Water and pH

Water

الماء هو المكون الكيميائي السائد للكائنات الحية.

- Water is the predominant chemical component of living organisms.

تشمل خصائصه الفيزيائية الفريدة ما يلي:

- Its unique physical properties include:
  - 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.

القدرة على إذابة مجموعة واسعة من الجزيئات العضوية وغير العضوية من خلال قدرته الاستثنائية على تكوين روابط هيدروجينية.

يُعد الماء نيوكليوفيلًا ممتازًا، وهو متفاعل أو ناتج في العديد من التفاعلات الأيضية.

لدى الماء ميل طفيف للتفكك إلى أيونات الهيدروكسيد والبروتونات.

- 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.

يتراوح الرقم الهيدروجيني الطبيعي للدم من 7.35 إلى 7.45

respiratory problem , pH changes →

الحماض (درجة حموضة الدم < 7.35) يشمل الحماض الكيتوني السكري والحماض اللبني.

قد تحدث القلاء (الأس الهيدروجيني > 7.45)، على سبيل المثال، بعد تقيؤ محتويات المعدة الحمضية.

الماء مُذيب بيولوجي مثالي

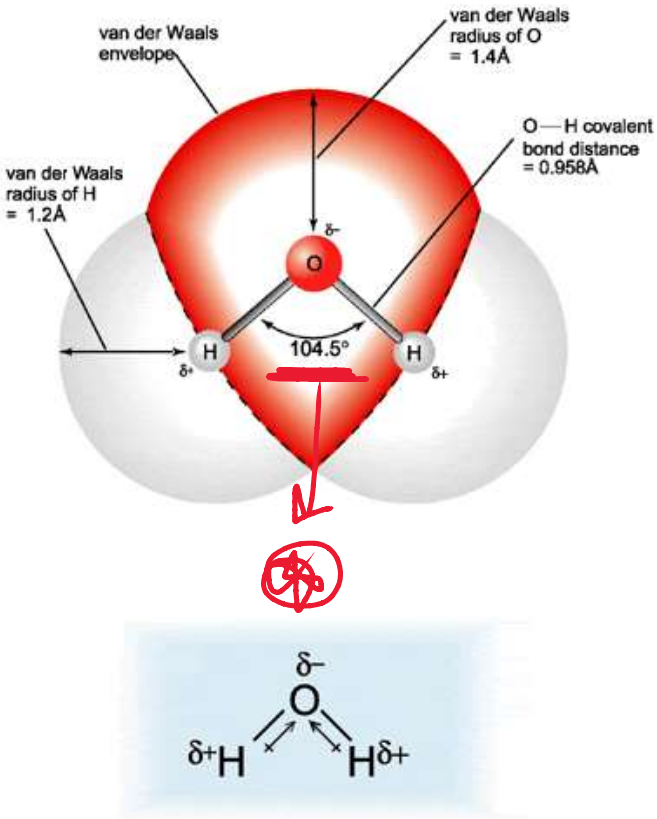
Water Is an Ideal Biologic Solvent

جزيئات الماء تشكل ثنائيات أقطاب

جزيء الماء عبارة عن رباعي سطوح غير منتظم ومنحرف قليلاً مع وجود الأكسجين في مركزه.

Water Molecules Form Dipoles

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



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

الماء ثنائي قطب، وهو جزيء ذو شحنة كهربائية موزعة بشكل غير متماثل حول بنيته.

- 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.

تسحب ذرة الأكسجين ذات السالبية الكهربية العالية الإلكترونات بعيدًا عن نوى الهيدروجين، تاركةً إياها بشحنة موجبة جزئية، بينما يُشكّل زوجا الإلكترونات غير المشتركين منطقة ذات شحنة سالبة محلية.

