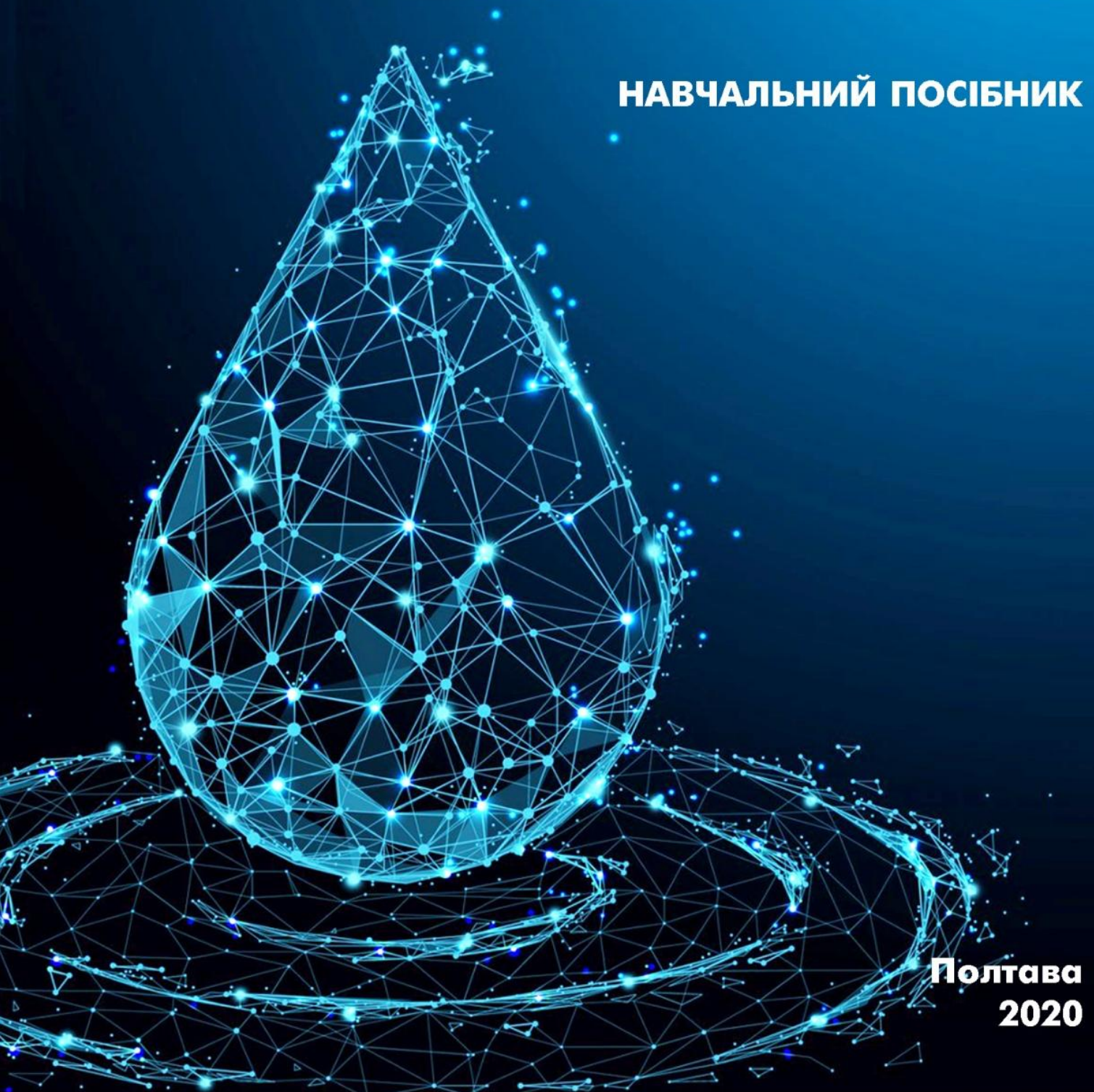


ISBN 978-966-184-380-5

Т. В. Сахно, А. О. Семенов

БІОТЕХНОЛОГІЯ ВОДИ (WATER BIOTECHNOLOGY)

НАВЧАЛЬНИЙ ПОСІБНИК



**Полтава
2020**

**ВИЩИЙ НАВЧАЛЬНИЙ ЗАКЛАД УКООПСІЛКИ
«ПОЛТАВСЬКИЙ УНІВЕРСИТЕТ ЕКОНОМІКИ І ТОРГІВЛІ»
(ПУЕТ)**

Т. В. Сахно, А. О. Семенов

БІОТЕХНОЛОГІЯ ВОДИ (WATER BIOTECHNOLOGY)

НАВЧАЛЬНИЙ ПОСІБНИК

**Полтава
ПУЕТ
2020**

УДК 606:628.1](075.8)
С22

Рекомендовано до видання, розміщення в електронній бібліотеці та використання в освітньому процесі вченою радою університету, протокол № 3 від 19 лютого 2020 р.

Автори:

Т. В. Сахно;
А. О. Семенов.

Рецензенти:

Г. М. Бойко, д. пед. н., професор, завідувач кафедри Полтавського інституту економіки і права;

В. Ю. Крикунова, професор кафедри біотехнології та хімії Полтавської державної аграрної академії.

Сахно Т. В.

С22 Біотехнологія води (water biotechnology) : навчальний посібник / Т. В. Сахно, А. О. Семенов. – Полтава : ПУЕТ, 2020. – 85 с. – 1 електрон. опт. диск (CD-R). – Текст укр., англ. мовами.

