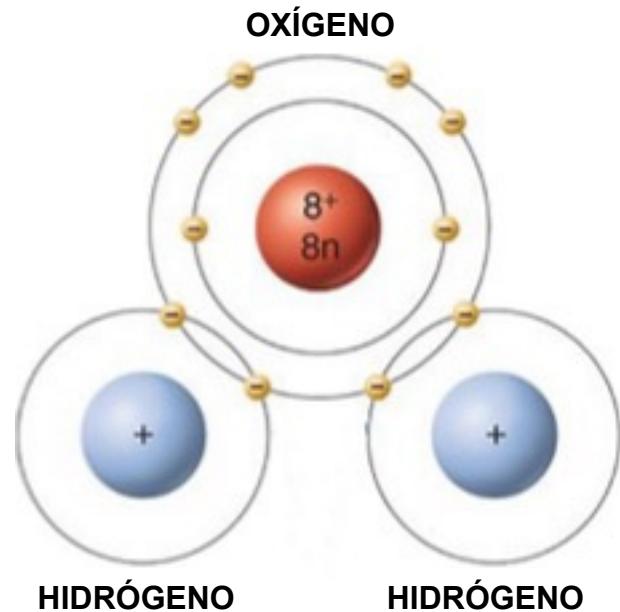
IMPORTANCIA DEL AGUA EN LOS SERES VIVOS

EL AGUA (H_2O). FUNCIONES EN LOS SERES VIVOS.

- **DISOLVENTE:** la molécula de agua, por solvatación o hidratación iónica, **facilita la disolución de sales en cationes y aniones**. Es el medio donde se realizan todas las reacciones químicas que tienen lugar en el ser vivo.
- **REACTIVO:** el agua interviene directamente en muchas reacciones químicas (ej. Hidrólisis).
- **TRANSPORTADORA:** Medio de transporte desde el exterior al interior de los organismos y dentro del propio organismo (ej. plasma sanguíneo).
- **ESTRUCTURAL:** las células animales, que no poseen una pared rígida, mantienen su forma y volumen gracias a la presión que ejerce el agua. **El agua favorece la elasticidad tisular.**
- **AMORTIGUADOR MECÁNICO:** ej. la presencia de agua en las articulaciones de vertebrados **evita el rozamiento de los huesos.**
- **TERMOREGULADORA:** funciona como **un amortiguador térmico** debido a su alto calor específico y de vaporización (**puede almacenar o liberar una gran cantidad de calor al calentarse o al enfriarse respectivamente**).

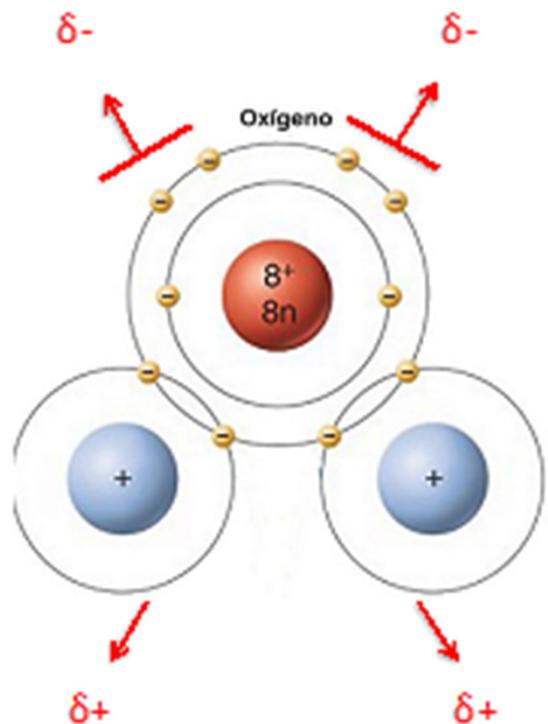
EL AGUA (H_2O). ESTRUCTURA Y PROPIEDADES

LAS FUNCIONES DEL AGUA EN LOS SERES VIVOS SON POSIBLES GRACIAS A UNA SERIE DE PROPIEDADES FÍSICAS Y QUÍMICAS PARTICULARES DERIVADAS DE SU ESTRUCTURA.



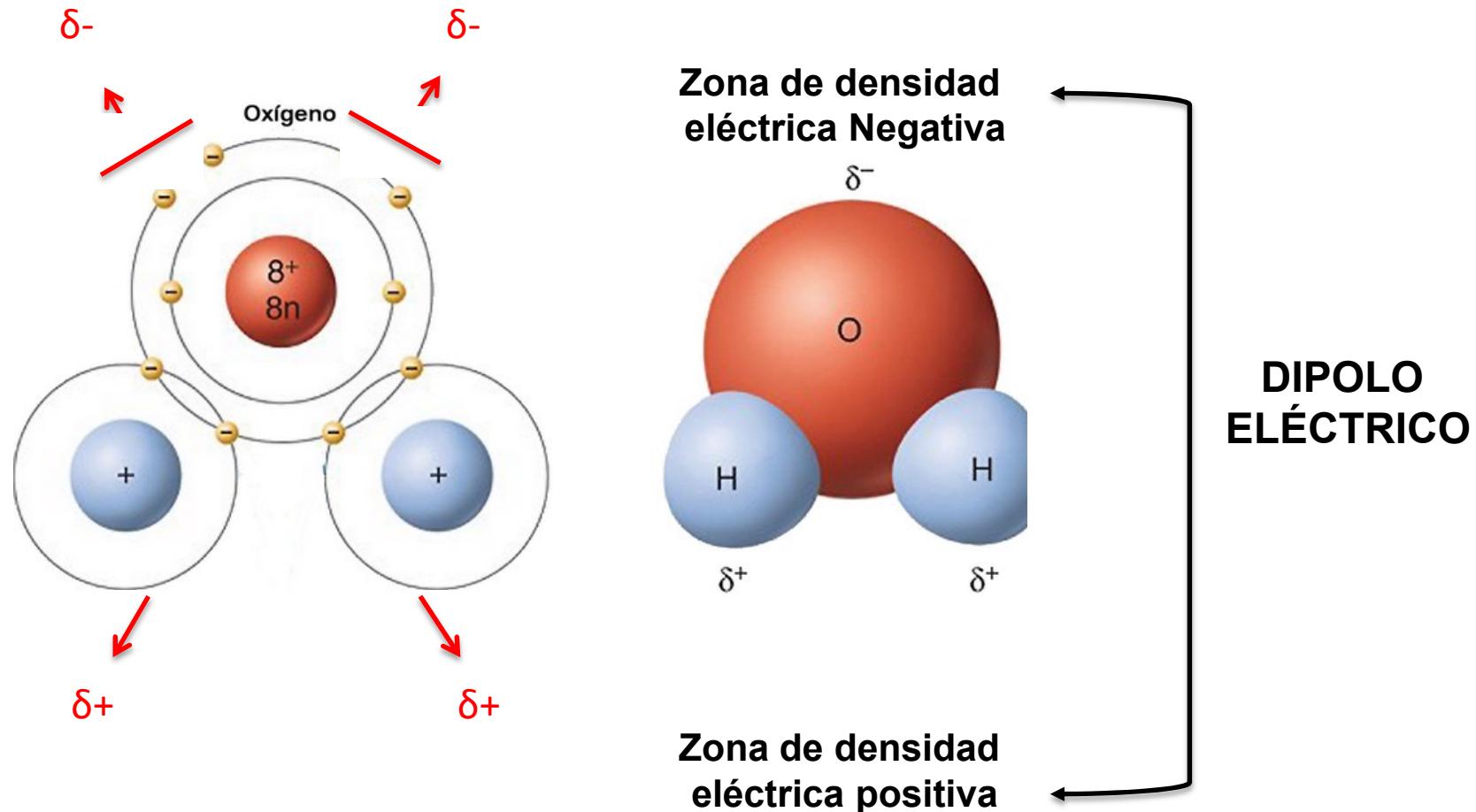
EL AGUA (H_2O). ESTRUCTURA Y PROPIEDADES

La molécula de agua es un dipolo



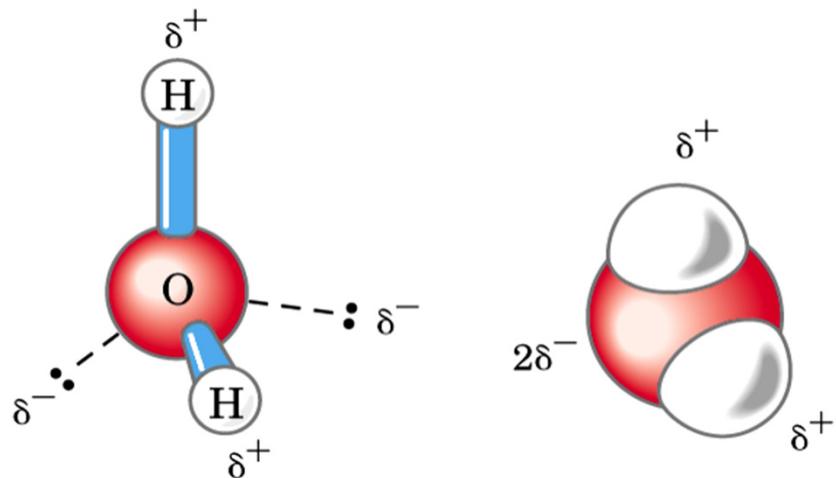
el átomo de oxígeno tiene carga parcial negativa (δ^-) y los dos átomos de H carga parcial positiva (δ^+), debido a la diferente electronegatividad entre los átomos de H y el átomo de O (muy electronegativo puesto que tan solo le faltan dos electrones para completar su última capa).

LA MOLECULA DE AGUA ES UN DIPOLO



El agua presenta cuatro cargas parciales, dos positivas debidas a los átomos de hidrógeno y dos negativas debidas al átomo de oxígeno (debidas a los dos pares de **electrones no enlazantes**).

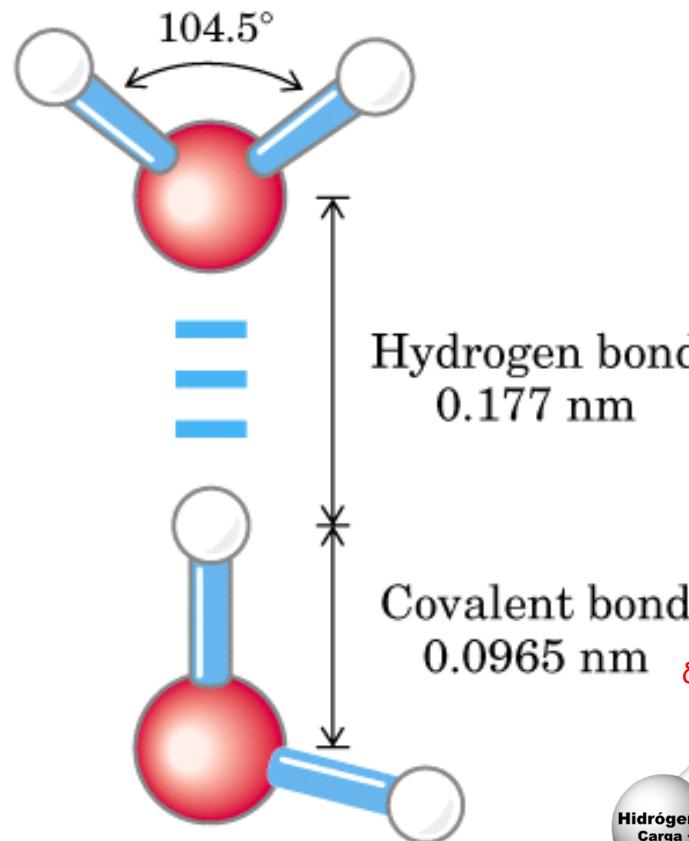
EL AGUA. ENLACES POR PUENTES DE HIDRÓGENO.



**La distribución de las cargas y la
geometría de la molécula
posibilitan la gran interacción
entre una molécula de agua y sus
vecinas.**

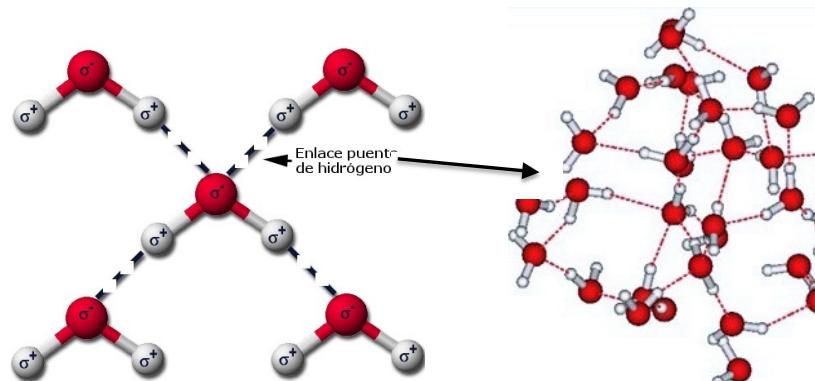
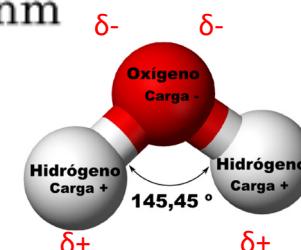
**Estas interacciones débiles son
por puentes de H.**

EL AGUA. ENLACES POR PUENTES DE HIDRÓGENO.



Los enlaces de hidrógeno son más largos y más débiles que los enlaces covalentes.

Los puentes de hidrógeno, por su abundancia, confieren al agua, en su conjunto, **una elevada fuerza de cohesión** debido a la formación de una estructura reticular.



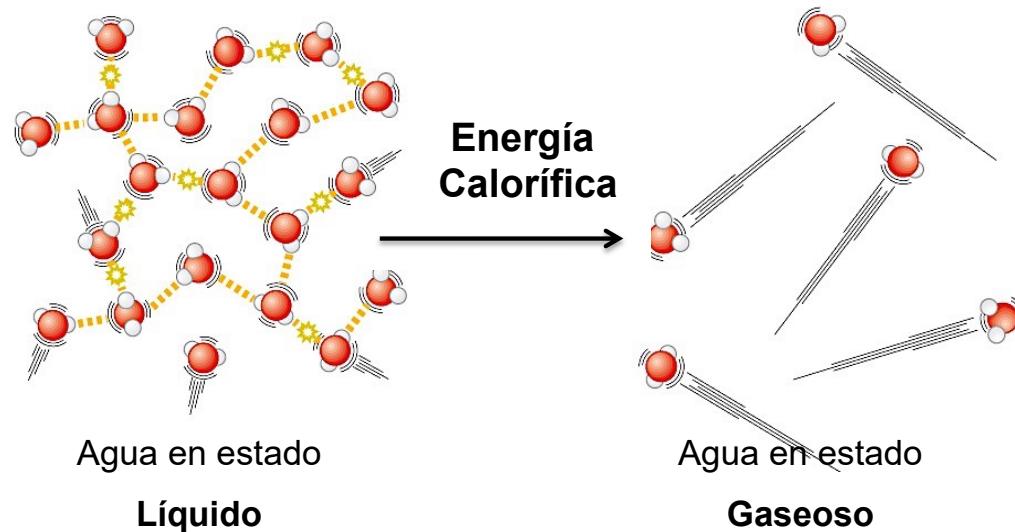
EL AGUA (H_2O). PROPIEDADES FÍSICAS.