Water Is an Ideal Biologic Solvent

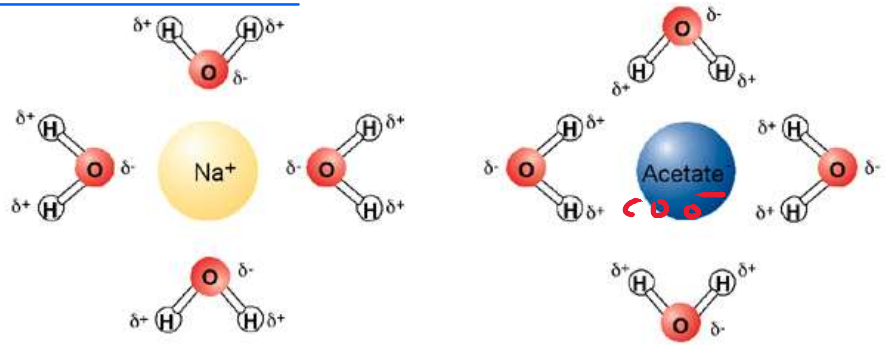
الماء، ثنائي قطب قوي، له ثابت عزل كهربائي عالٍ. كما هو موضح كميًا بقانون كولوم، فإن قوة التفاعل بين الجسيمات ذات الشحنات المتعاكسة تتناسب عكسيًا مع ثابت العزل الكهربائي للوسط المحيط.

- 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.

- 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.

ثابت العزل الكهربائي للفراغ هو واحد، وللماء هو 78.5. لذلك، يقلل الماء بشكل كبير من قوة التجاذب بين الأنواع المشحونة والقطبية مقارنة بالبيئات الخالية من الماء ذات ثوابت العزل الكهربائي المنخفضة.

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



يُمكّن ثنائي القطب القوي وثابت العزل الكهربائي العالي الماء من إذابة كميات كبيرة من المركبات المشحونة مثل الأملاح

جزيئات الماء تُكوّن روابط هيدروجينية

Water Molecules Form Hydrogen Bonds

يمكن لنواة الهيدروجين المرتبطة تساهميًا بذرة أكسجين أو نيتروجين ساحبة للإلكترونات أن تتفاعل مع زوج إلكتروني غير مشترك على ذرة أكسجين أو نيتروجين أخرى لتكوين رابطة هيدروجينية.

- 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 .**

- Hydrogen bonding favors the self-association of water molecules into ordered arrays.

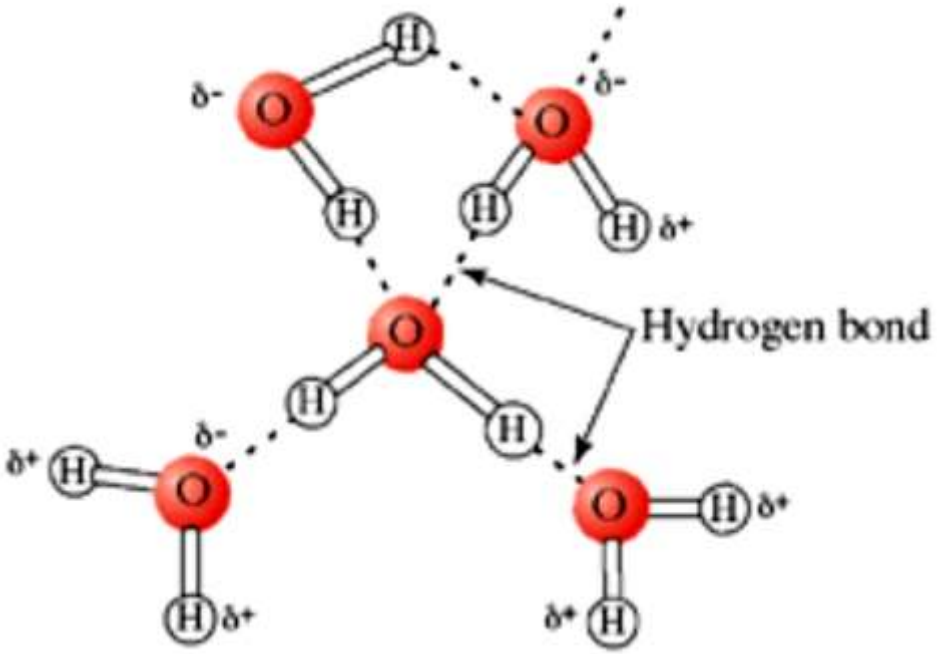
تُفضّل الروابط الهيدروجينية التجمع الذاتي لجزيئات الماء في صفوف مُرتبة.