ISBN 978-966-184-380-5

Навчальний посібник присвячено вивченню фізичних і хімічних властивостей води, до якої пристосовані всі аспекти будови та функції клітин, приділено увагу структурі та функціям біомолекул, механізмам взаємодії молекул і водневим зв'язкам.

Підручник розраховано на студентів закладів вищої освіти спеціальності 162 Біотехнології та біоінженерія.

УДК 606:628.1](075.8)

ISBN 978-966-184-380-5

© Т. В. Сахно, А. О. Семенов, 2020
© Вищий навчальний заклад Укоопспілки
«Полтавський університет економіки і
торгівлі», 2020

ЗМІСТ

INTRODUCTION	4
ВСТУП.....	4
Weak Interactions in Aqueous Systems	5
Слабкі взаємодії у водних середовищах	5
Ionization of Water, Weak Acids, and Weak Bases	37
Дисоціація води. Слабкі кислоти та слабкі основи.....	37
Buffering against pH Changes in Biological Systems	53
Роль буферних систем у підтримці рН у біологічних системах.....	53
Water as a Reactant	65
Вода як реагент	65
The Fitness of the Aqueous Environment for Living Organisms	68
Придатність водного середовища для живих організмів	68
Key Terms	70
Ключові терміни	70
Further Reading	71
Подальше читання	71
Tasks	77
Задачі	77

INTRODUCTION

Water is the most abundant substance in living systems, making up 70% or more of the weight of most organisms. The first living organisms doubtless arose in an aqueous environment, and the course of evolution has been shaped by the properties of the aqueous medium in which life began.

This chapter begins with descriptions of the physical and chemical properties of water, to which all aspects of cell structure and function are adapted. The attractive forces between water molecules and the slight tendency of water to ionize are of crucial importance to the structure and function of biomolecules. We review the topic of ionization in terms of equilibrium constants, pH, and titration curves, and consider how aqueous solutions of weak acids or bases and their salts act as buffers against pH changes in biological systems. The water molecule and its ionization products, H^+ and OH^- , profoundly influence the structure, self-assembly, and properties of all cellular components, including proteins, nucleic acids, and lipids. The noncovalent interactions responsible for the strength and specificity of "recognition" among biomolecules are decisively influenced by the solvent properties of water, including its ability to form hydrogen bonds with itself and with solutes.

ВСТУП

Вода – найпоширеніша речовина в живих системах, що становить 70 % або більше від маси більшості організмів. Перші живі організми безперечно виникли у водному середовищі, і хід еволюції формувався властивостями водного середовища, у якому почалося життя.

Книга починається з описів фізичних та хімічних властивостей води, до яких пристосовані всі аспекти будови та функції клітин. Сили притягання між молекулами води та незначна тенденція до іонізації води мають вирішальне значення для структури та функції біомолекул. Ми розглядаємо тему іонізації з точки зору констант рівноваги, pH та кривих титрування, та як водні розчини слабких кислот або основ та їх солей діють як буфери проти зміни pH у біологічних системах. Молекула води та продукти її іонізації H^+ та OH^- глибоко впливають на структуру і властивості всіх клітинних компонентів, включаючи білки, нуклеїнові кислоти та ліпіди. На нековалентну взаємодію, що відповідає за міцність та специфічність «розпізнавання» серед біомолекул, визначально впливають властивості води, як розчинника, включаючи її здатність утворювати водневі зв'язки із собою та з розчинниками.

1.WEAK INTERACTIONS IN AQUEOUS SYSTEMS 1.СЛАБКІ ВЗАЄМОДІЇ У ВОДНИХ СЕРЕДОВИЩАХ

Hydrogen bonds between water molecules provide the cohesive forces that make water a liquid at room temperature and that favor the extreme ordering of molecules that is typical of crystalline water (ice). Polar biomolecules dissolve readily in water because they can replace water-water interactions with more energetically favorable water-solute interactions. In contrast, nonpolar biomolecules interfere with water-water interactions but are unable to form water-solute interactions—consequently, nonpolar molecules are poorly soluble in water. In aqueous solutions, nonpolar molecules tend to cluster together.

Hydrogen bonds and ionic, hydrophobic (Greek, “water-fearing”), and van der Waals interactions are individually weak, but collectively they have a very significant influence on the three-dimensional structures of proteins, nucleic acids, polysaccharides, and membrane lipids.

Водневі зв'язки між молекулами води забезпечують сили когезії, які роблять воду рідиною при кімнатній температурі і сприяють екстремальному впорядкуванню молекул, характерному для кристалічної води (льоду). Полярні біомолекули легко розчиняються у воді, оскільки вони можуть замінити взаємодію вода-вода на більш енергетично сприятливі взаємодії вода-розчин. Неполярні біомолекули навпаки, перешкоджають взаємодії вода-вода, але не здатні утворювати взаємодії вода-розчин. Отже, неполярні молекули погано розчиняються у воді. У водних розчинах неполярні молекули, як правило, скупчуються.

Водневі зв'язки, іонні, та взаємодії ван дер Ваальса індивідуально слабкі, але в сукупності вони мають вагомий вплив на тривимірну структуру білків, нуклеїнових кислот, полісахаридів та мембранних ліпідів.