PROPIEDADES FÍSICAS DEL AGUA

1. ELEVADO CALOR DE VAPORIZACIÓN:

El H_2O es líquida a temperatura ambiente y en un rango de temperaturas entre 0 y 100 °C.

Los cambios de estado del agua implican la rotura de un elevado número de puentes de hidrógeno y por lo tanto hay que emplear una cantidad de energía (calorífica) considerable.



EL AGUA (H_2O). PROPIEDADES FÍSICAS.

PROPIEDADES FÍSICAS DEL AGUA

1. ELEVADO CALOR DE VAPORIZACIÓN:

El H_2O es líquida a temperatura ambiente y en un rango de temperaturas entre 0 y 100 °C. Los cambios de estado del agua implican la rotura de un elevado número de puentes de hidrógeno y por lo tanto hay que emplear una cantidad de energía (calorífica) considerable.

2. ELEVADO CALOR ESPECÍFICO: DEF. *“Cantidad de energía térmica que se necesita para aumentar 1 grado la temperatura de 1 gramo de una sustancia”*.

El agua necesita adquirir mucha energía térmica para poder elevar su temperatura. Por lo tanto, puede almacenar o liberar una gran cantidad de calor al calentarse o al enfriarse. **EXCELENTE AMORTIGUADOR TÉRMICO.**

EL AGUA (H_2O). PROPIEDADES FÍSICAS.

PROPIEDADES FÍSICAS DEL AGUA

1. ELEVADO CALOR DE VAPORIZACIÓN:

El H_2O es líquida a temperatura ambiente y en un rango de temperaturas entre 0 y 100 °C. Los cambios de estado del agua implican la rotura de un elevado número de puentes de hidrógeno y por lo tanto hay que emplear una cantidad de energía (calorífica) considerable.

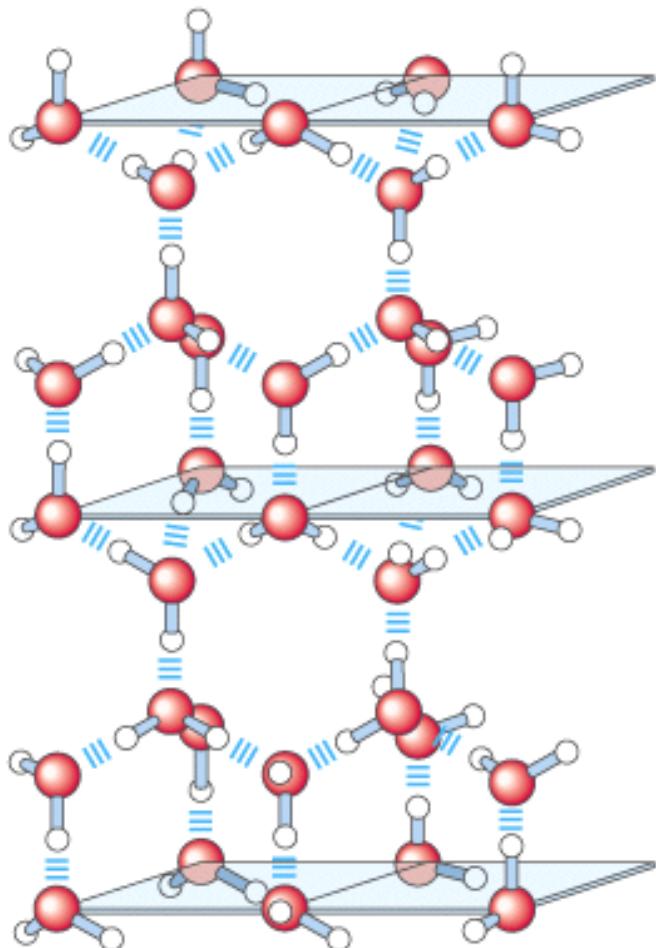
2. ELEVADO CALOR ESPECÍFICO: DEF. *“Cantidad de energía térmica que se necesita para aumentar 1 grado la temperatura de 1 gramo de una sustancia”*.

El agua necesita adquirir mucha energía térmica para poder elevar su temperatura. Por lo tanto, puede almacenar o liberar una gran cantidad de calor al calentarse o al enfriarse.
EXCELENTE AMORTIGUADOR TÉRMICO.

3. DENSIDAD ANÓMALA EN ESTADO SÓLIDO.

El agua tiene menor densidad en estado sólido debido a la rigidez de los puentes de hidrógeno a bajas temperaturas.

EL AGUA (H_2O). PROPIEDADES FÍSICAS.

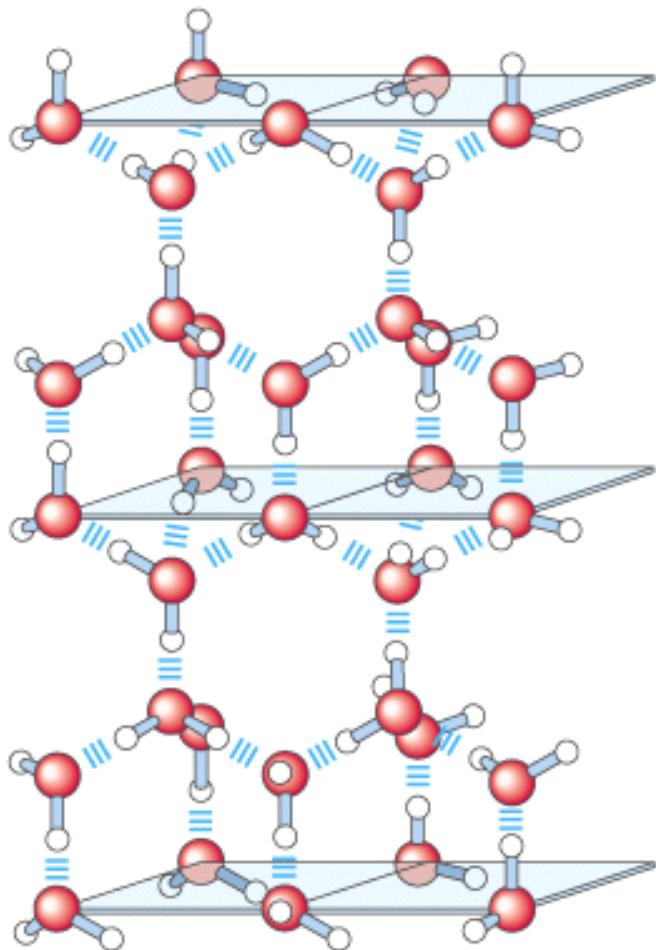


Enlaces de hidrógeno en el hielo

- Cada molécula de agua puede formar enlaces de H con hasta cuatro moléculas de agua vecinas como ocurre en el hielo, formando una estructura reticular regular.
- En el agua líquida las moléculas interaccionan con menos moléculas (~3,4) porque están en continuo movimiento.

La suma de todos los puentes de hidrógeno entre moléculas de H_2O confiere gran cohesión interna al agua líquida.

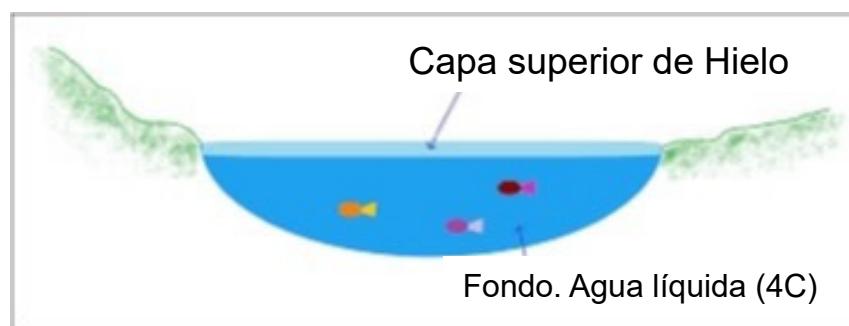
EL AGUA (H_2O). PROPIEDADES FÍSICAS.



Enlaces de hidrógeno en el hielo

El aumento del volumen de la molécula de agua al convertirse en hielo se debe a la rigidez que adquieren los enlaces por puentes de hidrógeno a bajas temperaturas.

El hecho que el hielo flote permite que haya vida marina debajo y que el hielo se descongele rápidamente por el efecto del sol, vuelva al agua y se evapore en un ciclo continuo.



EL AGUA (H_2O). PROPIEDADES FÍSICAS.

PROPIEDADES FÍSICAS DEL AGUA

1. ELEVADO CALOR DE VAPORIZACIÓN:

El H_2O es líquida a temperatura ambiente y en un rango de temperaturas entre 0 y 100 °C. Los cambios de estado del agua implican la rotura de un elevado número de puentes de hidrógeno y por lo tanto hay que emplear una cantidad de energía (calorífica) considerable.

2. ELEVADO CALOR ESPECÍFICO: *DEF. “Cantidad de energía térmica que se necesita para aumentar 1 grado la temperatura de 1 gramo de una sustancia”.*

El agua necesita adquirir mucha energía térmica para poder elevar su temperatura. Por lo tanto, puede almacenar o liberar una gran cantidad de calor al calentarse o al enfriarse.
EXCELENTE AMORTIGUADOR TÉRMICO..

3. DENSIDAD ANÓMALA EN ESTADO SÓLIDO.

El agua tiene mayor densidad en estado sólido debido a la rigidez de los puentes de hidrógeno a bajas temperaturas.

4. ELEVADA TENSIÓN SUPERFICIAL:

La tensión superficial es una propiedad de los líquidos por la cual las moléculas que se encuentran en la superficie del líquido interaccionan entre ellas con mas fuerza que aquellas que se encuentran en el seno del líquido.

EL AGUA (H_2O). PROPIEDADES FÍSICAS.

PROPIEDADES FÍSICAS DEL AGUA

1. ELEVADO CALOR DE VAPORIZACIÓN:

El H_2O es líquida a temperatura ambiente y en un rango de temperaturas entre 0 y 100 °C. Los cambios de estado del agua implican la rotura de un elevado número de puentes de hidrógeno y por lo tanto hay que emplear una cantidad de energía (calorífica) considerable.

2. ELEVADO CALOR ESPECÍFICO: *DEF. “Cantidad de energía térmica que se necesita para aumentar 1 grado la temperatura de 1 gramo de una sustancia”.*

El agua necesita adquirir mucha energía térmica para poder elevar su temperatura. Por lo tanto, puede almacenar o liberar una gran cantidad de calor al calentarse o al enfriarse.
EXCELENTE AMORTIGUADOR TÉRMICO..

3. DENSIDAD ANÓMALA EN ESTADO SÓLIDO.

El agua tiene mayor densidad en estado sólido debido a la rigidez de los puentes de hidrógeno a bajas temperaturas.

4. ELEVADA TENSIÓN SUPERFICIAL:

Propiedad de los líquidos por la cual las moléculas que se encuentran en la superficie del líquido interaccionan entre ellas con mas fuerza que aquellas que se encuentran en el seno del líquido.

5. ELEVADA FUERZA DE ADHESIÓN:

La adherencia es la propiedad que tienen ciertas moléculas de diferente naturaleza para adherirse entre sí, ej., el agua contenida en un tubo⁵²

EL AGUA (H_2O). PROPIEDADES FÍSICAS.

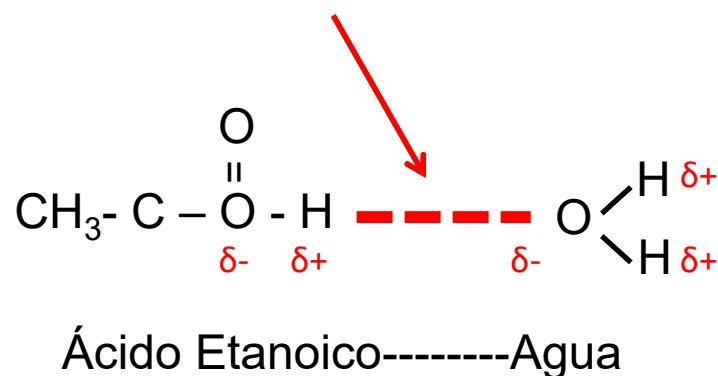
Estas propiedades se deben al carácter de dipolo de la molécula de agua y a la capacidad de formación de puentes de hidrógeno

EL AGUA (H_2O). PROPIEDADES QUÍMICAS. CAPACIDAD DISOLVENTE.

PROPIEDADES QUÍMICAS DEL AGUA.

1. GRAN CAPACIDAD DISOLVENTE: El agua puede definirse como el "disolvente de la vida". El agua puede disolver una amplia gama de moléculas orgánicas o inorgánicas de características polares.

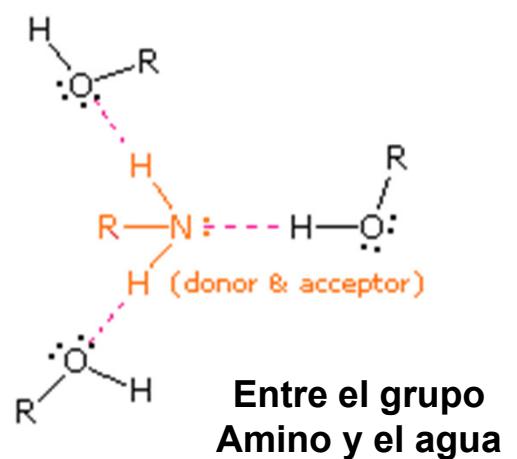
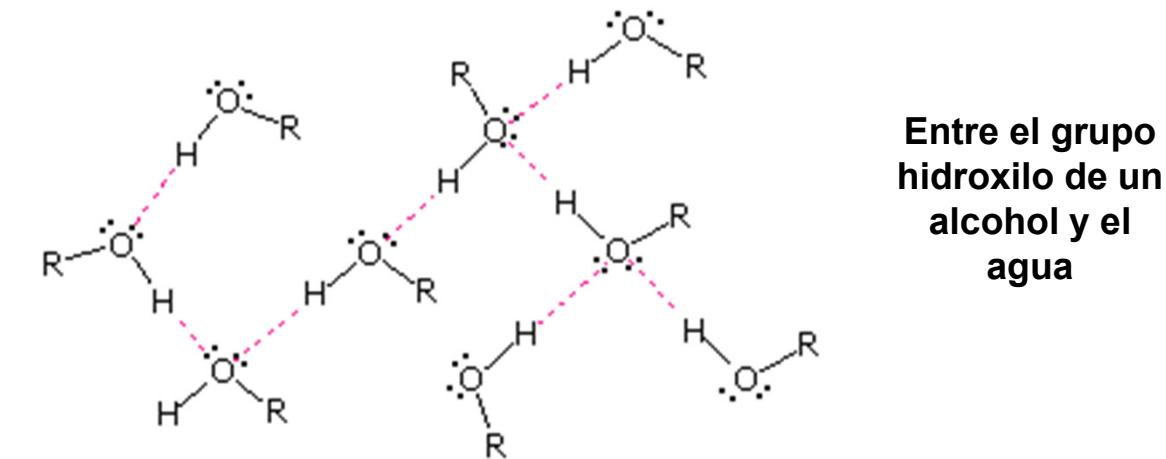
Las moléculas orgánicas y las sales inorgánicas se disuelven fácilmente en agua debido a la formación de enlaces por puentes de hidrógeno.



