

Water and pH

Water

□ Water is the predominant chemical component of living organisms.

□ Its unique physical properties include: ⇒ (الخصائص الفيزيائية للماء)

□ The ability to solvate a wide range of organic and inorganic molecules by its exceptional capacity for forming hydrogen bonds.

□ An excellent nucleophile, water is a reactant or product in many metabolic reactions.

□ Water has a slight propensity to dissociate into hydroxide ions and protons.

□ Normal blood pH ranges from 7.35-7.45

□ Acidosis (blood pH < 7.35) include diabetic ketosis and lactic acidosis.

□ Alkalosis (pH > 7.45) may, for example, follow vomiting of acidic gastric contents.

← رئيسي

← قدرة واسعة

← يتوقع على
زوج إلكترونات
غير رابط

← تفاعل

← ناتج → dehydration

← قليل

→ تحدث عندنا لا يتم
استخدام الجلوكوز كمصدر
للألياف الطاقة

⇒ produce ketone bodies → تراكم
له يسبب انخفاض درجة الحموضة بالدم

← القيء المستمر لمحتويات المعدة المحضرة يسبب ارتفاع pH في الدم

Water Is an Ideal Biologic Solvent

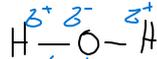
الماء كغذاء بيولوجي صالح

Water Molecules Form Dipoles → ثنائيات القطب

- A water molecule is an irregular, slightly skewed tetrahedron with oxygen at its center.

كرباعي سطوح غير منتظم له فاصل

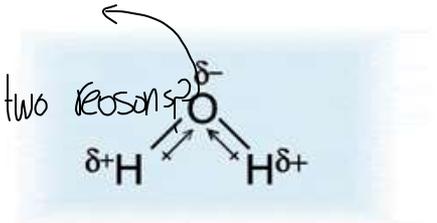
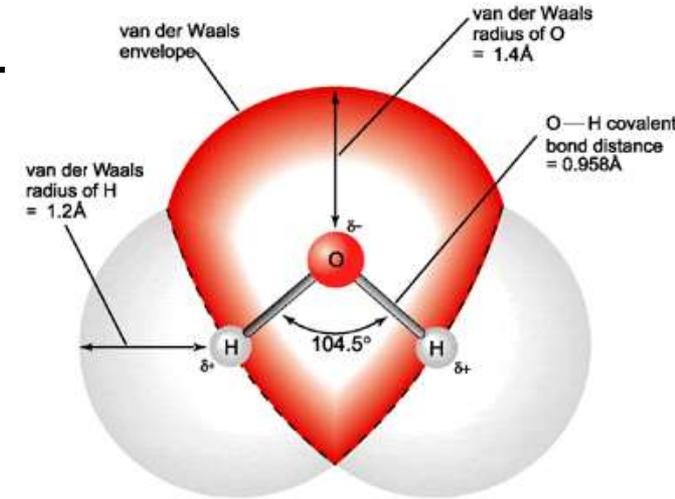
- Water is a dipole, a molecule with electrical charge distributed asymmetrically about its structure.



له أكثر قطبية من الهالوجين لذلك يجذب حوله بقوة

- The strongly electronegative oxygen atom pulls electrons away from the hydrogen nuclei, leaving them with a partial positive charge, while its two unshared electron pairs constitute a region of local negative charge.

له قطبية ذات الشحنة سالبة عالية



for two reasons?

Water Is an Ideal Biologic Solvent

(D.K) ← حتمان لقدرة المادة على تقليل القوة بين الجسيمات المشحونة

- Water, a strong dipole, has a **high dielectric constant**. As described quantitatively by **Coulomb's law**, the **strength of interaction between oppositely charged particles is inversely proportionate to the dielectric constant of the surrounding medium.**

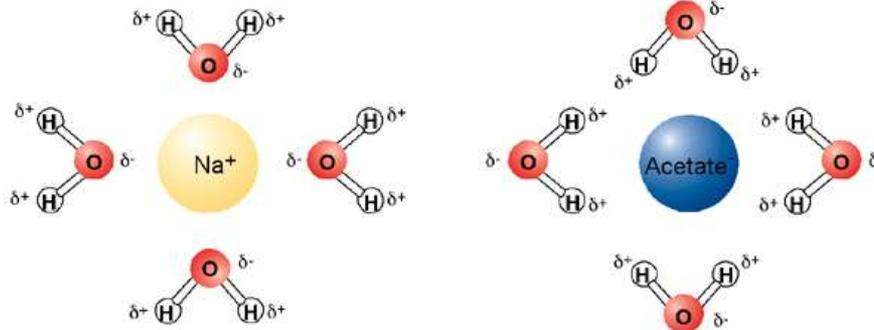
← ليس قانون كولوم على أن العلاقة عكسية بين (D.K) وقوة التجاذب بين الجزيئات المتعاكسة الشحنة
← فراغ