TABLE 1 Melting Point, Boiling Point, and Heat of Vaporization of Some Common Solvents

ТАБЛИЦЯ 1 Температура плавлення, температура кипіння та теплота випаровування деяких звичайних розчинників

Solvents	Melting point (°C)	Boiling point (°C)	Heat of vaporization (Дж/г) (J/g)
Water	0	100	2,260
Methanol (CH ₃ OH)	—98	65	1,100
Ethanol (CH ₃ CH ₂ OH)	—117	78	854
Propanol (CH ₃ CH ₂ CH ₂ OH)	—127	97	687
Butanol CH ₃ (CH ₂) ₂ CH ₂ OH)	—90	117	590
Acetone (CH ₃ COCH ₃)	—95	56	523
Hexane (CH ₃ (CH ₂) ₄ CH ₃)	—98	69	423
Benzene (C ₆ H ₆)	6	80	394
Butane (CH ₃ (CH ₂) ₂ CH ₃)	—135	—0.5	381
Chloroform (CHCl ₃)	—63	61	247

Hydrogen Bonding Gives Water Its Unusual Properties

Water has a higher melting point, boiling point, and heat of vaporization than most other common solvents (Table 1). These unusual properties are a consequence of attractions between adjacent water molecules that give liquid water great internal cohesion. A look at the electron structure of the H_2O molecule reveals the cause of these intermolecular attractions.

Each hydrogen atom of a water molecule shares an electron pair with the central oxygen atom. The geometry of the molecule is dictated by the shapes of the outer electron orbitals of the oxygen atom, which are similar to the sp^3 bonding orbitals of carbon. These orbitals describe a rough tetrahedron, with a hydrogen atom at each of two corners and unshared electron pairs at the other two corners (Fig. 1a). The $\text{H}-\text{O}-\text{H}$ bond angle is 104.5° , slightly less than the 109.5° of a perfect tetrahedron because of crowding by the nonbonding orbitals of the oxygen atom. The oxygen nucleus attracts electrons more strongly than does the hydrogen nucleus (a proton); that is, oxygen is more electronegative. The sharing of electrons between H and O is therefore unequal; the electrons are more often in the vicinity of the oxygen atom than of the hydrogen. The result of this unequal electron sharing is two electric dipoles in the water molecule, one along each of the $\text{H}-\text{O}$ bonds; each hydrogen bears a partial positive charge (σ^+)

Водневі зв'язки надають воді незвичайні властивості

Вода має більш високу температуру плавлення, температуру кипіння та теплоту випаровування, ніж більшість інших поширених розчинників (табл. 1). Ці незвичайні властивості наслідок притягання між сусідніми молекулами води, які надають рідкій воді велику внутрішню згуртованість. Погляд на електронну структуру молекули H_2O виявляє причину цих міжмолекулярних взаємодій.

Кожен атом Гідрогену молекули води розділяє електронну пару з центральним атомом Оксигену. Геометрія молекули продиктована формами зовнішніх орбіталей електронів атома Оксигену, які схожі на sp^3 -зв'язуючі орбіталі Карбону. Ці орбіталі описують грубий тетраедр з атомом водню у кожному з двох кутів та неподіленими парами електронів у двох інших кутах (рис. 1а). Кут зв'язку $\text{H}-\text{O}-\text{H}$ дорівнює 104.5° менше, ніж 109.5° ідеального тетраедра через скупчення розпушувальних орбіталей атома кисню. Ядро кисню притягує електрони сильніше, ніж ядро водню (протон); тобто кисень є більш електронегативним. Тому розподіл електронів між H і O є нерівномірним, електрони частіше знаходяться поблизу атома кисню, ніж водню. Результатом цього нерівномірного обміну електронами є два електричних диполя у молекулі води, по одному вздовж кожного зі зв'язків $\text{H}-\text{O}$; кожен водень несе частковий позитивний заряд (σ^+), а атом кисню несе частковий негативний заряд, рівний сумі двох часткових позитивів ($2\sigma^+$). У результаті між атомом кисню однієї молекули води та

and the oxygen atom bears a partial negative charge equal to the sum of the two partial positives ($2\sigma^+$). As a result, there is an electrostatic attraction between the oxygen atom of one water molecule and the hydrogen of another (Fig. 1c), called a hydrogen bond. Throughout this book, we represent hydrogen bonds with three parallel blue lines, as in Fig. 1c.

Hydrogen bonds are relatively weak. Those in liquid water have a bond dissociation energy (the energy required to break a bond) of about 23kJ/mol, compared with 470 kJ/mol for the covalent O–H bond in water or 348 kJ/mol for a covalent C–C bond.

воднем іншої (рис. 1с) виникає електростатичне притягування, яке називається водневим зв'язком. У цій роботі ми представляємо водневі зв'язки трьома паралельними синіми лініями, як на рисунку 1с.

Водневі зв'язки відносно слабкі. Водневі зв'язки, що знаходяться у рідкій воді, мають енергію дисоціації зв'язку (енергію, необхідну для розриву зв'язку) близько 23 кДж/моль, порівняно з 470 кДж/моль для ковалентного зв'язку в О–Н у воді або 348 кДж/моль для ковалентного зв'язку С–С.