Los enlaces de H no son exclusivos del agua, se forman fácilmente entre un átomo electronegativo (el aceptor de hidrógeno, normalmente oxígeno o nitrógeno) y un átomo de hidrógeno unido covalentemente a otro átomo electronegativo (el dador de hidrógeno).

EL AGUA (H_2O). PROPIEDADES QUÍMICAS. DISOLVENTE.

La solubilidad de las moléculas orgánicas en agua **dependerá por lo tanto de los grupos funcionales que contengan** para formar puentes de hidrógeno.



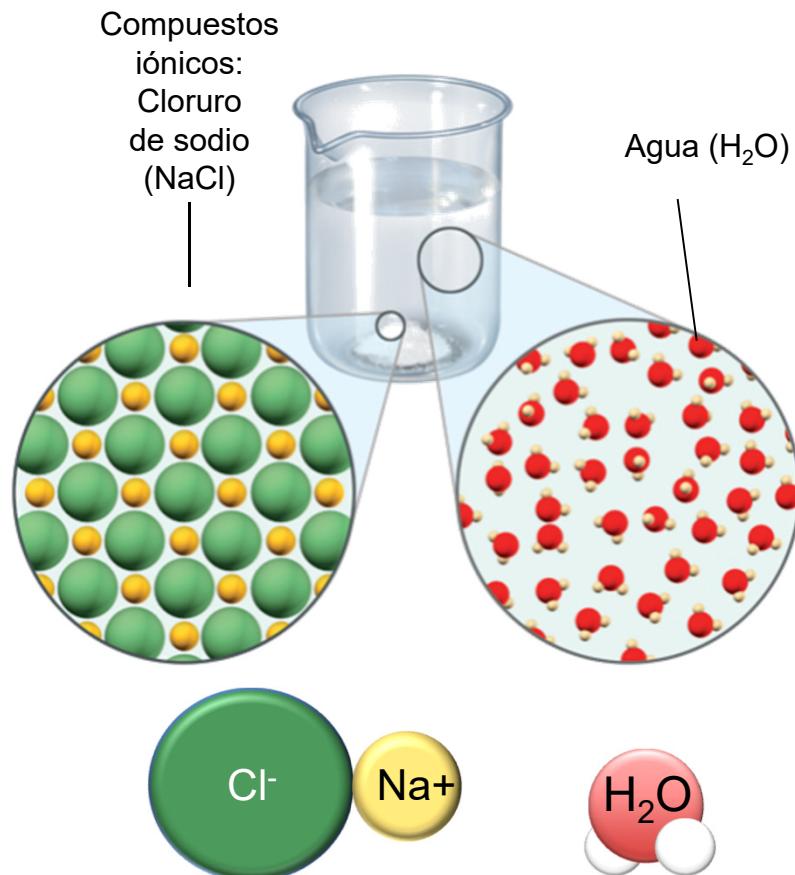
EL AGUA (H_2O). PROPIEDADES QUÍMICAS.

PROPIEDADES QUÍMICAS DEL AGUA.

Figure: Flor Pérez Campo

1. **GRAN CAPACIDAD DISOLVENTE:** El agua puede definirse como el "solvente de la vida". El agua puede solvatar una amplia gama de moléculas orgánicas o inorgánicas de características polares.

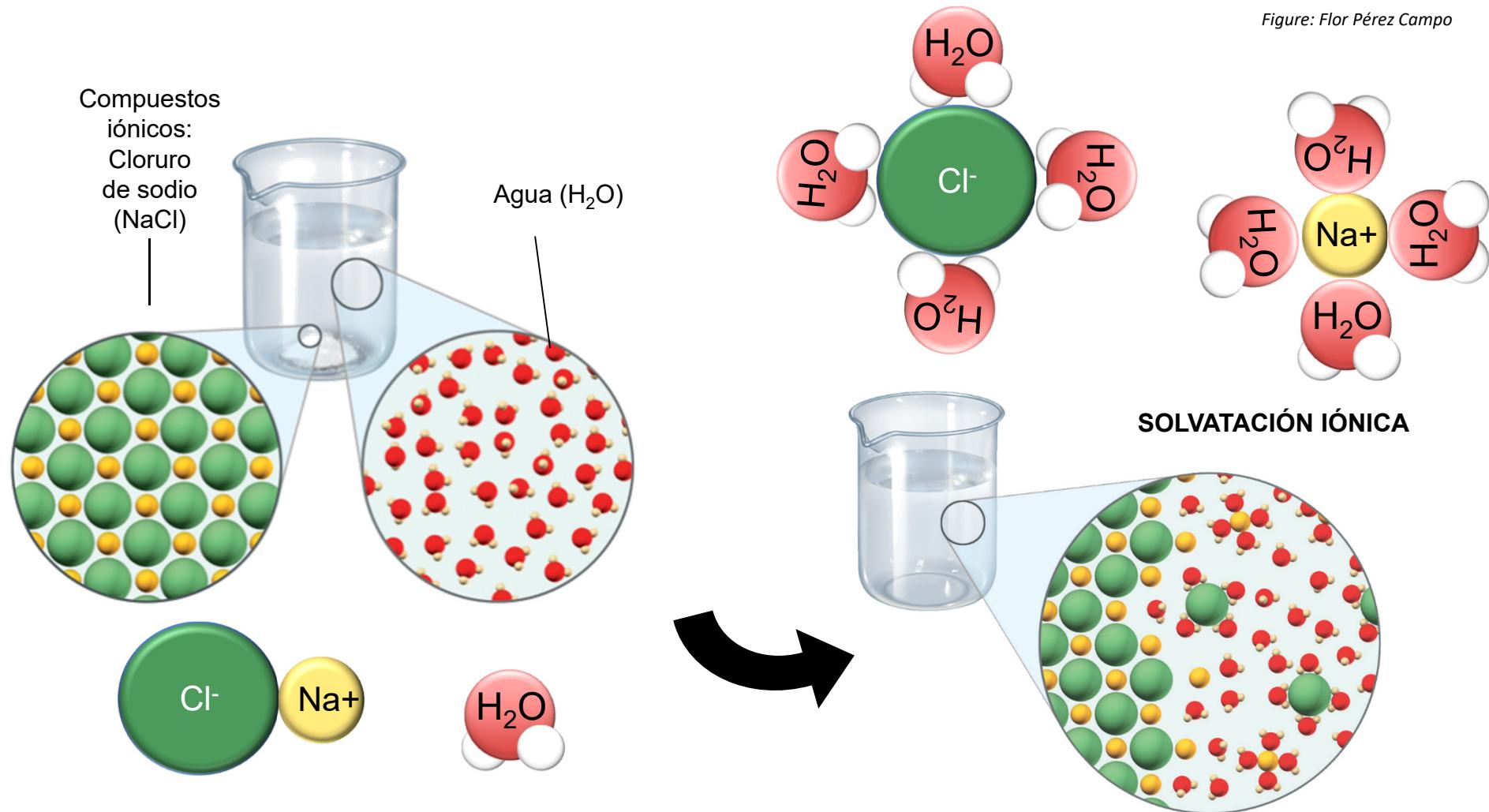
Solvatación de sustancias cristalinas



El agua disuelve las sales mediante la hidratación y estabilización de los iones que las forman

EL AGUA (H_2O). PROPIEDADES QUÍMICAS.

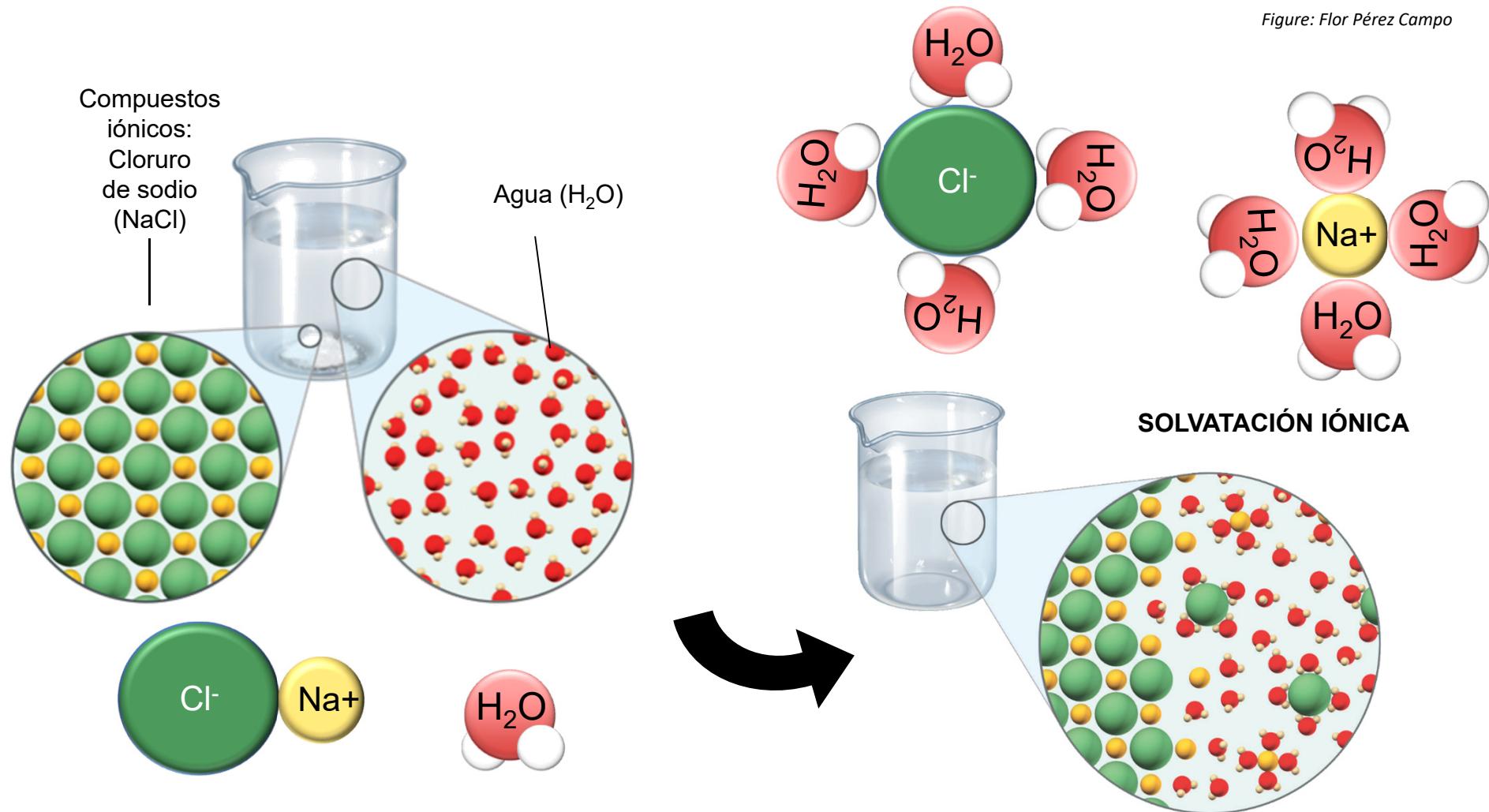
Figure: Flor Pérez Campo



Las SALES INORGÁNICAS se disuelven en el agua debido a que **las fuerzas electrostáticas existentes en el cristal pueden ser superadas por la atracción de las cargas hacia el dipolo del agua.**

EL AGUA (H_2O). PROPIEDADES QUÍMICAS.

Figure: Flor Pérez Campo



El agua disuelve sales como el NaCl mediante la hidratación y estabilización de los iones Na^+ y Cl^- . La red cristalina del NaCl se destruye a medida que las moléculas de agua se agrupan alrededor de los iones Cl^- y Na^+ .

EL AGUA (H_2O). PROPIEDADES QUÍMICAS.

El disolvente de todas las moléculas de la célula.

El disolvente de todas las moléculas de la sangre y líquido intercelular de los tejidos.

Compuestos iónicos: son muy solubles.

Compuestos polares no cargados (ej. azúcares): son solubles, debido a los puentes de H en los que participan otros átomos electronegativos como O o N.

Compuestos lipídicos apolares: se asocian entre sí evitando el agua.

Moléculas anfipáticas: forman micelas o bicapas

Gases apolares (O_2 y CO_2) se disuelven mal en agua. Los gases polares NH_3 , NO y H_2S son más solubles en agua.

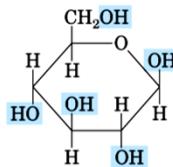
BIOMOLÉCULAS POLARES, APOLARES Y ANFIPÁTICAS

- Los compuestos polares que se disuelven fácilmente en el agua son **hidrofílicos**.
- Los compuestos apolares como algunos lípidos y ceras son **hidrofóbicos**.
- Los compuestos **anfipáticos** contienen regiones que son polares (o cargadas) y regiones que son apolares.