- The dielectric constant for a **vacuum** is unity; and for **water it is 78.5**. Water therefore **greatly decreases the force of attraction between charged and polar species relative to water-free environments with lower dielectric constants.**

← D.K في الفراغ تساوي (1) بينما في الماء (78.5) لذلك تقل قوة الجذب بين الجزيئات المشحونة في الماء فتتفك لذلك فهو مذيب مثالي
← بيئات خالية من الماء

- Its **strong dipole and high dielectric constant enable water to dissolve large quantities of charged compounds such as salts**

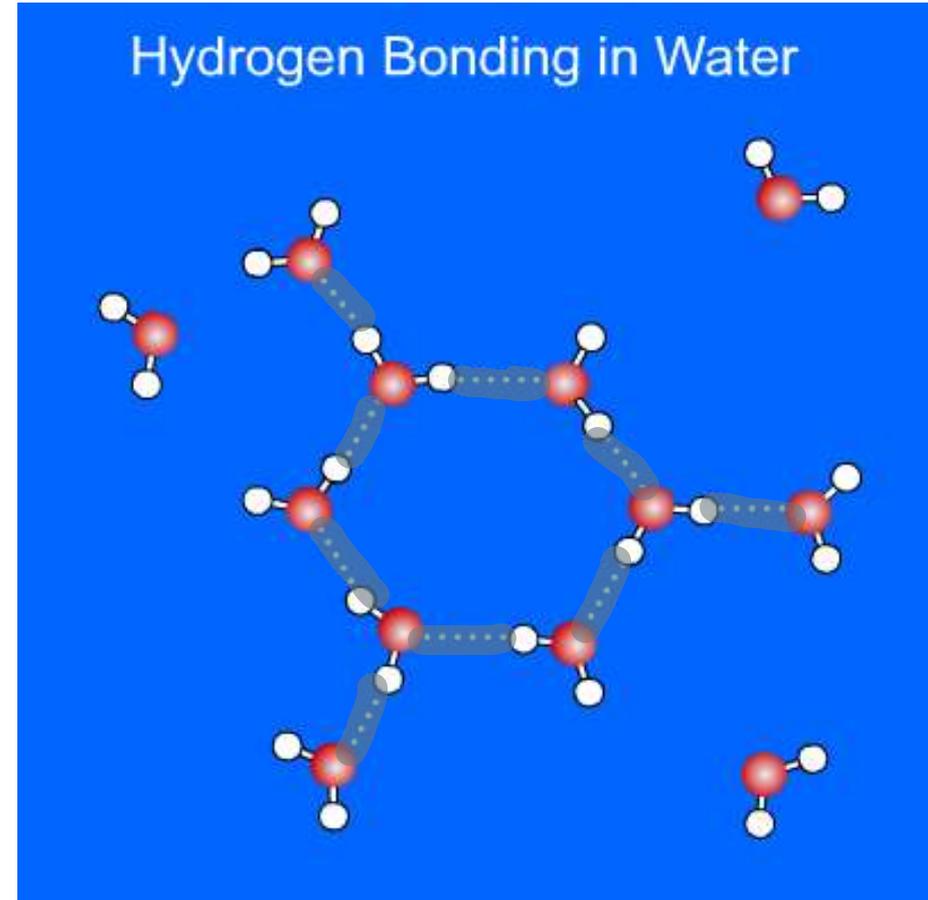
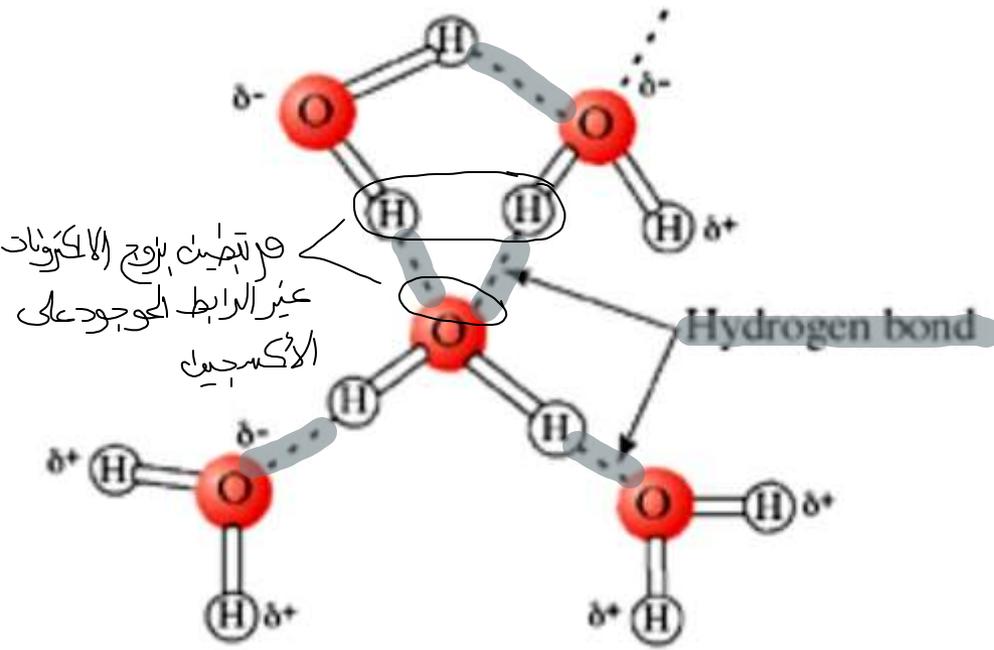
via ?!