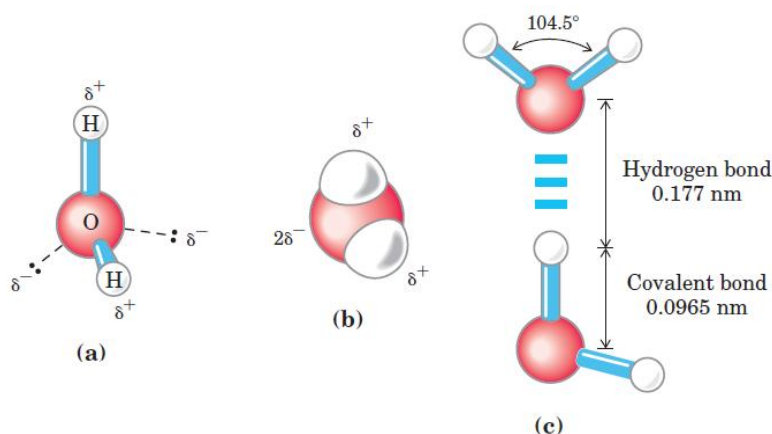


FIGURE1 Structure of the water molecule

Рисунок 1 Структура молекули води

The dipolar nature of the H_2O molecule is shown by (a) ball-and-stick and (b) space-filling models. The dashed lines in (a) represent the nonbonding orbitals. There is a nearly tetrahedral arrangement of the outer-

Показана дипольна природа молекули H_2O : (a) кулестержнева модель води (b) масштабна модель. Пунктирні лінії в (a) представляють розпушуючі орбіталі. Існує майже тетраедричне розташування електронних пар зовнішньої

shell electron pairs around the oxygen atom; the two hydrogen atoms have localized partial positive charges (σ^+) and the oxygen atom has a partial negative charge (σ^-).

(c) Two H_2O molecules joined by a hydrogen bond (designated here, and throughout this book, by three blue lines) between the oxygen atom of the upper molecule and a hydrogen atom of the lower one. Hydrogen bonds are longer and weaker than covalent O–H bonds.

The hydrogen bond is about 10% covalent, due to overlaps in the bonding orbitals, and about 90% electrostatic. At room temperature, the thermal energy of an aqueous solution (the kinetic energy of motion of the individual atoms and molecules) is of the same order of magnitude as that required to break hydrogen bonds. When water is heated, the increase in temperature reflects the faster motion of individual water molecules. At any given time, most of the molecules in liquid water are engaged in hydrogen bonding, but the lifetime of each hydrogen bond is just 1 to 20 picoseconds ($1\text{ps} = 10^{-12}\text{s}$); upon breakage of one hydrogen bond, another hydrogen bond forms, with the same partner or a new one, within 0.1ps.

The apt phrase “flickering clusters” has been applied to the short-lived groups of water molecules interlinked by hydrogen bonds in liquid water. The sum of all the hydrogen bonds between H_2O molecules

оболонки навколо атома Оксигену; на двох атомах Гідрогену локалізовані часткові позитивні заряди (σ^+), а атом Оксигену має частковий негативний заряд (σ^-).

(c) Дві молекули H_2O сполучені водневим зв'язком (позначеним в цій книзі трьома синіми лініями) між атомом Оксигену верхньої молекули та атомом Гідрогену нижньої. Водневі зв'язки довші та слабші, ніж ковалентні зв'язки O–H.

Водневий зв'язок становить близько 10 % ковалентного, через перекриття на орбіталях зв'язування і близько 90 % електростатичного. При кімнатній температурі теплова енергія водного розчину (кінетична енергія руху окремих атомів і молекул) має той самий порядок, що і енергія, необхідна для розриву водневих зв'язків. При нагріванні води підвищення температури визиває швидший рух окремих молекул води. У будь-який момент більшість молекул у рідкій воді бере участь у водневому зв'язку, але час життя кожного водневого зв'язку становить лише від 1 до 20 пікосекунд ($1\text{пс} = 10^{-12}\text{с}$); при розриві одного водневого зв'язку утворюється інший водневий зв'язок із тим же партнером або новим, протягом 0,1пс.

Влучну фразу «мерехтливі кластери» застосовують до недовговічних груп молекул води, з'єднаних водневими зв'язками у рідкій воді. Сума всіх водневих

confers great internal cohesion on liquid water. Extended networks of hydrogen-bonded water molecules also form bridges between solutes (proteins and nucleic acids, for example) that allow the larger molecules to interact with each other over distances of several nanometers without physically touching.

The nearly tetrahedral arrangement of the orbitals about the oxygen atom (Fig. 1a) allows each water molecule to form hydrogen bonds with as many as four neighboring water molecules. In liquid water at room temperature and atmospheric pressure, however, water molecules are disorganized and in continuous motion, so that each molecule forms hydrogen bonds with an average of only 3.4 other molecules. In ice, on the other hand, each water molecule is fixed in space and forms hydrogen bonds with a full complement of four other water molecules to yield a regular lattice structure (Fig.2).

зв'язків між молекулами H_2O надає велику внутрішню когезію¹ рідкій воді. Розширені мережі водневих зв'язків молекул води також утворюють мости між розчиненими речовинами (білки та нуклеїнові кислоти, наприклад), які дозволяють більшим молекулам взаємодіяти між собою на відстані кількох нанометрів, не торкаючись фізично.

Майже тетраедричне розташування орбіталей атома кисню (рис. 1a) дозволяє кожній молекулі води утворювати водневі зв'язки з чотирма сусідніми молекулами води. У рідкій воді при кімнатній температурі та атмосферному тиску молекули води дезорганізуються та мають постійний рух, так що кожна молекула утворює водневі зв'язки у середньому лише з 3,4 інших молекул. З іншого боку, в льоду кожна молекула води фіксується у просторі й утворює водневі зв'язки з повним набором чотирьох інших молекул води, щоб отримати правильну структуру ґратки (рис. 2).