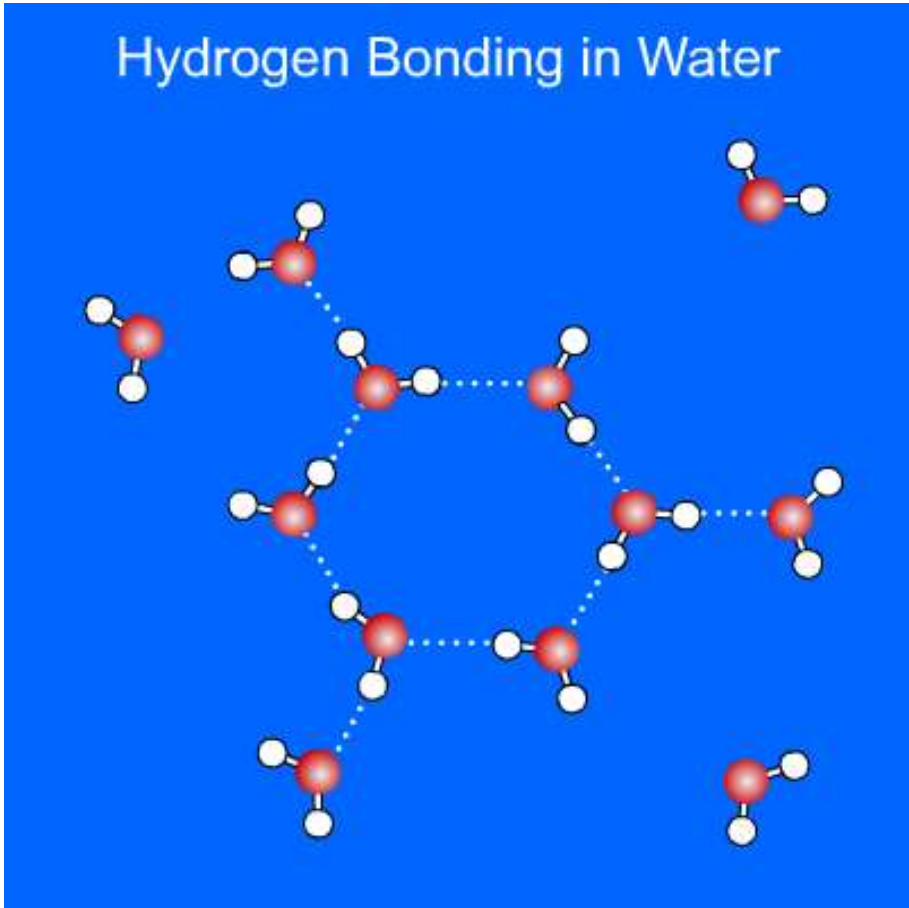
- Hydrogen bonding influences the physical properties of water and accounts for its exceptionally high viscosity, surface tension, and boiling point.

تؤثر الروابط الهيدروجينية على الخصائص الفيزيائية للماء وتُفسّر لزوجته العالية للغاية، وتوتره السطحي، ونقطة غليانه.

- 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.

هذه الروابط ضعيفة وعابرة نسبيًا، حيث يبلغ عمر النصف لها حوالي ميكروثانية واحدة. يتطلب كسر الرابطة الهيدروجينية في الماء السائل حوالي 4.5 كيلو كالوري/مول فقط، أي أقل من 5% من الطاقة اللازمة لكسر رابطة تساهمية O-H.


δ-
δ-
δ+
Hydrogen bond
δ-
δ+
δ+
δ+


Hydrogen Bonding in Water

الماء نيوكليوفيل ممتاز

Water Is an Excellent Nucleophile

غالبًا ما تتضمن التفاعلات الأيضية هجوم أزواج الإلكترونات الحرة على جزيئات غنية بالإلكترونات تسمى النيوكليوفيلات على ذرات فقيرة بالإلكترونات تسمى الإلكتروفيلات. لا تمتلك النيوكليوفيلات والإلكتروفيلات بالضرورة شحنة سالبة أو موجبة رسمية.