Water Molecules Form Hydrogen Bonds

- ❑ A hydrogen nucleus covalently bound to an electron-withdrawing oxygen or nitrogen atom **can** interact with an unshared electron pair on another oxygen or nitrogen atom to form a **hydrogen bond**.
← ناتجة عن ارتباط ذرة هيدروجين (بالأصل مرتبطة بذرة أكسجين) مع ذرة أكسجين (زوج الإلكترونات غير الرابطة)
- ❑ **Hydrogen bonding favors the self-association of water molecules into ordered arrays.** → (أهميتها)
- ❑ **Hydrogen bonding influences the physical properties of water** and accounts for its exceptionally high viscosity, surface tension, and **boiling point.**
- ❑ These bonds are both relatively **weak** and **transient**, with a half-life of about one **microsecond**. **Rupture of a hydrogen bond in liquid water requires only about 4.5 kcal/mol**, less than 5% of the energy required to rupture a covalent O-H bond.
the hydrogen bond properties?

⇒ the water has two types of bonds:-
 ① covalent bond in the same molecules
 ② hydrogen bond between the molecules



Water Is an Excellent Nucleophile

التفاعلات الأيضية غالباً تتضمن تفاعل بين نيوكليوفيل والكاربوفيل

الماء هو نيوكليوفيل ممتاز

فقير بالإلكترونات

غني بالإلكترونات

Metabolic reactions often involve the attack by lone pairs of electrons on electron-rich molecules termed **nucleophiles** on electron-poor atoms called **electrophiles**. Nucleophiles and electrophiles do not necessarily possess a formal negative or positive charge. *Why is water an excellent nucleophile?*

Water, whose two lone pairs of electrons bear a partial negative charge, is an excellent nucleophile.

أشياء على نيوكليوفيل

Other nucleophiles of biologic importance include the oxygen atoms of phosphates, alcohols, and carboxylic acids; the sulfur of thiols; the nitrogen of amines; and the imidazole ring of histidine.

وهم النعير

أشياء على الكاربوفيل

Common electrophiles include the carbonyl carbons in amides, esters, aldehydes, and ketones and the phosphorus atoms of phosphoesters.

تحلل

في الدهون

في الكربوهيدرات

في البروتينات

□ Nucleophilic attack by water generally results in the cleavage of the amide, glycoside, or ester bonds that hold biopolymers together.

This process is termed **hydrolysis** (هذه العملية تؤدي إلى تفكيك الجزيئات الكبيرة إلى وحداتها الأصغر)

له عملية هجوم الماء النيوكليوفيلي على الروابط الكيميائية التي تربط الجزيئات الكبيرة مع بعضها مما يؤدي إلى كسر هذه الروابط

□ Conversely, when monomer units are joined together to form biopolymers such as proteins or glycogen, water is a product

الماء يكون من الناتج في عملية تكوين الجزيئات الكبيرة

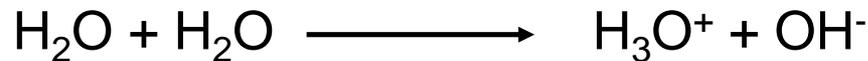
← جزيئات الماء تمتلك قابلية ضعيفة ولكن مهمة للتأين

Water Molecules Exhibit a Slight But Important Tendency to Dissociate

- The ability of water to ionize, is of central importance for life.