¹ сила зчеплення молекул води між собою

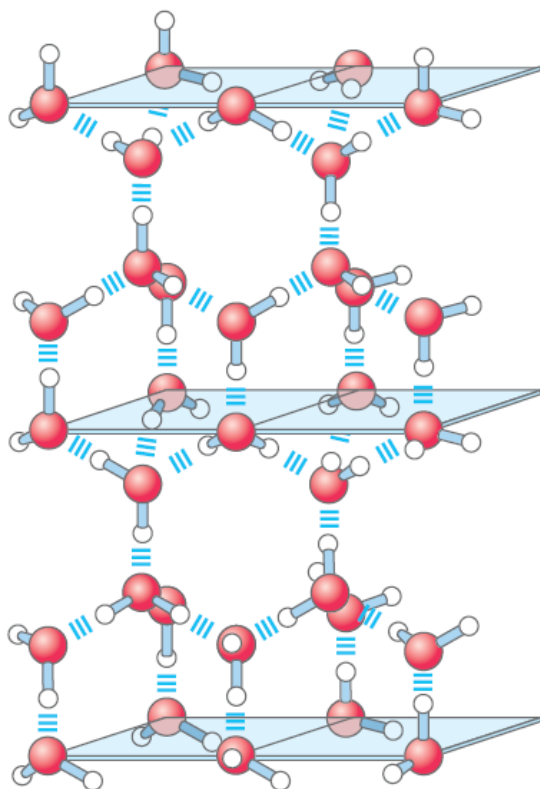
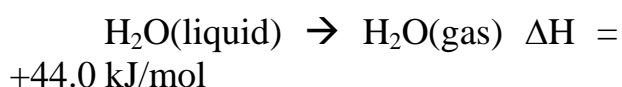
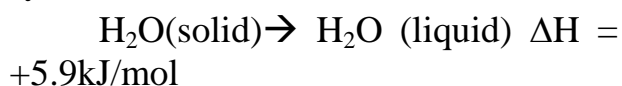


FIGURE 2 Hydrogen bonding in ice. In ice, each water molecule forms the maximum of four hydrogen bonds, creating a regular crystal lattice. By contrast, in liquid water at room temperature and atmospheric pressure, each water molecule hydrogen-bonds with an average of 3.4 other water molecules. This crystal lattice of ice makes it less dense than liquid water, and thus ice floats on liquid water.

Рисунок 2 Сполучення атомів Гідрогену льоду. У льоді кожна молекула води утворює максимум чотири водневі зв'язки, створюючи звичайну кристалічну решітку. Навпаки, у рідкій воді кімнатної температури та атмосферного тиску кожна молекула води зв'язується воднем із середнім значенням 3,4 інших молекул води. Ця кристалічна решітка льоду робить її менш щільною, ніж рідка вода і, таким

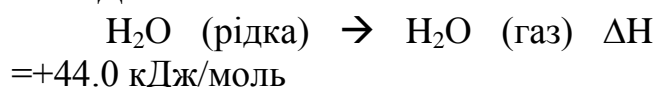
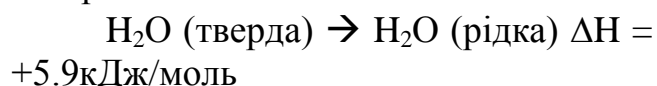
чином, лід плаває на рідкій воді.

Breaking a sufficient proportion of hydrogen bonds to destabilize the crystal lattice of ice requires much thermal energy, which accounts for the relatively high melting point of water (Table 1). When ice melts or water evaporates, heat is taken up by the system:



During melting or evaporation, the entropy of the aqueous system increases as more highly ordered arrays of water molecules relax into the less orderly hydrogenbonded arrays in liquid water or the wholly disordered gaseous state. At room temperature, both the melting of ice and the evaporation of water occur spontaneously; the tendency of the water molecules to associate

Для розриву достатньої частки водневих зв'язків для дестабілізації кристалічної решітки льоду потрібна значна теплова енергія, що обумовлює відносно високу температуру плавлення води (табл. 1). Коли лід тоне або випаровується вода, система забирає тепло:



Під час плавлення або випаровування ентропія водної системи зростає, оскільки більш упорядковані масиви молекул води переходять у менш упорядковані водородні масиви в рідкій воді або повністю неупорядкований газоподібний стан. При кімнатній температурі відбувається як плавлення льоду, так і випаровування води мимовільно; тенденція молекул води до асоціації через водневі зв'язки переважає

through hydrogen bonds is outweighed by the energetic push toward randomness.

Recall that the free-energy change (ΔG) must have a negative value for a process to occur spontaneously:

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

where ΔG represents the driving force, ΔH the enthalpy change from making and breaking bonds, and ΔS the change in randomness. Because ΔH is positive for melting and evaporation, it is clearly the increase in entropy (ΔS) that makes ΔG negative and drives these transformations.

енергетичним поштовхам до випадковості.

Нагадаємо, що зміна вільної енергії (ΔG) має негативне значення для того, щоб процес відбувся спонтанно:

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

де ΔG рушійна сила,

ΔH зміна ентальпії від утворення та розриву зв'язків,

а ΔS – зміна ентропії. Оскільки ентропія має позитивне значення для плавлення та випаровування, очевидно, що збільшення ентропії (ΔS) робить ΔG негативним і призводить до цих перетворень.