Ejemplos de biomoléculas polares, apolares y anfipáticas (formas iónicas a pH 7)

Polar

Glucosa



Grupos
polares
apolares

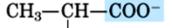
Glicina



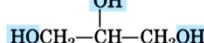
Aspartato



Lactato

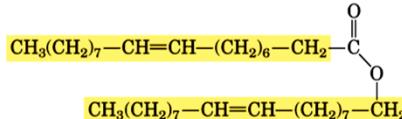


Glicerol



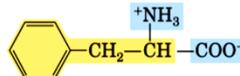
Apolar

Cera típica

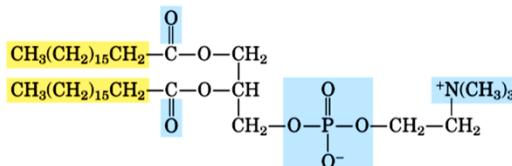


Anfipática

Fenilalanina



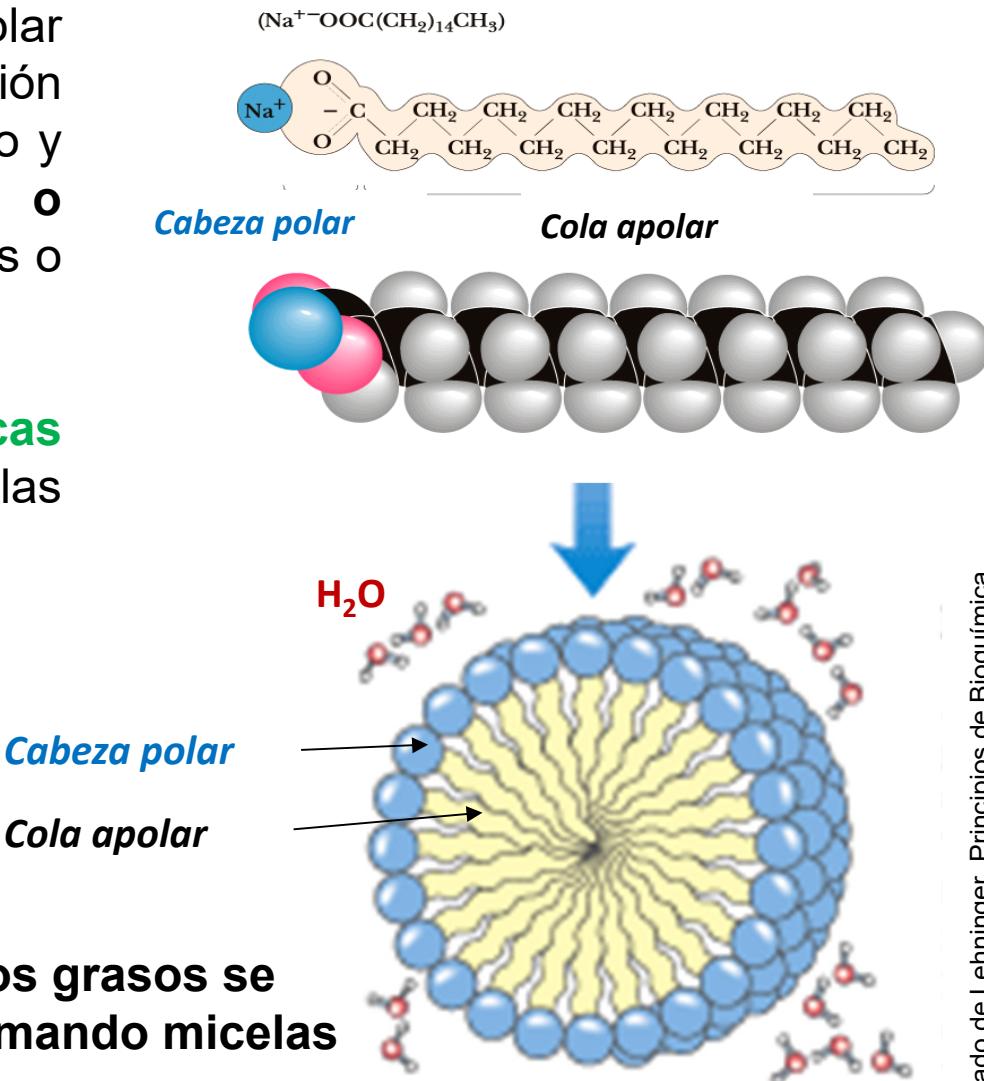
Fosfatidilcolina



FORMACIÓN DE MICELAS POR MOLÉCULAS ANFIPÁTICAS EN SOLUCIÓN ACUOSA

- Cuando se mezcla un compuesto **anfipático** con el agua, la parte polar interacciona con el agua, pero la región hidrofóbica tiende a evitar el contacto y **se agrupan formando micelas o bicapas** que pueden contener cientos o miles de moléculas.
- Muchas biomoléculas son **anfipáticas** (proteínas, esteroles, fosfolípidos de las membranas).

Un ácido graso,
molécula anfipática



Tomado de Lehninger. Principios de Bioquímica.

EL AGUA (H_2O). PROPIEDADES QUÍMICAS.

PROPIEDADES QUÍMICAS DEL AGUA.

1. **GRAN CAPACIDAD DISOLVENTE:** El agua puede definirse como el "solvente de la vida". El agua puede solvatar una amplia gama de moléculas orgánicas o inorgánicas de carácterísticas polares gracias a la formación de puentes de hidrógeno con grupos funcionales.
2. **CAPACIDAD DE AUTO-IONIZACIÓN:** El agua **NO ES UN LÍQUIDO QUÍMICAMENTE PURO**, tiene un bajo grado de ionización **CONTENIENDO UNA PEQUEÑA PROPORCIÓN DE HIDROGENIONES (H^+) E IONES HIDROXILO (OH^-).**

EL AGUA (H_2O). PROPIEDADES QUÍMICAS. CAPACIDAD DE AUTO-IONIZACIÓN.

El agua pura es un **ELECTROLITO MUY DÉBIL**

ELECTROLITO: “*Sustancia que contiene en su composición iones libres que hacen que se comporte como un conductor eléctrico*”.

El agua es una molécula neutra con una ligera tendencia a ionizarse



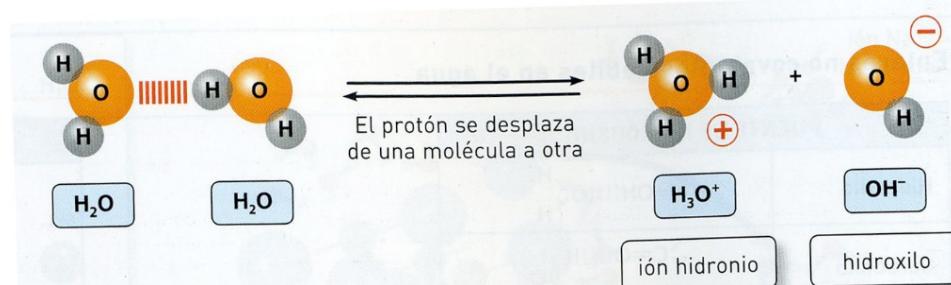
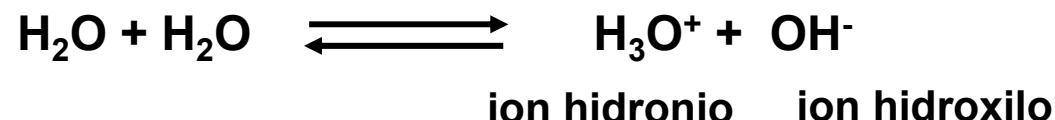
El protón H^+ (el catión disociado de una molécula de agua) nunca está libre en solución acuosa, siempre está asociado a otra molécula de agua formando el ion hidronio.

EL AGUA (H_2O). PROPIEDADES QUÍMICAS. CAPACIDAD DE AUTO-IONIZACIÓN.

El agua es una molécula neutra con una ligera tendencia a ionizarse



El protón H^+ (el catión disociado de una molécula de agua) nunca está libre en solución acuosa, siempre está asociado a otra molécula de agua formando el ion hidronio.



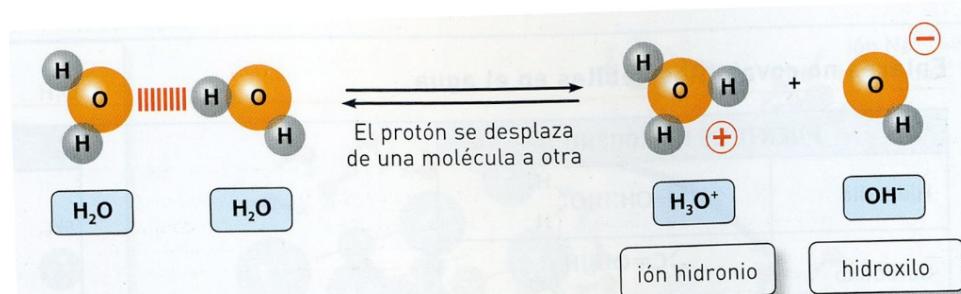
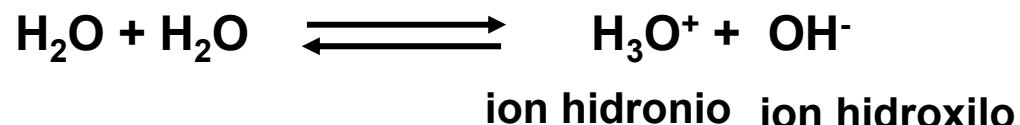
En condiciones naturales, una pequeña fracción del agua se encuentra disociada

EL AGUA (H_2O). PROPIEDADES QUÍMICAS. CAPACIDAD DE AUTO-IONIZACIÓN.

El agua es una molécula neutra con una ligera tendencia a ionizarse



El protón H^+ (el catión disociado de una molécula de agua) nunca está libre en solución acuosa, siempre está asociado a otra molécula de agua formando el ion hidronio.



Conductividad

Agua pura: $5.5 \times 10^{-6} \text{ S/m}$
Agua potable: 0.005-0.05 S/m
Agua del mar: 5 S/m

En condiciones naturales, una pequeña fracción del agua se encuentra disociada

EL AGUA (H_2O). PROPIEDADES QUÍMICAS. CAPACIDAD DE IONIZACIÓN.

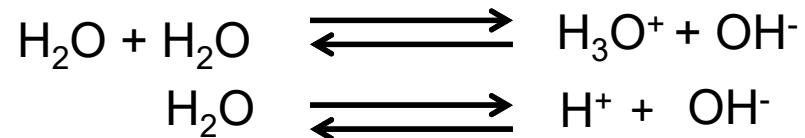
Aunque la disociación del agua es reversible y ocurre en una fracción muy pequeña (~ 2 de cada 10^9 moléculas), es muy importante en bioquímica, ya que los iones producto son muy reactivos.



Puesto que el grado de ionización del agua puede afectar a su función en la célula, tenemos que encontrar una forma de medir y expresar este grado de ionización del agua en términos cuantitativos...

EL AGUA (H_2O). PROPIEDADES QUÍMICAS. CAPACIDAD DE IONIZACIÓN.

¿CÓMO SE CALCULA EL GRADO DE DISOCIACIÓN DEL AGUA EN ESTADO PURO?



La reacción de ionización para el agua se rige por una constante de equilibrio (K_{eq})

$$K_{eq} = \frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]} =$$

EL AGUA (H_2O). PROPIEDADES QUÍMICAS. CAPACIDAD DE IONIZACIÓN.

¿CÓMO SE CALCULA EL GRADO DE DISOCIACIÓN DEL AGUA EN ESTADO PURO?



La reacción de ionización para el agua se rige por una constante de equilibrio (K_{eq})

$$K_{eq} = \frac{[H^+] [OH^-]}{[H_2O]} = 1,8 \times 10^{-16} \text{ M} : \text{Valor de la } K_{eq} \text{ a 25 grados centígrados}$$

La constante de equilibrio del agua tiene un valor conocido, establecido mediante la medida de su conductividad eléctrica a 25°C ($1,8 \times 10^{-16} \text{ M}$).

EL AGUA (H_2O). PROPIEDADES QUÍMICAS. CAPACIDAD DE IONIZACIÓN.

¿CÓMO SE CALCULA EL GRADO DE DISOCIACIÓN DEL AGUA EN ESTADO PURO?



La reacción de ionización para el agua se rige por una constante de equilibrio (K_{eq})

$$K_{eq} = \frac{[H^+] [OH^-]}{[H_2O]} = 1,8 \times 10^{-16} M \quad : \text{Valor de la } K_{eq} \text{ a 25 grados centígrados}$$

$$[H_2O] \times 1,8 \times 10^{-16} M = [H^+] [OH^-]$$

$$55,5M \times 1,8 \times 10^{-16} M = [H^+] [OH^-]$$

La constante de equilibrio del agua tiene un valor conocido, establecido mediante la medida de su conductividad eléctrica a 25°C ($1,8 \times 10^{-16} M$).

En H_2O pura a 25°C, la concentración del agua, $[H_2O]$ es de **55,5M**:

(gramos de agua en 1 litro (1000 g/l) dividido por su peso molecular en gramos , 18.015 g/mol)

EL AGUA (H_2O). PROPIEDADES QUÍMICAS. CAPACIDAD DE IONIZACIÓN.

¿CÓMO SE CALCULA EL GRADO DE DISOCIACIÓN DEL AGUA EN ESTADO PURO?



La reacción de ionización para el agua se rige por una constante de equilibrio (K_{eq})

$$K_{eq} = \frac{[H^+] [OH^-]}{[H_2O]} = 1,8 \times 10^{-16} \text{ M} : \text{Valor de la } K_{eq} \text{ a 25 grados centígrados}$$

La constante de equilibrio del agua tiene un valor conocido, establecido mediante la medida de su conductividad eléctrica a 25°C ($1,8 \times 10^{-16} \text{ M}$).

$$[H_2O] \times 1,8 \times 10^{-16} = [H^+] [OH^-]$$

$$55,5 \text{ M} \times 1,8 \times 10^{-16} = [H^+] [OH^-]$$

En H_2O pura a 25°C, la concentración del agua, $[H_2O]$ es de **55,5M**:
(gramos de agua en 1 litro (1000 g/l) dividido por su peso molecular en gramos , 18.015 g/mol)

$$55,5 \text{ M} \times 1,8 \times 10^{-16} \text{ M} = [H^+] [OH^-] = 99,9 \times 10^{-16} = \textcolor{red}{10^{-14} \text{ M}^2}$$

Producto Iónico del agua
(K_{water} _ K_w)

EL AGUA (H_2O). PROPIEDADES QUÍMICAS. CAPACIDAD DE IONIZACIÓN.

EL PRODUCTO IÓNICO DEL AGUA ES LA BASE DE LA ESCALA DE pH

$$[H^+][OH^-] = 10^{-14} M^2 = 10^{-7} M \times 10^{-7} M$$

Producto Iónico del agua
(K_w)

Por lo tanto, dado que la concentración de iones hidronio e hidroxilo **en el agua pura** debe ser equivalente.:

$$[H^+] = [OH^-] = 10^{-7} M$$

En realidad, esta fórmula debería de escribirse : $[H_3O^+] = [OH^-] = 10^{-7} M$.

El grado de disociación del agua pura en iones hidronio e hidroxilo es muy pequeño.

En el agua PURA , a 25°C, la concentración de iones hidronio e hidroxilo es de solo 0,0000001 M o $10^{-7} M$.
El agua pura es un líquido NEUTRO.

EL AGUA (H_2O). PROPIEDADES QUÍMICAS.

Los valores RELATIVOS de $[H^+] > [OH^-]$ EN EL AGUA PURA se alteran por la presencia de sustancias disueltas que donen protones (SUSTANCIAS ÁCIDAS)



Solución ácida $[H_3O^+] > [OH^-]$ o $[H^+] > [OH^-]$

P.ej. Disolución de una sustancia ácida en agua: La sustancia ácida actúa donando protones al agua (aumenta la concentración de iones hidronio)

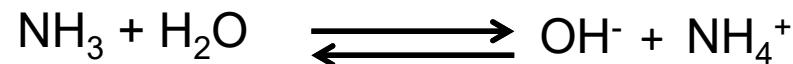
Disoluciones ácidas $[H^+] > 10^{-7}$ M. O expresado de otra forma: $[H_3O^+] > 10^{-7}$ M.

Disoluciones neutras $[H^+] = 10^{-7}$ M. O expresado de otra forma: $[H_3O^+] = 10^{-7}$ M.

EL AGUA (H_2O). PROPIEDADES QUÍMICAS.