→ it is amphoteric substance

- Water can act both as an acid and as a base, its ionization may be represented as an intermolecular proton transfer that forms a hydronium ion (H_3O^+) and a hydroxide ion (OH^-)



- The transferred proton is actually associated with a cluster of water molecules. Protons exist in solution not only as H_3O^+ but also as multimers such as H_5O_2^+ and H_7O_3^+

تحدث هذه التجمعات لأن الماء جزيئاً قطبياً يعمل إلى التزاوج الهيدروجيني



- Since hydronium and hydroxide ions continuously recombine to form water molecules, an individual hydrogen or oxygen cannot be stated to be present as an ion or as part of a water molecule. At one instant it is an ion; an instant later it is part of a molecule.

← جزيئات الهيدروكسيد والهيدرونيوم يتفاعلان بشكل مستمر لتكوين الماء لهذا السبب لا يمكن H^+ و O_2 أن يكونوا بحالة ثابتة يعني أحياناً يكونوا أيونات وأحياناً يكونوا جزءاً من جزيئ

Water Molecules Exhibit a Slight But Important Tendency to Dissociate

- ❑ Hydrogen ions and hydroxide ions contribute significantly to the properties of water.

- ❑ For dissociation of water

$$K_w = [H_3O^+][OH^-] = 1 \times 10^{-14} \rightarrow \text{this number is always constant}$$

تركيز الهيدروكسيد وتركيز الهيدرونيوم له ثابت تأين الماء

- ❑ where brackets indicates the molar conc. of ions, K_w is the dissociation constant of water and $= 1 \times 10^{-14}$ so

$$-\log K_w = -\log [H_3O^+] + -\log [OH^-]$$

$$14 = \text{pH} + \text{pOH}$$

- ❑ **pH Is the Negative Log of the Hydrogen Ion Concentration**

$$\text{pH} = -\log [H_3O^+]$$

Example: If the concentration of H_3O^+ in solution is 1×10^{-7} calculate pH

$$\begin{aligned} \text{pH} &= -\log [H_3O^+] = -\log (1 \times 10^{-7}) = -(-7+0) = 7 \\ &= -\log (1 \times 10^{-7}) = 7 \end{aligned}$$

$$pKa \rightarrow pKa = -\log Ka \Rightarrow Ka = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]}$$

له ثابت تفكك الحوض
له هو الرقم الهيدروجيني الذي تكون عنده
نصف الأيونات فتأينة والنصف الآخر غير فتأين

Many biochemicals possess functional groups that are weak acids or bases.

← أظنه على مجموعات قابلة للتأين (فقد، كسب H^+)
← في الأحماض النووية (DNA, RNA)
← تنصرف كقاعدة ضعيفة في
الأحماض الأمينية
← تنصرف كحمض ضعيف في
الأمينية والدهنية

Carboxyl groups, amino groups, and phosphate esters, whose second dissociation falls within the physiologic range, are present in proteins and nucleic acids, most coenzymes, and most intermediary metabolites.

pKa is important for understanding the influence of intracellular pH on structure and biologic activity.

← تعتمد على حركة البروتينات
المدحونة حيث الجزيئات السالبة
تتحرك نحو القطب الموجب
(النود) وهكذا
← مهمة لمعرفة عند أي pH يتأين المجموعات الوظيفية

Charge-based separations such as electrophoresis and ion exchange chromatography also are best understood in terms of the dissociation behavior of functional groups.

We term the protonated species (eg, HA or R-NH₃⁺) the acid and the unprotonated species (eg, A⁻ or R-NH₂) its conjugate base.

← سلسلة كربونية

The Henderson-Hasselbalch Equation Describes the Behavior of Weak Acids

هذه المعادلة تصف سلوك الأحماض والقواعد الضعيفة

For a weak acid:



HCl \rightarrow more high $K_a \rightarrow$ completely ionization

تركيز المحض غير المتأين

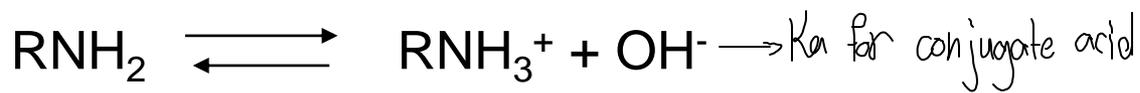
$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} \Rightarrow -\log K_a = -\log A^- + -\log H^+ \Rightarrow pH$$

$$\log \frac{\text{Ionized concentration}}{\text{Unionized concentration}} = pH - pK_a$$