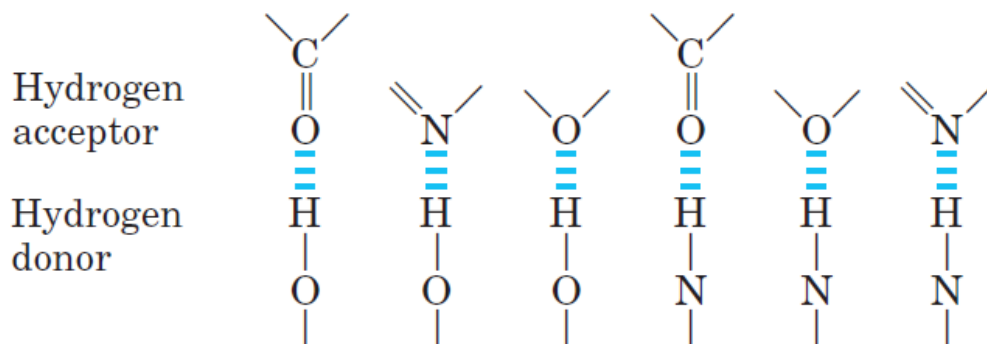


FIGURE 3 Common hydrogen bonds in biological systems. The hydrogen acceptor is usually oxygen or nitrogen; the hydrogen donor is another electronegative atom. Рисунок 3 Загальні водневі зв'язки у біологічних системах. Акцептором водню зазвичай є кисень або азот; донор водню – ще один електронегативний атом.

Water Forms Hydrogen Bonds with Polar Solutes

Hydrogen bonds are not unique to water. They readily form between an electronegative atom (the hydrogen acceptor, usually oxygen or nitrogen with a lone pair of electrons) and a hydrogen atom covalently bonded to another electronegative atom (the hydrogen donor) in the same or another molecule (Fig. 3). Hydrogen atoms covalently bonded to carbon atoms do

Вода утворює водневі зв'язки з полярними розчиненими речовинами. Водневі зв'язки властиві не лише воді. Вони легко утворюються між електронегативним атомом (акцептором водню, як правило, киснем чи азотом із нерозділеною парою електронів) та атомом водню, ковалентно пов'язаним з іншим електронегативним атомом (донором водню) у тій чи іншій молекулі (рис. 3). Атоми водню, ковалентно пов'язані з атомами вуглецю, не беруть участі у водневому зв'язку, оскільки вуглець є

not participate in hydrogen bonding, because carbon is only slightly more electronegative than hydrogen and thus the C–H bond is only very weakly polar. The distinction explains why butanol ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{OH}$) has a relatively high boiling point of 117°C , whereas butane ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$) has a boiling point of only $0,5^\circ\text{C}$. Butanol has a polar hydroxyl group and thus can form intermolecular hydrogen bonds. Uncharged but polar biomolecules such as sugars dissolve readily in water because of the stabilizing effect of hydrogen bonds between the hydroxyl groups or carbonyl oxygen of the sugar and the polar water molecules. Alcohols, aldehydes, ketones, and compounds containing N–H bonds all form hydrogen bonds with water molecules (Fig. 4) and tend to be soluble in water.

Hydrogen bonds are strongest when the bonded molecules are oriented to maximize electrostatic interaction, which occurs when the hydrogen atom and the two atoms that share it are in a straight line—that is, when the acceptor atom is in line with the covalent bond between the donor atom and H (Fig. 5). Hydrogen bonds are thus highly directional and capable of holding two hydrogen-bonded molecules or groups in a specific geometric arrangement. As we shall see later, this property of hydrogen bonds confers very precise three-dimensional structures on protein and nucleic acid molecules, which have many intramolecular hydrogen bonds.

більш електронегативним, ніж водень, і таким чином зв'язок C–H дуже слабкополярний. Відмінність пояснює, чому бутанол ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{OH}$) має відносно високу температуру кипіння 117°C , тоді як бутан ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$) має температуру кипіння лише $0,5^\circ\text{C}$. Бутанол має полярну гідроксильну групу і, таким чином, може утворювати міжмолекулярні водневі зв'язки. Незаряджені, але полярні біомолекули, такі як цукри, легко розчиняються у воді через стабілізуючу дію водневих зв'язків між гідроксильними групами або карбонільним киснем цукру та полярними молекулами води. Спирти, альдегіди, кетони та сполуки, що містять зв'язки N–H, утворюють водневі зв'язки з молекулами води (рис. 4) і, як правило, розчиняються у воді.

Водневі зв'язки є найбільш сильними, коли пов'язані молекули орієнтовані на максимізацію електростатичної взаємодії, яка виникає, коли атом водню та два атоми, які його ділять, знаходяться на прямій лінії, тобто коли атом акцептора знаходиться на одній прямій з ковалентним зв'язком атому донора та H (рис. 5). Водневі зв'язки, таким чином, є висконаправленими і здатні утримувати дві молекули або групи, пов'язані з воднем, у певному геометричному розташуванні. Як ми побачимо згодом, ця властивість водневих зв'язків надає дуже точні тривимірні структури молекулам білка та нуклеїновим кислотам, які мають багато внутрішньомолекулярних водневих зв'язків.