Los valores RELATIVOS de $[H^+] > [OH^-]$ EN EL AGUA PURA se alteran por la presencia de sustancias disueltas que captan protones (SUSTANCIAS BÁSICAS)

Disolución de una base:



Solución básica (Arrhenius) $[H_3O^+] < [OH^-]$ o $[H^+] < [OH^-]$

P.ej. Disolución de una sustancia básica en agua: La sustancia básica actúa captando protones al agua (aumenta la concentración de iones hidroxilo)

Disoluciones neutras $[H^+] = 10^{-7} M$. O expresado de otra forma: $[H_3O^+] = 10^{-7} M$.

Disoluciones básicas $[H^+] < 10^{-7} M$. O expresado de otra forma: $[H_3O^+] < 10^{-7} M$.

CONCEPTO DE pH ÁCIDO, NEUTRO Y BÁSICO.

Modificación de Sørensen:

Para facilitar los cálculos a la hora de trabajar con medidas de acidez y basicidad, Sørensen introdujo una modificación que permitiese expresar esta medida en números enteros.

La concentración de iones hidronio (o protones) se expresará como el logaritmo negativo (en base10).

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7} \text{ M} = 0,0000001 \text{ M}$$

pH= -log $[\text{H}_3\text{O}^+]$ = Para el caso del agua tendremos

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

$\text{pH}= -\log [10^{-7}] = -(-7) = 7$ Este es el valor de pH del agua que es considerado un pH Neutro

pH: Potencial de Hidrógeno: La acidez de una disolución acuosa es tanto mayor cuanto mayor sea la concentración de los iones H^+ .

CONCEPTO DE pH ÁCIDO, NEUTRO Y BÁSICO.

Modificación de Sørensen:

Para facilitar los cálculos a la hora de trabajar con medidas de acidez y basicidad, Sørensen introdujo una modificación que permitiese expresar esta medida en números enteros.

La concentración de iones hidronio (o protones) se expresará como el logaritmo negativo (en base 10).

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7} \text{ M} = 0,0000001 \text{ M}$$

pH= -log $[\text{H}_3\text{O}^+]$ = Para el caso del agua tendremos

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

$\text{pH}= -\log [10^{-7}] = -(-7) = 7$ Este es el valor de pH del agua que es considerado un pH Neutro

Valores de pH por encima de 7 corresponden a soluciones básicas

Valores de pH por debajo de 7 corresponden a soluciones ácidas

Valores de pH iguales a 7 corresponden a soluciones neutras

ESCALA DE pH

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

En el agua pura a 25°C el pH es 7

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7} \text{ M}$$

Disoluciones neutras:

$$[\text{H}^+] = 1 \times 10^{-7} \text{ M}$$

$$\text{pH} = -\log [\text{H}^+] = -\log 10^{-7}$$

$$\text{pH} = 7$$

Disoluciones ácidas:

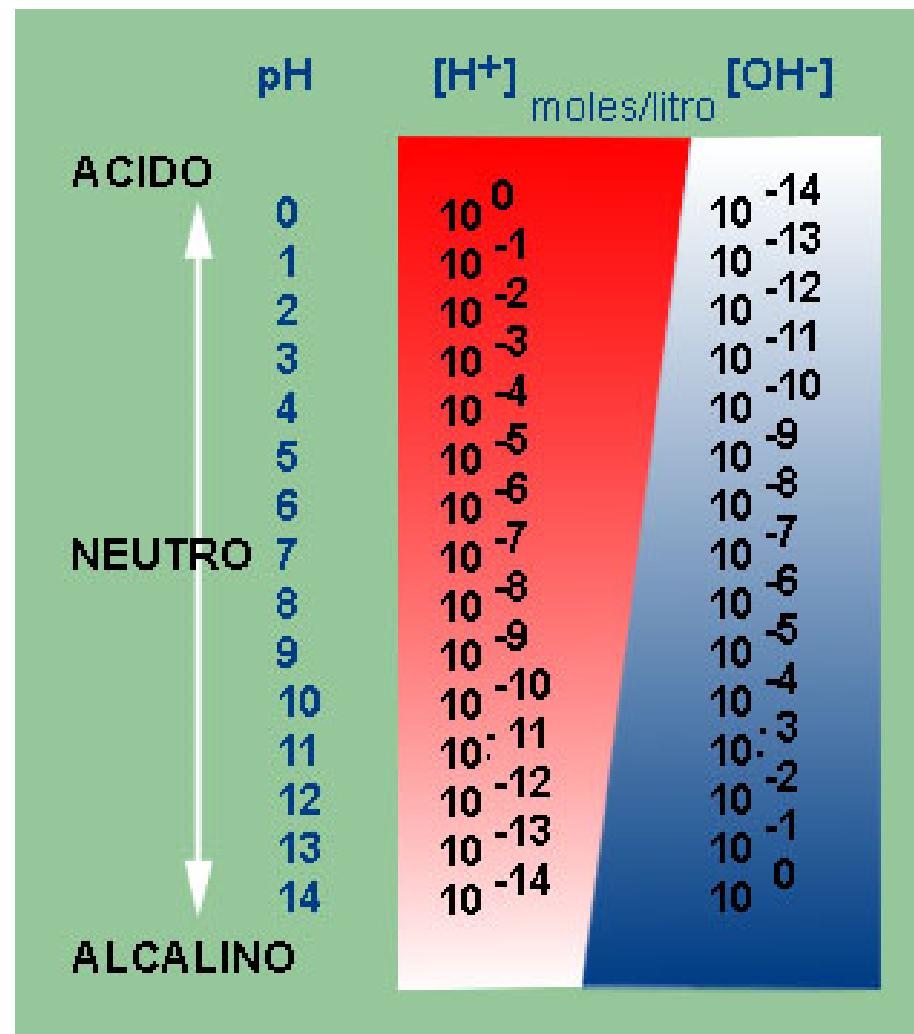
$$[\text{H}^+] > 1 \times 10^{-7} \text{ M}$$

$$\text{pH} < 7$$

Disoluciones básicas:

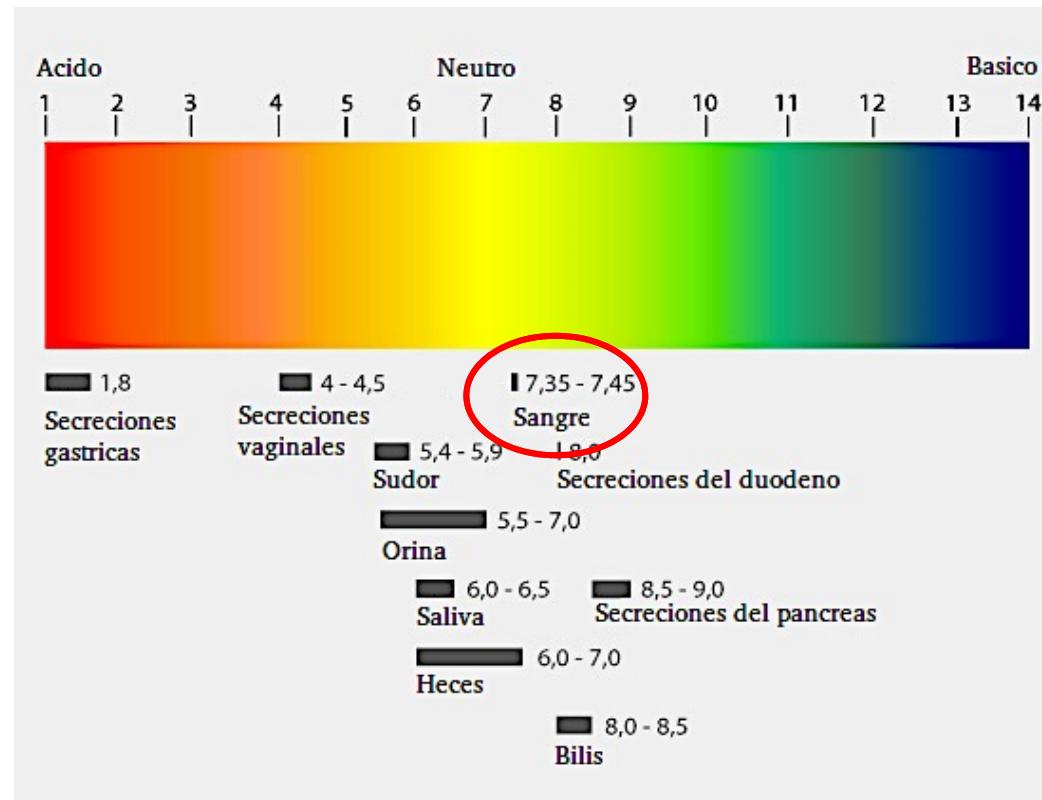
$$[\text{H}^+] < 1 \times 10^{-7} \text{ M}$$

$$\text{pH} > 7$$



VALORES DE pH DE LÍQUIDOS CORPORALES

Los fluidos corporales tienen valores de pH muy diversos. El mantenimiento de esos valores dentro de unos rangos determinados es fundamental para el correcto funcionamiento de nuestro cuerpo.



- El pH afecta a la estructura y actividad de las macromoléculas (ej. a la actividad de las enzimas).
- La medida del pH en sangre y en orina se utilizan para el diagnóstico clínico.
- Alteraciones del pH en el organismo: **acidosis** y **alcalosis**.

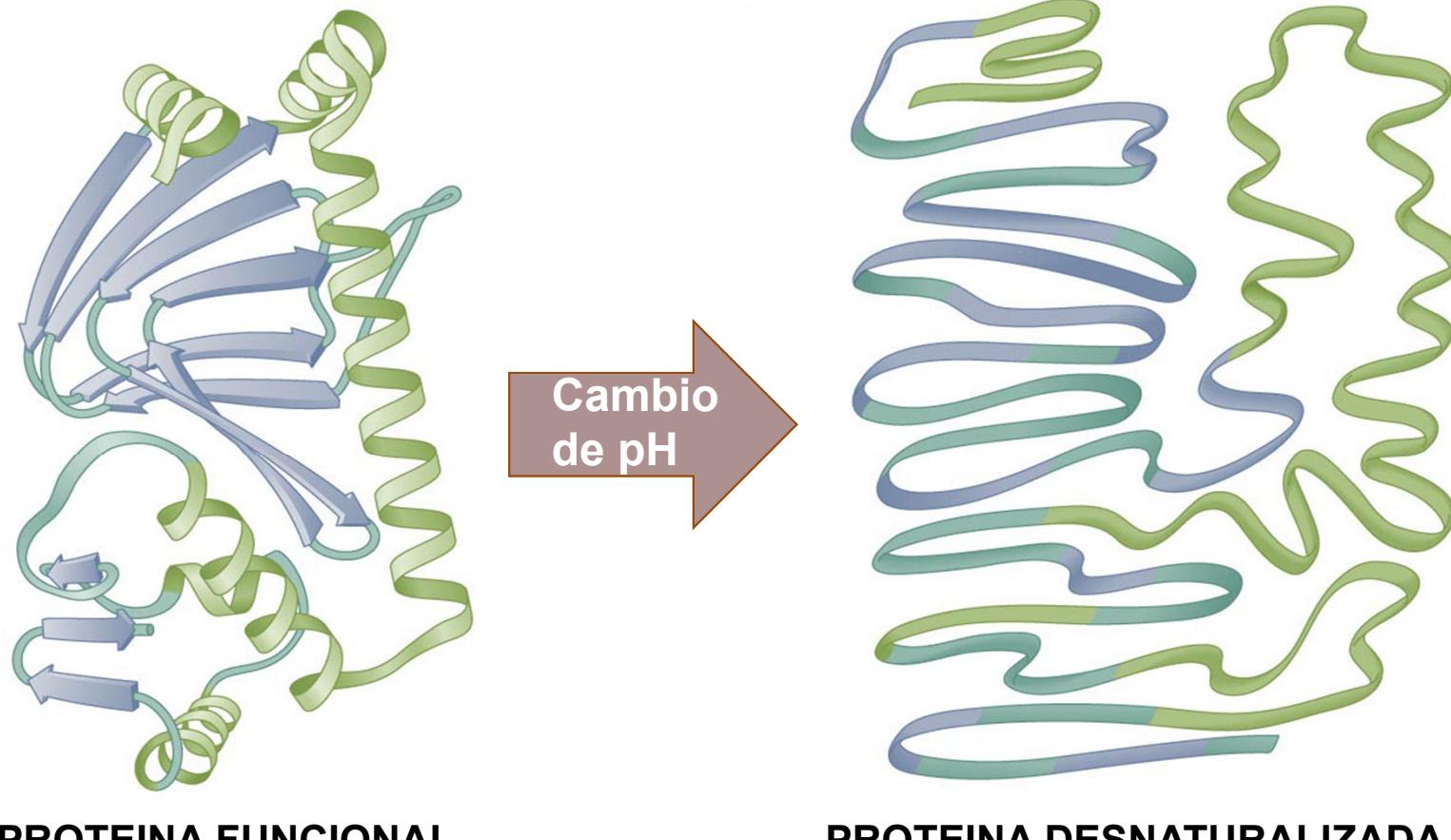
La medición del **pH** es muy frecuente e importante en bioquímica



PRÁCTICA 1

pH DE FLUÍDOS CORPORALES

Cambios importantes de pH actúan desnaturalizando las proteínas.

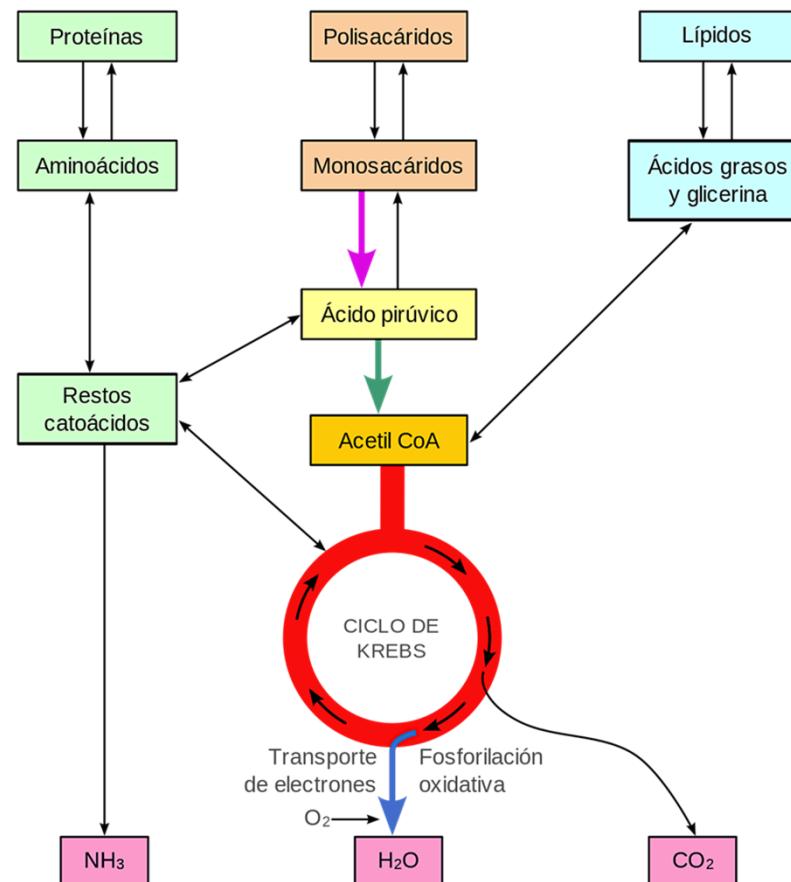


Copyright © 2006 Pearson Education, Inc., publishing as Benjamin Cummings.

pH DE FLUÍDOS CORPORALES

El pH fisiológico se va a ver modificado como consecuencia del propio metabolismo celular.