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

تركيز للقاعدة المرافقة (أو الشكل المتأين للمحض)

For a weak base:



تركيز القاعدة غير المتأينة

$$\log \frac{\text{Unionized concentration}}{\text{Ionized concentration}} = pH - pK_a$$

constant in water and same temperature but if we change the temperature or solvent its value changes

تركيز المحض المرافق (أو الشكل المتأين للقاعدة)

$$pH = \log \frac{[RNH_2]}{[RNH_3^+]} + pK_a$$

Values of the pKa depend Properties of the

Medium

تعتمد قيم (pKa) على خصائص الوسط

⇒ pKa isn't effect in pH just ionization rate effect, such as type of solvent

- The **medium** may either **raise or lower the pKa** depending on **whether the undissociated acid or its conjugate base is the charged species**. → (يساعد أو يعيق)

← ثابت العازل الكهربائي (ε)

← إضافة

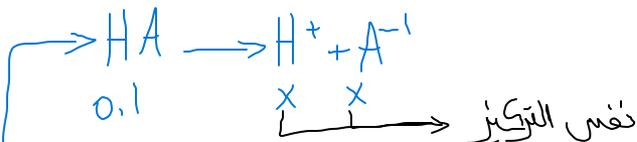
- The effect of **dielectric constant** on **pKa** may be observed by adding **ethanol to water**. → how does it effect pKa? $\uparrow \epsilon \Rightarrow \uparrow \text{ionization} \Rightarrow \downarrow \text{pKa}$
 $\downarrow \epsilon \Rightarrow \downarrow \text{ionization} \Rightarrow \downarrow \text{pKa}$
↳ increase pKa

- The pKa of a **carboxylic acid increases**, whereas that of an **amine decreases** because **ethanol decreases the ability of water to solvate a charged species**. $\text{pKa} \uparrow$

← لما استخدمنا الإيثانول مع الماء ← فالخصائص الكربوكسيلية قلت نسبة تأييدها ← $\text{pKa} \uparrow$
← بينما لما استخدمناه مع الأمين يصبح أسهل فزيادة نسبة التأين ← $\text{pKa} \downarrow$ ← المجموعات الحماضية

- The **pKa values of dissociating groups** in the interiors of proteins thus are profoundly **affected by their local environment, including the presence or absence of water**.

← الكلمة: pKa داخل البروتين غير ثابتة لأنها تتأثر بقوة
بمكان المجموعات الحماضية في الشكل ثلاثي الأبعاد



$$K_a = 10^{-pK_a} = 10^{-4.76} = 1.738 \times 10^{-5}$$

$$\frac{K_a}{1} = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} \Rightarrow \frac{1.738 \times 10^{-5}}{1} = \frac{x \cdot x}{0.1} = x^2 \Rightarrow x = 1.3 \times 10^{-3} = [H^+] = [A^-] \Rightarrow pH = -\log[H^+] = 2.88$$

Question

- Calculate the pH of 0.1 M solution of acetic acid, pKa = 4.76, calculate the percentage of ionized and unionized forms.

$$\frac{x}{c} = \frac{1.3 \times 10^{-3}}{0.1} \times \frac{100}{100} = 1.3\% \rightarrow 100\% - \text{ionized percentage} = 98.7\%$$

- Calculate the percentage of ionized and unionized for histidine in hemoglobin at physiological pH knowing that pKa for the side chain of histidine is 6.0. If the pH of blood decreased to 7.1, calculate the percent ionized.

صحيح على
شكل غير
مألوف في
الجسم عكس باقي الأحماد الأيونية

$$pH = pK_a + \log \frac{[\text{المحضر المرافق}]}{[\text{الهستيدين}]} \Rightarrow 7.1 = 6 + \log \frac{[\text{المحضر المرافق}]}{[\text{الهستيدين}]}$$

$$1.1 = \log \frac{[\text{المحضر المرافق}]}{[\text{الهستيدين}]} \Rightarrow 10^{1.1} = \frac{[\text{المحضر المرافق}]}{[\text{الهستيدين}]} = \frac{12.589}{1}$$

$$12.589 = \frac{[\text{المحضر المرافق}]}{[\text{الهستيدين}]} \leftarrow \text{أذن}$$

$$\text{ionized percentage} = \frac{[\text{المحضر المرافق}]}{[\text{total}]} =$$

$$\frac{12.589}{12.589+1} * 100\% = 92.7\%$$