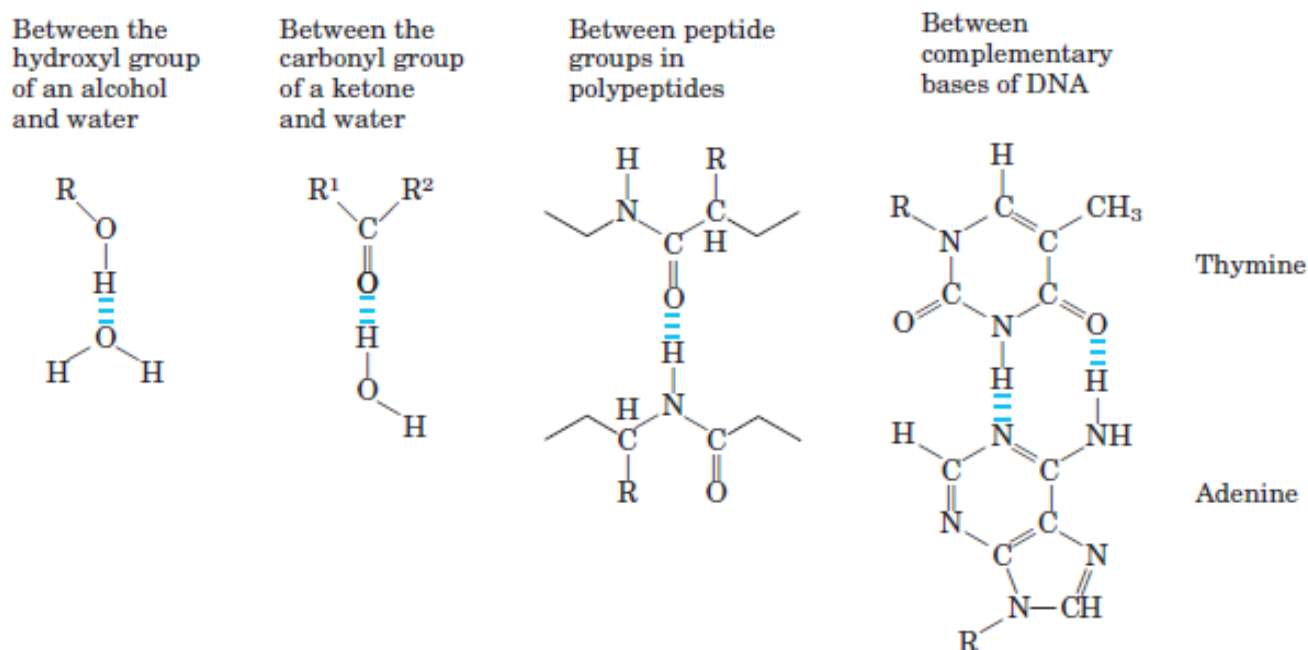


FIGURE 4 Some biologically important hydrogen bonds.

Рис.4 Деякі біологічно важливі водневі зв'язки.

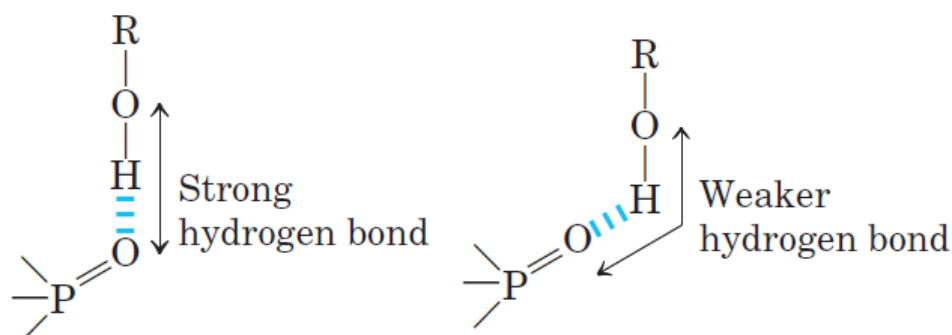


FIGURE 5 Directionality of the hydrogen bond. The attraction between the partial electric charges (see Fig.1) is greatest when the three atoms involved (in this case O, H, and O) lie in a straight line.

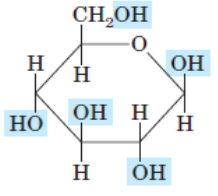
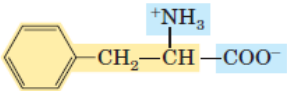
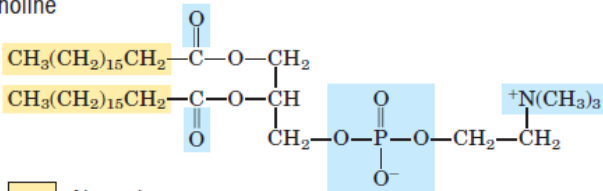

When the hydrogen-bonded moieties are structurally constrained (as when they are parts of a single protein molecule, for example), this ideal geometry may not be possible and the resulting hydrogen bond is weaker.

Спрямованість водневого зв'язку. Притягнення між частковими електричними зарядами (див. рис. 1) є найбільшою, коли три залучені атоми (у даному випадку O, H та O) лежать на одній прямій лінії.

Коли ділянки, пов'язані з воднем, структурно обмежені (як, наприклад, коли вони є частиною однієї молекули білка), ця ідеальна геометрія стає неможливою, і отриманий водневий зв'язок слабшає.