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

الماء، الذي يحمل زوجا الإلكترونات الحران فيه شحنة سالبة جزئية، هو نيوكليوفيل ممتاز.

- 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.

تشمل النيوكليوفيلات الأخرى ذات الأهمية البيولوجية ذرات الأكسجين في الفوسفات والكحولات والأحماض الكربوكسيلية، والكبريت في الثيولات، والنيتروجين في الأمينات، وحلقة الإيميدازول في الهيستيدين.

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

تشمل الكواشف الإلكتروفيلية الشائعة ذرة الكربون في إسترات الفوسفات، والألدهيدات، والكيتونات، وذرات الفوسفور في إسترات الفوسفات.

يؤدي الهجوم النيوكليوفيلي بواسطة الماء عمومًا إلى انقسام روابط الأميد أو الجليكوسيد أو الإستر التي تربط البوليمرات الحيوية معًا. تسمى هذه العملية بالتحلل المائي.

- 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 .**

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

على العكس من ذلك، عندما تتحد وحدات المونومر معًا لتكوين بوليمرات حيوية مثل البروتينات أو الجليكوجين، يكون الماء ناتجًا

تُظهر جزيئات الماء ميلًا طفيفًا ولكنه مهم للتفكك

Water Molecules Exhibit a Slight But Important Tendency to Dissociate

إن قدرة الماء على التأين ذات أهمية مركزية للحياة.

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

- 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^-)

يمكن أن يعمل الماء كحمض وقاعدة، ويمكن تمثيل تأينه على أنه انتقال بروتون بين الجزيئات يُشكل أيون هيدرونيوم (H,0) وأيون هيدروكسيد (OH)

$$H_2O + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$$

- 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 $H_7O_3^+$

يرتبط البروتون المنتقل فعليًا بمجموعة من جزيئات الماء. توجد البروتونات في المحلول ليس فقط على شكل H,0* ولكن أيضًا على شكل متعددات مثل H0,* و,H,0

- 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.

نظرًا لأن أيونات الهيدرونيوم والهيدروكسيد تتحد باستمرار لتكوين جزيئات الماء، فلا يمكن القول إن ذرة الهيدروجين أو الأكسجين موجودة كأيون أو كجزء من جزيء ماء. في لحظة ما تكون أيونًا، وفي اللحظة التالية تكون جزءًا من جزيء.

Water Molecules Exhibit a Slight But Important Tendency to Dissociate

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

تساهم أيونات الهيدروجين وأيونات الهيدروكسيد بشكل كبير في خصائص الماء.

- For dissociation of water

$$Kw = [H_3O^+]\,[OH^-]$$

- where brackets indicates the molar conc. of ions, Kw is the dissociation constant of water and = $1x10^{-14}$ so

حيث تشير الأقواس إلى التركيز المولي للأيونات،
Kw هو ثابت تفكك الماء و = 1x10-14 so

$$-\log Kw = -\log [H_3O^+] + -\log [OH^-]$$
$$14 = pH + pOH$$

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

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

Example: If the concentration of H_3O^+in solution is $1x10^{-7}$ calculate pH

$$pH = -\log [H_3O^+]$$
$$= -\log (1x10^{-7}) = 7$$

pka يتناسب عكسيا مع ال ka

acidic media is better in medication

pKa

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

تحتوي العديد من المواد الكيميائية الحيوية على مجموعات وظيفية تُعد أحماضًا أو قواعد ضعيفة.

- 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.

توجد مجموعات الكربوكسيل، ومجموعات الأمين، وإسترات الفوسفات، التي يقع تفككها الثاني ضمن النطاق الفيزيولوجي، في البروتينات والأحماض النووية، ومعظم الإنزيمات المساعدة، ومعظم المستقلبات الوسيطة.

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

يُعد pka مهمًا لفهم تأثير الرقم الهيدروجيني داخل الخلايا على البنية والنشاط البيولوجي.

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

. كما أن عمليات الفصل القائمة على الشحنة، مثل الرحلان الكهربائي وكروماتوغرافيا التبادل الأيوني، تُفهم بشكل أفضل من خلال سلوك تفكك المجموعات الوظيفية.