La regulación del pH de los diferentes fluidos corporales es necesaria para **nuestra supervivencia**.



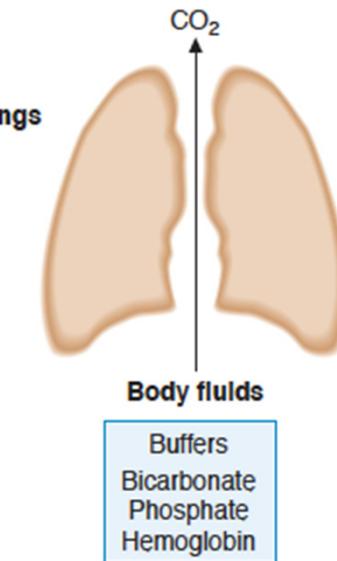
Los productos del catabolismo total o parcial de glúcidos (polisacáridos), lípidos y proteínas van **a dar lugar a compuestos, fundamentalmente de carácter ácido**, que alteran el pH de fluidos corporales (sangre).

CONCEPTO DE pH. MANTENIMIENTO DEL pH FISIOLÓGICO.

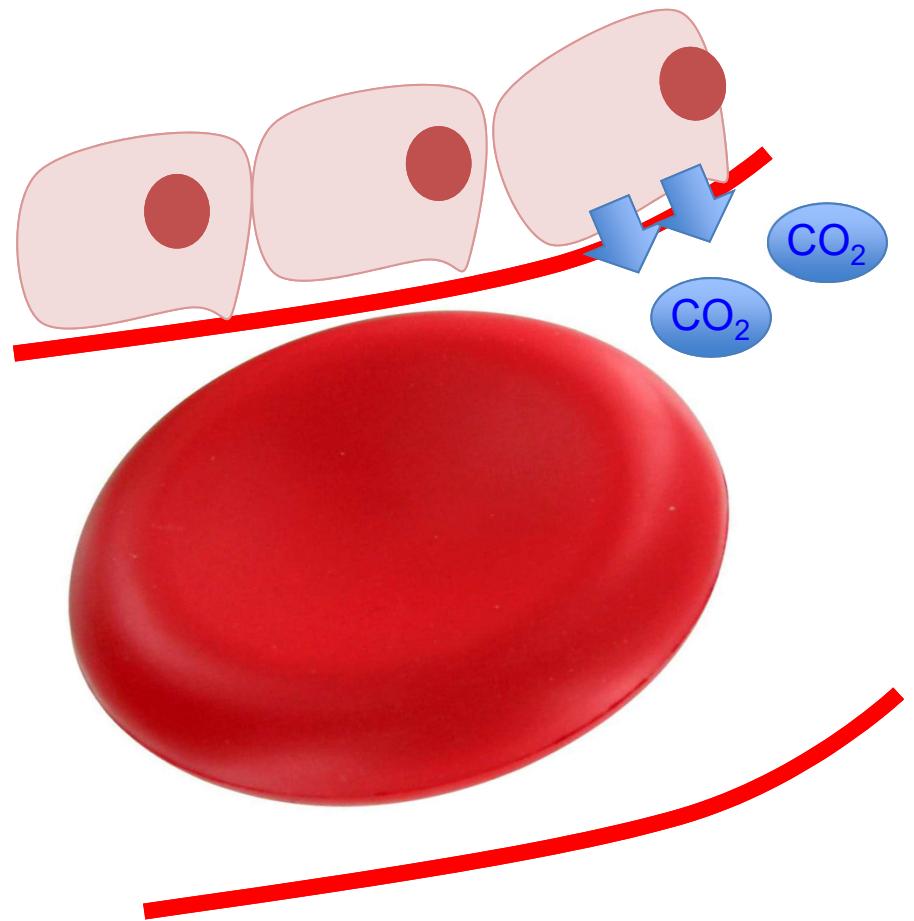
Los ácidos generados por el metabolismo celular se pueden clasificar en:
Ácidos Volátiles (CO_2) y Ácidos no Volátiles.

Ácidos Volátiles.

- CO_2 Es el producto final del catabolismo aeróbico.
- El CO_2 se elimina mayoritariamente a través de los pulmones por la respiración.
- El CO_2 disuelto en los líquidos, se comporta como un ácido débil, el ácido carbónico (H_2CO_3), que es el ácido más abundante en el LEC.



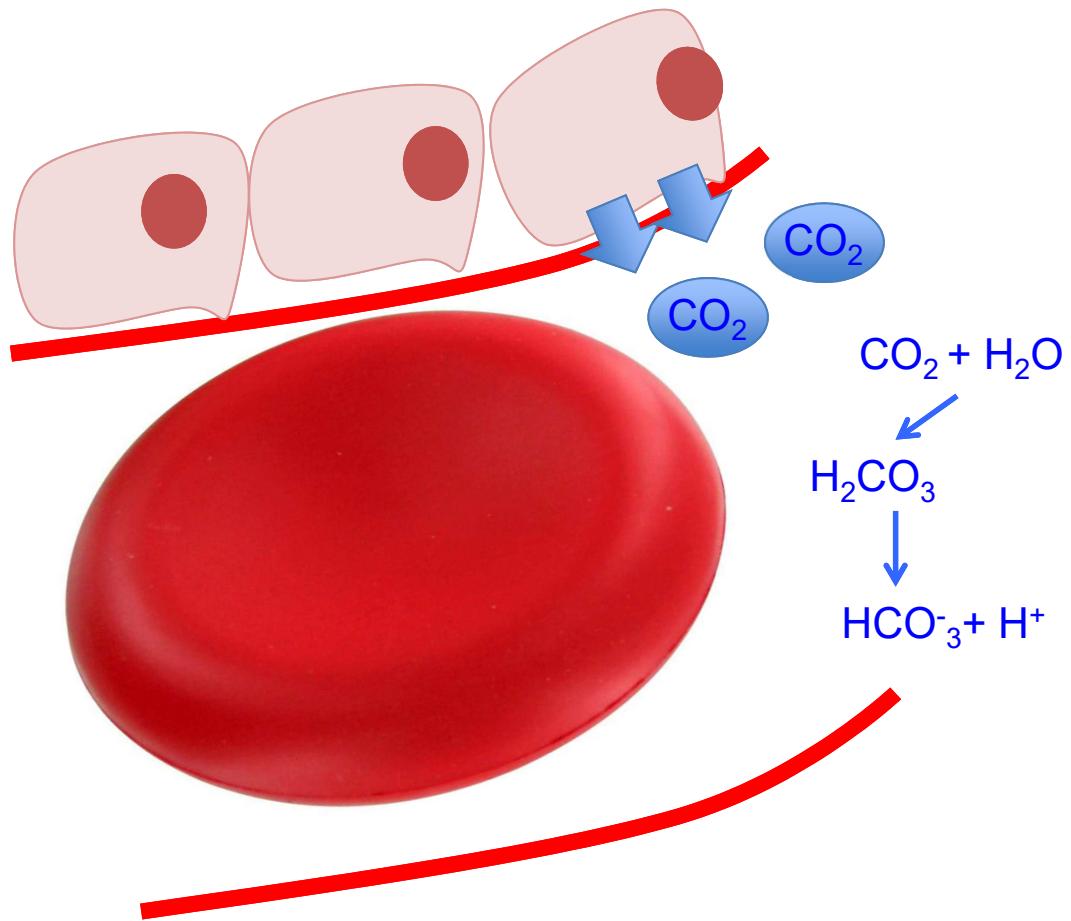
CONCEPTO DE pH. MANTENIMIENTO DEL pH FISIOLÓGICO.



El CO_2 producido por el metabolismo celular pasa a la sangre donde puede encontrarse en las formas siguientes:

En forma disuelta (2,9 ml de CO_2 /100 ml de sangre).

CONCEPTO DE pH. MANTENIMIENTO DEL pH FISIOLÓGICO.



El CO_2 producido por el metabolismo celular pasa a la sangre donde puede encontrarse en las formas siguientes:

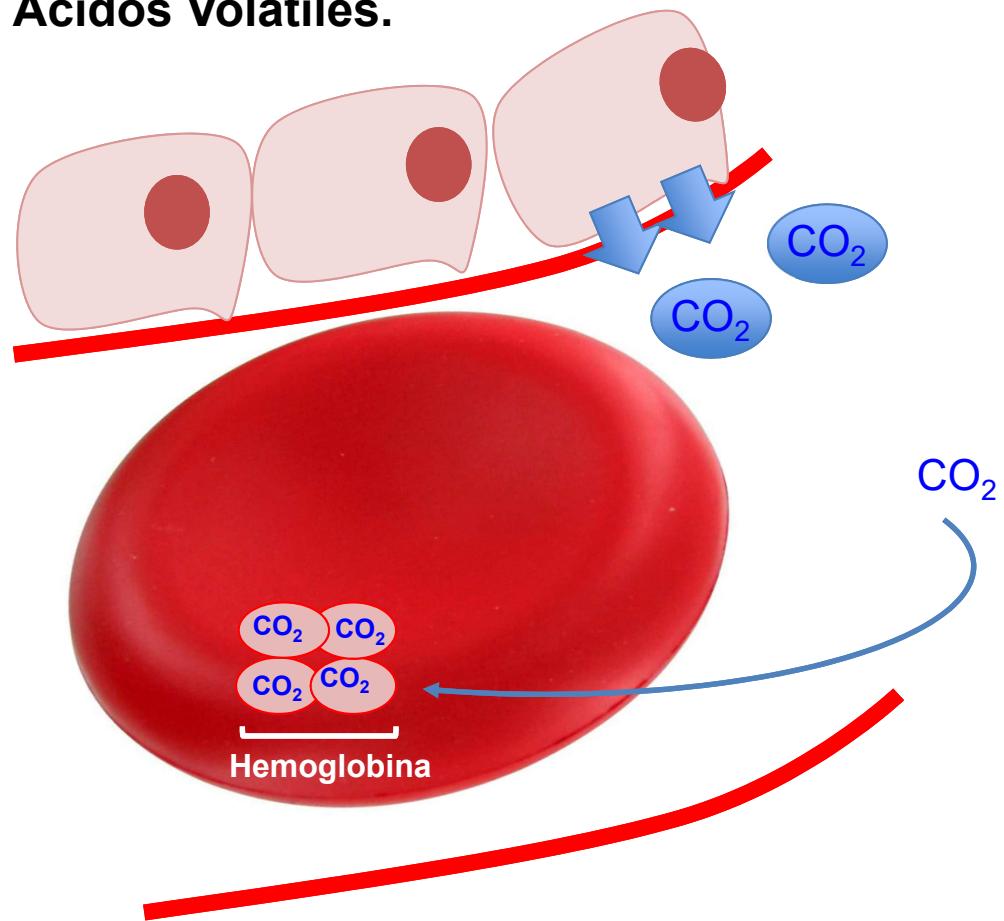
En forma disuelta (2,9 ml de CO_2 /100 ml de sangre).

Un % muy pequeño reacciona con el agua dando lugar a ácido carbónico. (una molécula de cada 349 aprox.)

SANGRE VENOSA pH 7.3
SANGRE ARTERIAL pH 7.4

CONCEPTO DE pH. MANTENIMIENTO DEL pH FISIOLÓGICO.

Ácidos Volátiles.



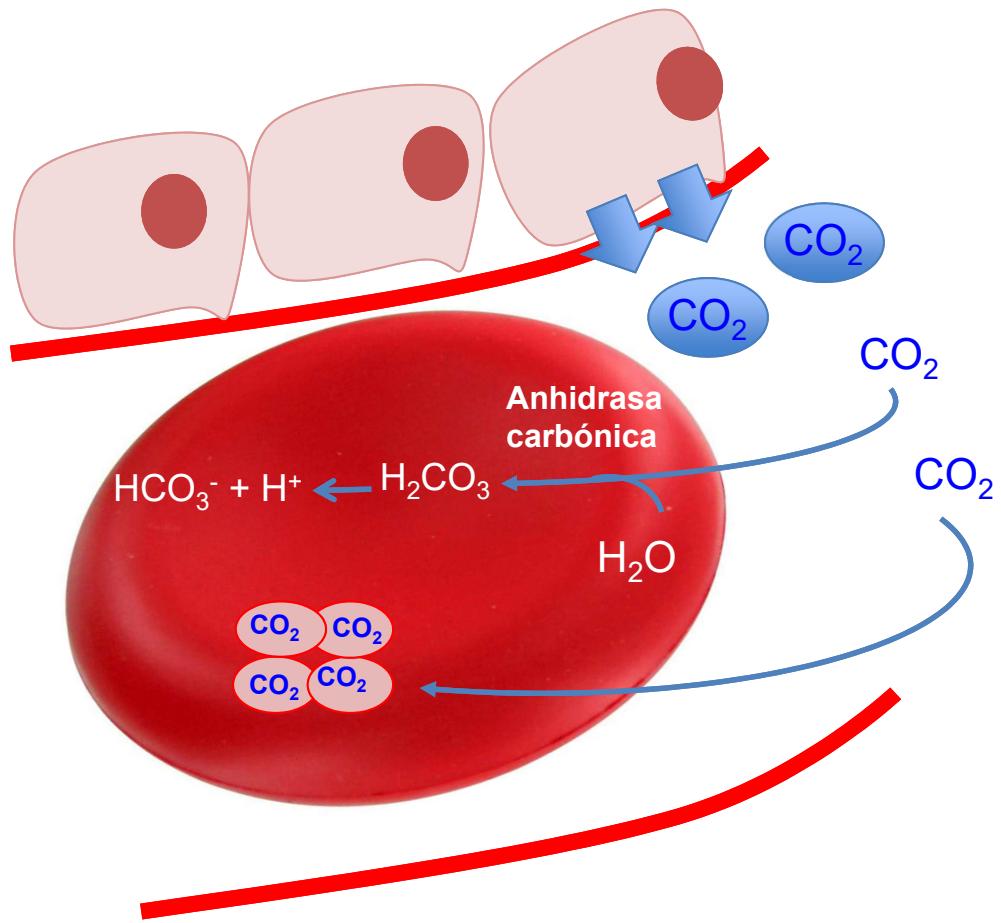
El CO_2 producido por el metabolismo celular pasa a la sangre donde puede encontrarse en las formas siguientes:

En forma disuelta (2,9 ml de CO_2 /100 ml de sangre).

Un % muy pequeño reacciona con el agua dando lugar a ácido carbónico. (una molécula de cada 349 aprox.)