- We term the protonated species (eg, HA or R-NH_3^+) the **acid** and the unprotonated species (eg, A^- or R-NH_2) its **conjugate base.**

نطلق على الأنواع البروتونية (على سبيل المثال، HA أو R-NH، الحمض والأنواع غير البروتونية (على سبيل المثال، A أو R-NH) قاعدتها المرافقة.

The Henderson-Hasselbalch Equation Describes the Behavior of Weak Acids

- For a weak acid:

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

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

- For a weak base:

$$RNH_2 \rightleftharpoons RNH_3^+ + OH^-$$

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

تعتمد قيم pKa على خصائص الوسط

Values of the pKa depend Properties of the Medium

- The medium may either raise or lower the p*K*a depending on whether the undissociated acid or its conjugate base is the charged species.

قد يرفع الوسط أو يخفض قيمة pKa اعتمادًا على ما إذا كان الحمض غير المتفكك أو قاعدته المرافقة هو النوع المشحون.

- The effect of dielectric constant on p*K*a may be observed by adding ethanol to water.

يمكن ملاحظة تأثير ثابت العزل الكهربائي على pKa بإضافة الإيثانول إلى الماء.

- The p*K*a of a carboxylic acid *increases, w*hereas that of an amine *decreases* because ethanol decreases the ability of water to solvate a charged species.

تزداد قيمة pKa للحمض الكربوكسيلي، بينما تنخفض قيمة pKa للأمين لأن الإيثانول يقلل من قدرة الماء على إذابة النوع المشحون.

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

وبالتالي، تتأثر قيم pKa للمجموعات المتفككة في باطن البروتينات بشكل كبير ببيئتها المحلية، بما في ذلك وجود الماء أو عدمه.

اذا زادت ال +H بالتالي بصير عندي الحموض بشكل unionized اكثر
وبالنسبة ل القواعد بتصير بشكل ionized اكثر

حفظ glutamic acid pka=4.3
the conjugate base is glutamatte

Question

pH blood = 7.4

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

- Calculate the percetage 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.

Question 1

$$PH = -\log[H^+]$$
$$= -\log(1.32\times10^{-3})$$
$$= 3 - \log 1.32$$
$$PH = 2.88$$

$$HA \underset{}{\overset{H_2O}{\rightleftharpoons}} H^+ + A^-$$
$$0.1-X \qquad X \qquad X$$

$$ka = \frac{X^2}{0.1-X}$$

$$ka = \frac{X^2}{0.1}$$

$$ka = 10^{-PKa}$$
$$= 10^{-4.76}$$
$$= 1.74\times10^{-5}$$

$$1.74\times10^{-5} = \frac{X^2}{0.1}$$

$$X^2 = 1.74\times10^{-6} \Longrightarrow X = 1.32\times10^{-3}$$
$$[H^+] = 1.32\times10^{-3}$$

$$\text{Ionized \%} = \frac{1.32\times10^{-3}}{0.1}\times100\% = 1.32\%$$

$$\text{UNIonized \%} = 100\% - 1.32\% = 98.68\%$$

Question 2

for acid ←

$$PH = Pka + \log \frac{Ionized}{unIonized}$$

$$7.4 = 6 + \log \frac{Ionized}{unIonized}$$

$$1.4 = \log \frac{A^-}{HA}$$

$$10^{1.4} = 10^{\log \frac{A^-}{HA}}$$

$$\frac{25.12}{1} = \frac{A^-}{HA} = \frac{Ionized}{unIonized}$$

$$Ionized\% = \frac{25.12}{26.12} * 100\% = 96.17\%$$

$$unIonized = \frac{1}{26.12} \times 100\% = 100\% - 96.17\% = 3.83\%$$

If PH become 7.1

$$PH = Pka + \log \frac{A^-}{HA}$$

$$7.1 = 6 + \log \frac{A^-}{HA}$$

$$1.1 = \log \frac{A^-}{HA}$$

$$10^{1.1} = 10^{\log \frac{A^-}{HA}}$$

$$\frac{A^-}{HA} = \frac{12.6}{1}$$

$$Ionized\% = \frac{12.6}{13.6} * 100\% = 92.6\%$$

$$unIonized\% = 100\% - 92.6\% = 7.4\%$$