Un 15-20% del CO_2 difunde al interior de los eritrocitos y se une a la hemoglobina (carbamino-hemoglobina).

CONCEPTO DE pH. MANTENIMIENTO DEL pH Fisiológico



El CO_2 producido por el metabolismo celular pasa a la sangre donde puede encontrarse en las formas siguientes:

En forma disuelta (2,9 ml de CO_2 /100 ml de sangre).

Un % muy pequeño reacciona con el agua dando lugar a ácido carbónico. (una molécula de cada 349 aprox.)

Un 15-20% del CO_2 es transportado combinado con los radicales amino de la hemoglobina (carbamino-hemoglobina).

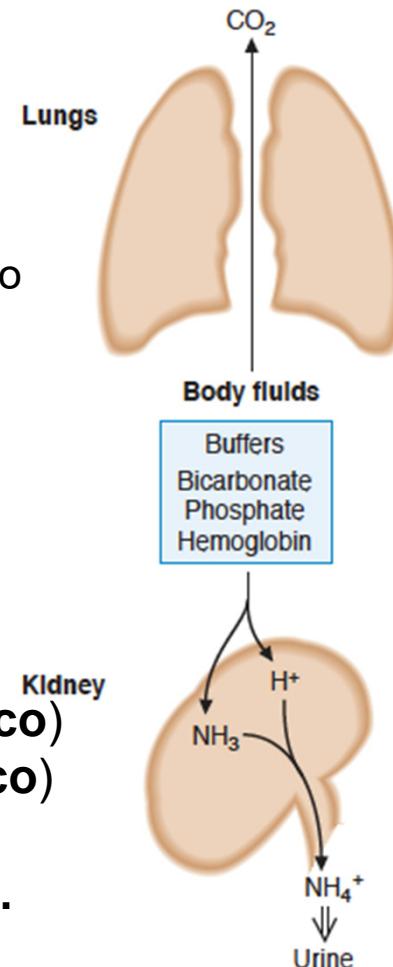
La mayor parte del CO_2 difunde hacia el interior de los eritrocitos, donde por acción de la **anhidrasa carbónica** se produce ácido carbónico, que se disociará en hidrogeniones e ion bicarbonato .

CONCEPTO DE pH. MANTENIMIENTO DEL pH FISIOLÓGICO.

Los ácidos generados por el metabolismo celular se pueden clasificar en:
Ácidos Volátiles (CO_2) y Ácidos no Volátiles.

Ácidos Volátiles.

- CO_2 Es el producto final del catabolismo aeróbico.
- **El CO_2 se elimina mayoritariamente a través de los pulmones** por la respiración.
- El CO_2 disuelto en los líquidos, se comporta como un ácido débil, el ácido carbónico (HCO_3^-), que es el ácido más abundante en el LEC.



Ácidos No volátiles.

Producidos por el catabolismo.

- Aminoácidos y ácidos nucleicos \rightarrow (ácido sulfúrico y fosfórico)
- Glúcidos \rightarrow (ácido láctico y ácido pirúvico)
- Ácidos grasos \rightarrow (cuerpos cetónicos: ácido acetoacético, ácido β -hidroxibutírico).

CONCEPTO DE pH. MANTENIMIENTO DEL pH FISIOLÓGICO.

¿Cómo afectan los ácidos producidos por el metabolismo al pH de los diferentes fluidos biológicos?

El grado de disociación de un ácido en un determinado fluido depende de la fortaleza del ácido y del pH del fluido.

ÁCIDOS Y BASES. pKa.

Las reacciones bioquímicas tienen lugar en un medio acuoso donde el comportamiento de las moléculas depende de su grado de ionización

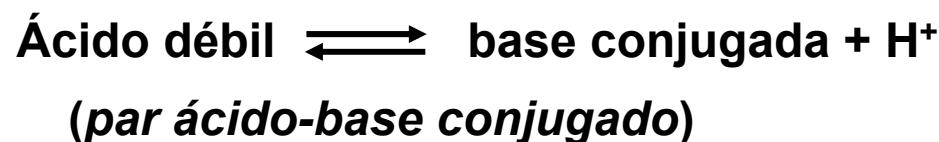
ÁCIDO = donador de protones

BASE = aceptor de protones

-Un ácido fuerte se disocia totalmente en agua (ej. $\text{HCl} \longrightarrow \text{H}^+ + \text{Cl}^-$)

-Una base fuerte se ioniza totalmente en agua (ej. $\text{NaOH} \longrightarrow \text{Na}^+ + \text{OH}^-$)

En bioquímica la mayoría de las sustancias son ácidos y bases débiles que solo se disocian parcialmente



Constante de disociación del ácido = K_a

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

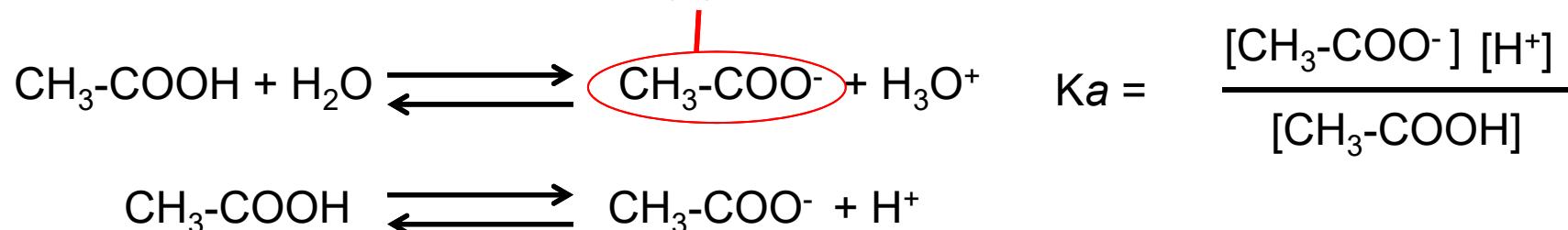
$$\text{p}K_a = -\log K_a$$

SISTEMAS TAMPONANTES.

LA CONSTANTE DE EQUILIBRIO DE UN ÁCIDO (Kácido_Ka) MARCA SU GRADO DE FORTALEZA O DEBILIDAD. ES UN VALOR CONSTANTE PARA CADA ÁCIDO.

Ej. La disociación de un ácido relativamente débil como el ácido acético ($\text{CH}_3\text{-COOH}$) en medio acuoso sería:

La forma desprotonada (ACETATO) de un ácido se denomina base conjugada de dicho ácido.



Para simplificar las cosas este valor se expresará de forma similar a como expresábamos el pH (el log negativo del K_a) y hablamos de $\text{p}K_a$.

$\text{p}K_a = -\log [K_a]$, de forma que cuanto mas fuerte sea un ácido más bajo será su $\text{p}K_a$.

ECUACIÓN DE HENDERSON-HASSELBALCH

Ecuación de Henderson-Hasselbalch: relaciona el pH con las concentraciones de ácido/base

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad \begin{array}{l} \text{(aceptor de H}^+ \text{ = base)} \\ \text{(dador de H}^+ \text{ = ácido)} \end{array}$$

- **pKa = el pH al cual el compuesto está disociado al 50%**
(Cuando la razón $[\text{A}^-]/[\text{HA}]$ es 1, el logaritmo de $[\text{A}^-]/[\text{HA}]$ será igual a 0 y el pH es igual al pKa)
- **Cuanto menor es el pKa, más fuerte es el ácido (mayor tendencia a disociar un protón)**

ECUACIÓN DE HENDERSON-HASSELBALCH

Monoprotic acids

Acetic acid
($K_a = 1.74 \times 10^{-5} \text{ M}$)

Ammonium
($K_a = 5.62 \times 10^{-10} \text{ M}$)

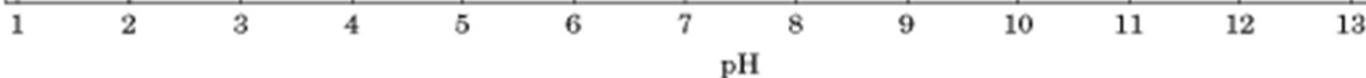
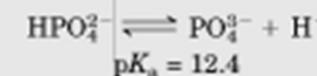
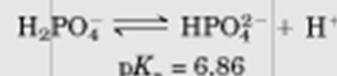
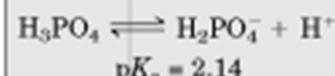
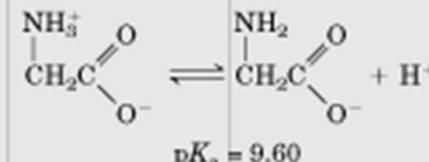
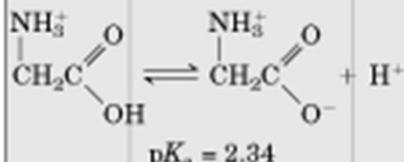
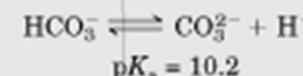
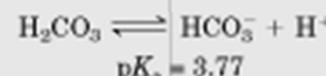
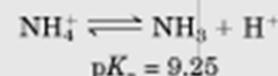
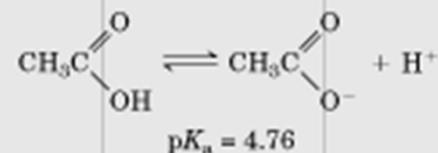
Diprotic acids

Carbonic acid
($K_a = 1.70 \times 10^{-4} \text{ M}$);
Bicarbonate
($K_a = 6.31 \times 10^{-11} \text{ M}$)

Glycine, carboxyl
($K_a = 4.57 \times 10^{-3} \text{ M}$);
Glycine, amino
($K_a = 2.51 \times 10^{-10} \text{ M}$)

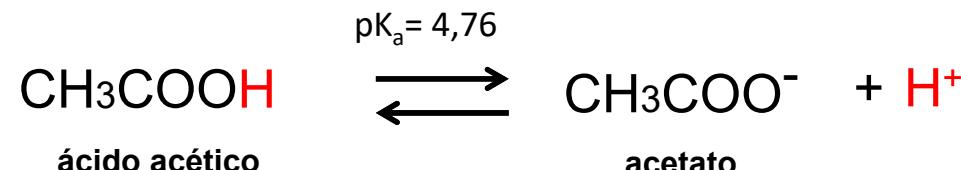
Triprotic acids

Phosphoric acid
($K_a = 7.25 \times 10^{-3} \text{ M}$);
Dihydrogen phosphate
($K_a = 1.38 \times 10^{-7} \text{ M}$);
Monohydrogen phosphate
($K_a = 3.98 \times 10^{-13} \text{ M}$)



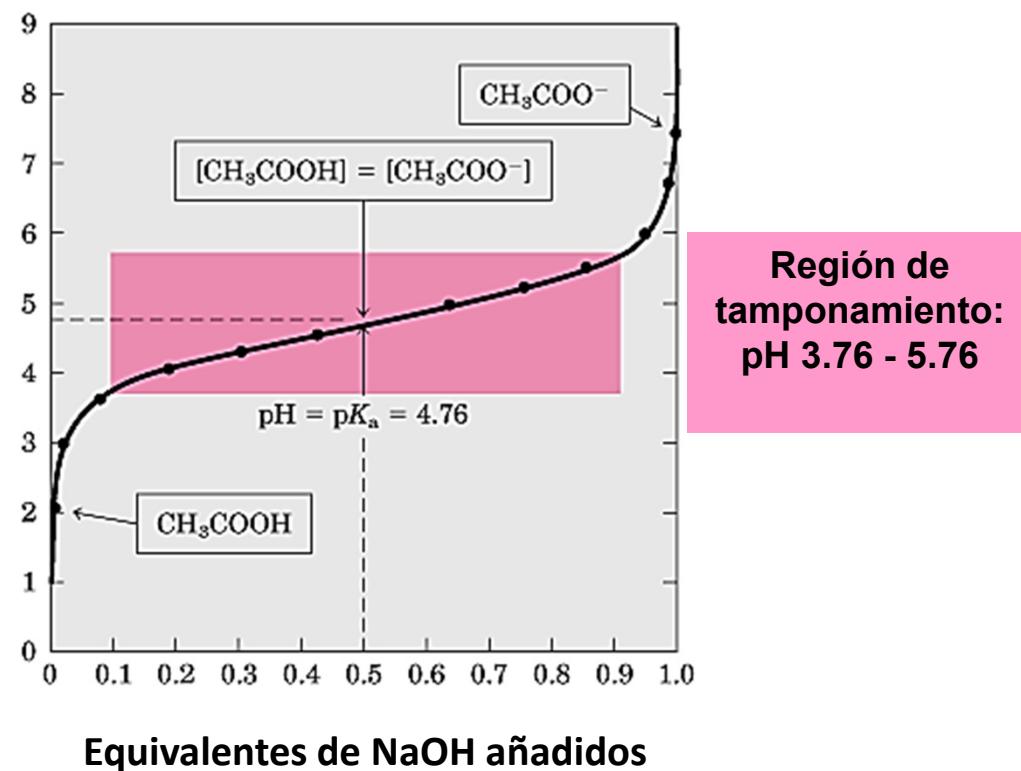
pH

CURVA DE TITULACIÓN DEL ÁCIDO ACÉTICO



$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

- La titulación se realiza partiendo de una solución de ácido acético a pH ácido y se va añadiendo una base (NaOH) y midiendo el pH
 - Al representar el pH (ordenadas) frente al volumen o concentración de base añadidos (abscisas) se obtiene la curva de titulación

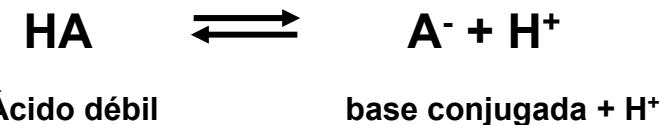


SOLUCIÓN TAMPÓN O AMORTIGUADORA

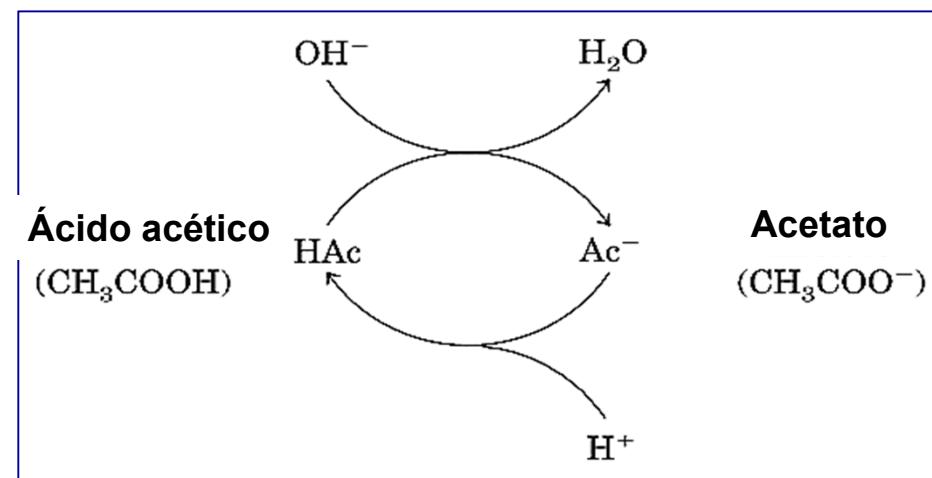
La regulación del pH es una actividad universal y esencial de los seres vivos.

Solución tampón, amortiguadora o *buffer*: sistema acuoso que amortigua las variaciones en el pH cuando se añaden pequeñas cantidades de ácido o de base.

Formados por un ácido débil y su base conjugada



- Cuando la concentración de ambas especies (HA y A⁻) es similar, el sistema tiene una gran capacidad amortiguadora.
- Cualquier aumento en la concentración de H⁺ podrá ser absorbida por la base conjugada.
- Si se incrementa la concentración de OH⁻ el ácido débil del sistema cederá un protón al medio que neutralizará al ion hidroxilo.



Preparación de
tampones



PRÁCTICA 1

El par acético-acetato como tampón

SISTEMAS TAMPÓN

Función de un sistema tampón (sistema buffer):

MINIMIZAR LOS CAMBIOS DE PH CUANDO AUMENTA LA CONCENTRACIÓN DE UN ÁCIDO O UNA BASE EN UNA SOLUCIÓN.

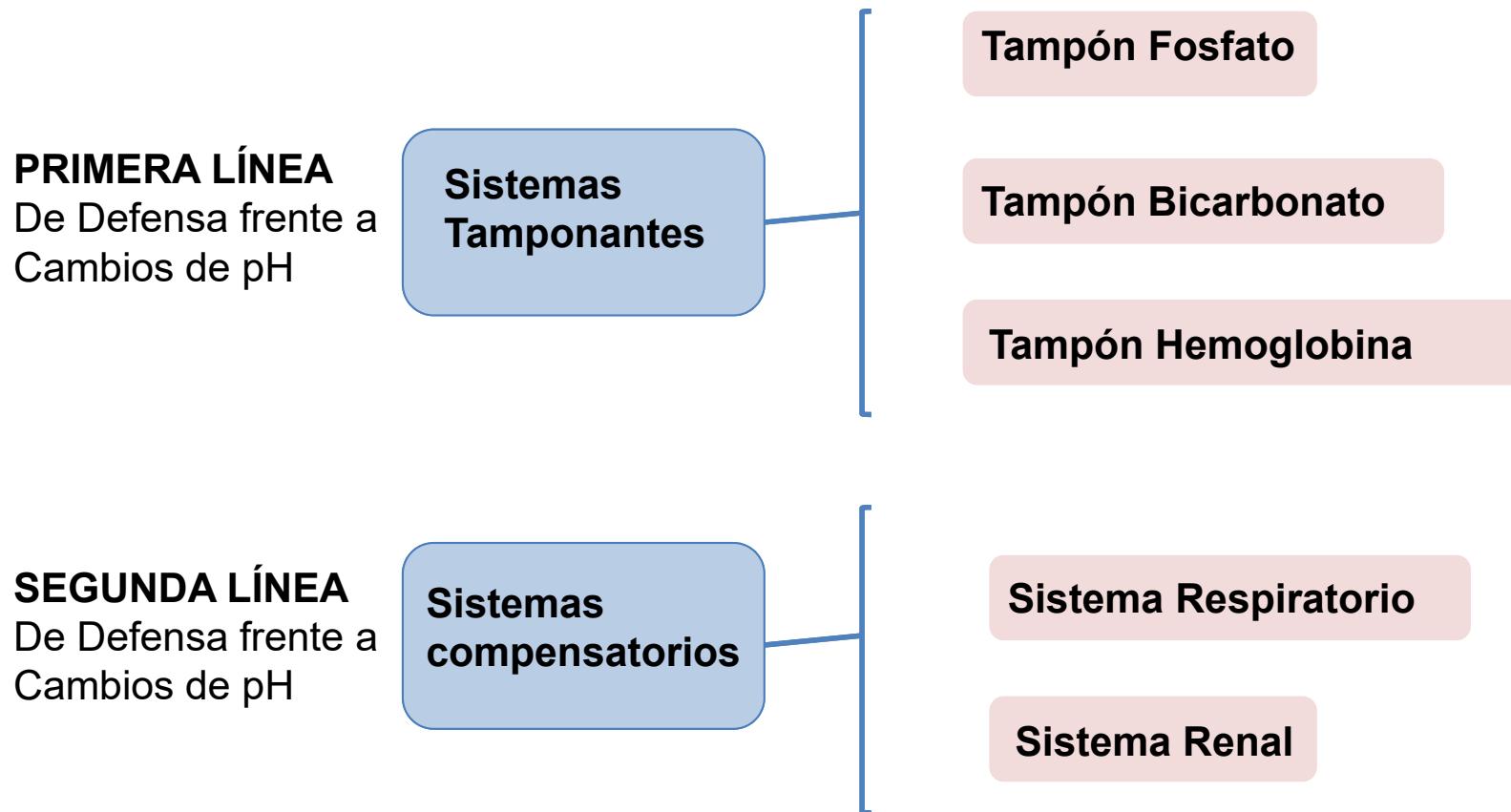
Los sistemas tampón fisiológicos no contribuyen a la eliminación de H⁺, sólo neutralizan el impacto de la producción de ácidos endógenos en el organismo.

El mejor intervalo para el uso de un tampón es cuando su pKa es cercano al rango de pH de la solución.

Ej, el ácido láctico, con pKa= 3,86 amortigua de forma efectiva en un intervalo de pH entre 3 y 5, pero tendría poca capacidad amortiguadora a pH 7

MECANISMOS DE CONTROL DEL pH. SISTEMAS TAMPONANTES

La producción continua de ácidos volátiles y no volátiles puede alterar el equilibrio del medio interno. Pero **la concentración de H^+ en los líquidos corporales se mantiene dentro de estos límites normales por medio diferentes mecanismos:**

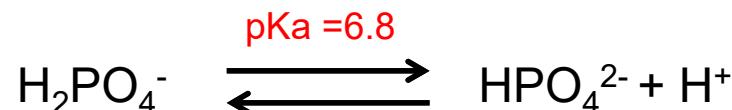


MECANISMOS DE CONTROL DEL pH. SISTEMAS TAMPONANTES. TAMPÓN FOSFATO

TAMPÓN FOSFATO

De gran importancia en el interior celular (LIC) y en el líquido intersticial.

Esta reacción está en equilibrio.



$$\text{A pH fisiológico (7,4)} \quad 10^{(\text{pH}-\text{pK}_a)} = 10^{(7.4-6.8)} = \left[\frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \right] = 3.98 \approx \frac{4}{1}$$

A pH fisiológico **la concentración de la forma que puede captar protones o forma desprotonada (hidrógeno difosfato_** HPO_4^{2-} **) es casi cuatro veces mayor que la del dihidrógeno fosfato y por lo tanto es un sistema muy eficaz para amortiguar ácidos (captación de protones libres).**

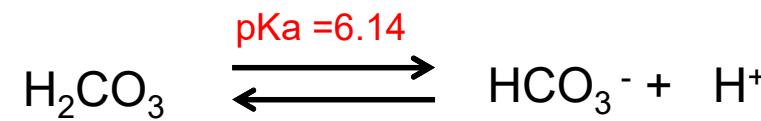
El tampón fosfato también actúa a nivel **de la sangre**, pero su papel no es muy importante debido a **su baja presencia** en este fluido, por lo que tiene baja capacidad tamponante en ese contexto.

MECANISMOS DE CONTROL DEL pH. SISTEMAS TAMPONANTES TAMPÓN BICARBONATO

TAMPÓN BICARBONATO

De gran importancia en la sangre.

Esta reacción está en equilibrio.



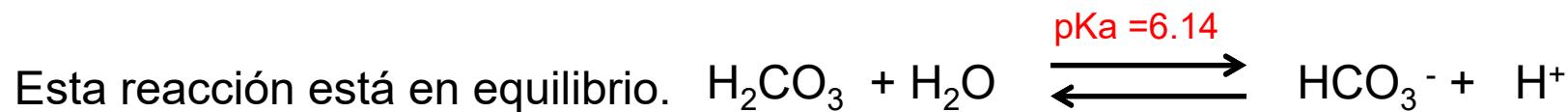
$pK_a = 6.14$

$$\text{A pH de la sangre (7,4)} \quad 10^{(\text{pH}-\text{p}K_a)} = 10^{(7.4-6.14)} = \left[\frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \right] = 18.19 \approx \frac{19}{1}$$

MECANISMOS DE CONTROL DEL pH. SISTEMAS TAMPONANTES TAMPÓN BICARBONATO

TAMPÓN BICARBONATO

De gran importancia en la sangre.



A pH de la sangre (7,4) $10^{(\text{pH}-\text{pKa})} = 10^{(7.4-6.14)} = \left[\frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \right] = 18.19 \approx \frac{19}{1}$

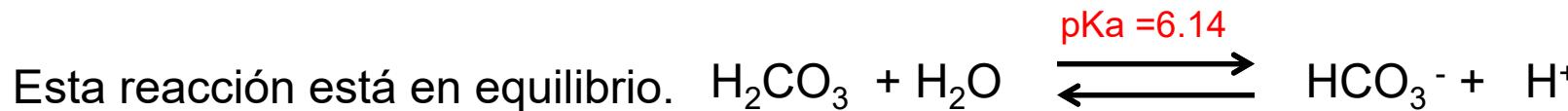
Cuando el pH de la sangre se acidifica (Acidosis), el ion bicarbonato capta el exceso de protones y la reacción se desplaza hacia la izquierda generando ácido carbónico.



MECANISMOS DE CONTROL DEL pH. SISTEMAS TAMPONANTES TAMPÓN BICARBONATO

TAMPÓN BICARBONATO

De gran importancia en la sangre.



$$\text{A pH de la sangre (7,4)} \quad 10^{(\text{pH}-\text{pKa})} = 10^{(7.4-6.14)} = \left[\frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \right] = 18.19 \approx \frac{19}{1}$$

Cuando el pH de la sangre se acidifica (Acidosis), el ion bicarbonato capta el exceso de protones y la reacción se desplaza hacia la izquierda generando ácido carbónico.

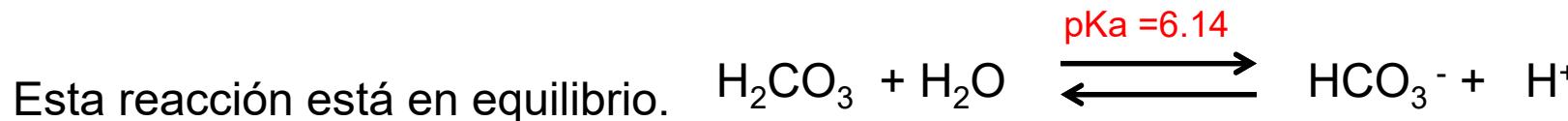


El ácido carbónico se disociará dando lugar a agua y dióxido de carbono que será eliminado mediante la respiración.

MECANISMOS DE CONTROL DEL pH. SISTEMAS TAMPONANTES TAMPÓN BICARBONATO

TAMPÓN BICARBONATO

De gran importancia en la sangre.



$$\text{A pH de la sangre (7,4)} \quad 10^{(\text{pH}-\text{pK}_a)} = 10^{(7.4-6.14)} = \left[\frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \right] = 18.19 \approx \frac{19}{1}$$

Cuando el pH de la sangre se basifica (Alcalosis), la reacción se desplaza hacia la derecha generando ion bicarbonato y protones que disminuyen el pH de la sangre.



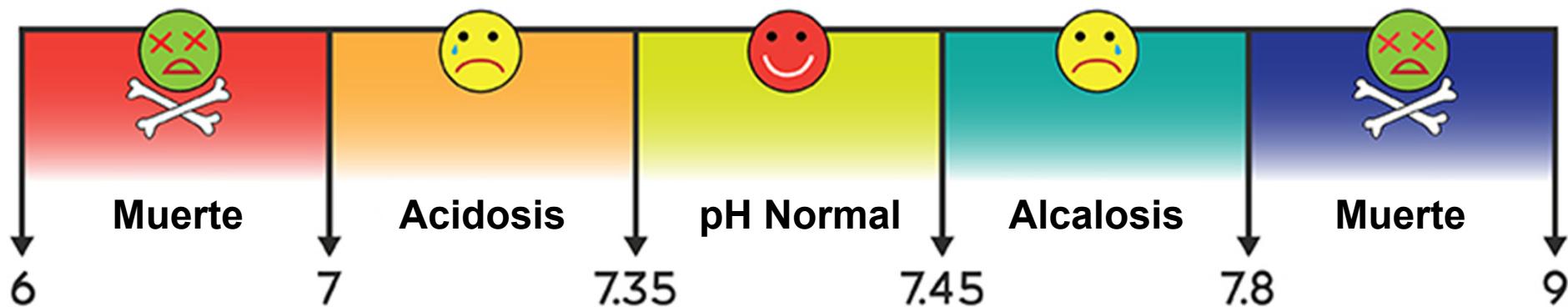
El exceso de ion bicarbonato puede eliminarse vía renal.

MECANISMOS DE CONTROL DEL pH. SISTEMAS TAMPONANTES TAMPÓN BICARBONATO

El sistema ácido carbónico/bicarbonato es un sistema muy eficaz para tamponar el pH de la sangre por varias razones:

1. La relación $\text{HCO}_3^-/\text{H}_2\text{CO}_3$ es muy elevada (aprox 20:1) por lo cual hay **mucho HCO_3^- disponible para captar H^+**
2. El **exceso de CO_2** se puede eliminar mediante **la respiración**.
3. El **exceso de HCO_3^-** se puede eliminar a través **del riñón**.

NIVELES DE pH EN LA SANGRE



DOS POSIBLES CAUSAS DE DESEQUILIBRIO DEL pH SANGUÍNEO:
CAUSA METABÓLICA O CAUSA RESPIRATORIA

ACIDOSIS Y ALCALOSIS

Las **acidosis** o **alcalosis** se producen cuando hay un desajuste entre la producción y la eliminación de los ácidos o bases en el organismo, y se ven superados los mecanismos de amortiguación haciendo que el pH sanguíneo se salga de su rango fisiológico.

Acidosis: cuando el pH desciende por debajo de 7,35:

Acidosis respiratoria, cuando la causa tiene que ver con el sistema respiratorio ($p\text{CO}_2 > 45\text{ mmHg}$), ej. por un enfisema o por EPOC (enfermedad obstructiva crónica).

Acidosis metabólica, cuando la causa es un problema renal o la entrada o producción excesiva de ácidos, ej acidosis láctica por un problema muscular o cetoacidosis por diabetes.

Alcalosis: cuando el pH asciende por encima de 7,45:

Alcalosis respiratoria, ($p\text{CO}_2 < 35\text{ mmHg}$), ej. por una hiperventilación por un ataque de ansiedad.

Alcalosis metabólica, ej. por pérdida de cloruros por vómitos estomacales, o enfermedades que afecten a la función renal.