TABLE 2 Some Examples of Polar, Nonpolar, and Amphipathic Biomolecules (Shown as Ionic Forms at pH 7)

ТАБЛИЦЯ 2 Деякі приклади полярних, неполярних та амфіфільних біомолекул (показані як іонні форми при pH 7)

Polar	Nonpolar
Glucose 	Typical wax $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_6-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})\text{O}-$ $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}_2-$
Glycine $^+\text{NH}_3-\text{CH}_2-\text{COO}^-$ Aspartate $^-\text{OOC}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{COO}^-)-\text{COO}^-$	Phenylalanine 
Lactate $\text{CH}_3-\text{CH}(\text{OH})-\text{COO}^-$ Glycerol $\text{HOCH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2\text{OH}$	Phosphatidylcholine 
	

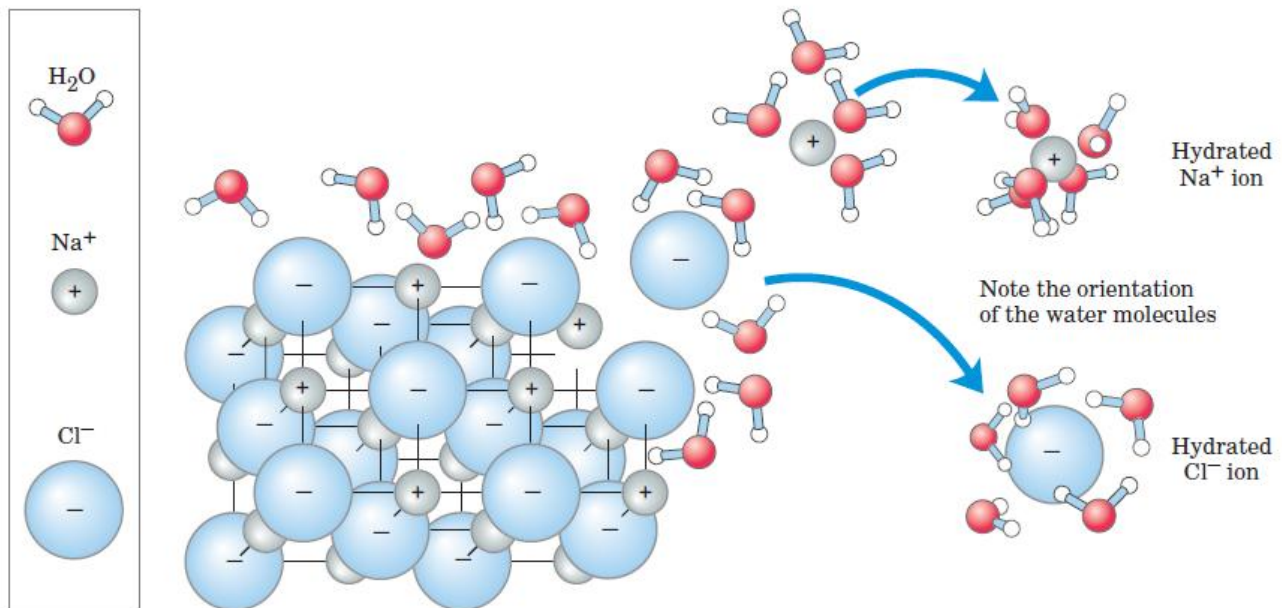


FIGURE 6 Water as solvent. Water dissolves many crystalline salts by hydrating their component ions. The NaCl crystal lattice is disrupted as water molecules cluster about the Cl^- and Na^+ ions. The ionic charges are partially neutralized, and the electrostatic attractions necessary for lattice formation are weakened.

Рисунок 6 Вода як розчинник. Вода розчиняє багато кристалічних солей гідратацією їх іонів. Кристалічна решітка NaCl порушується, коли молекули води скупчуються навколо іонів Cl^- та Na^+ . Іонні заряди частково нейтралізуються, а електростатичні заряди, необхідні для утворення ґратки, послаблюються.

Water Interacts Electrostatically with Charged Solutes

Water is a polar solvent. It readily dissolves most biomolecules, which are generally charged or polar compounds (Table 2); compounds that dissolve easily in water are **hydrophilic** (Greek, “water-loving”). In contrast, nonpolar solvents such as chloroform and benzene are poor solvents for polar biomolecules but easily dissolve those that are **hydrophobic**—nonpolar molecules such as lipids and waxes.

Water dissolves salts such as NaCl by hydrating and stabilizing the Na^+ and Cl^- ions, weakening the electrostatic interactions between them and thus counteracting their tendency to associate in a crystalline lattice (Fig. 6). The same factors apply to charged biomolecules, compounds with functional groups such as ionized carboxylic acids ($-\text{COO}^-$), protonated amines ($-\text{NH}_3^+$), and phosphate esters or anhydrides. Water readily dissolves such compounds by replacing solute-solute hydrogen bonds with solute-water hydrogen bonds, thus screening the electrostatic interactions between solute molecules.

Water is especially effective in screening the electrostatic interactions between dissolved ions because it has a high dielectric constant, a physical property reflecting the number of dipoles in a solvent. The strength, or force (F), of ionic interactions in a solution depends upon the magnitude of the charges (Q), the distance between the charged groups (r), and the dielectric constant (ϵ) of the

Вода електростатично взаємодіє із зарядженими розчинниками

Вода - полярний розчинник. Вона легко розчиняє більшість біомолекул, які зазвичай є зарядженими або полярними сполуками (табл. 2); сполуки, які легко розчиняються у воді, називають **гідрофільними** (грецька, «водолюбна»). Навпаки, неполярні розчинники, такі як хлороформ та бензол, це погані розчинники для полярних біомолекул, але легко розчиняють **гідрофобні** неполярні молекули, такі як ліпіди та воски.

Вода розчиняє солі, такі як NaCl, гідратацією та стабілізацією іонів Na^+ та Cl^- , послаблюючи електростатичну взаємодію між ними і, таким чином, протидіючи їх схильності до приєднання до кристалічної решітки (рис. 6). Ті ж фактори застосовують до заряджених біомолекул, сполук з функціональними групами, такими як іонізовані карбонові кислоти ($-\text{COO}^-$), протонізовані аміни ($-\text{NH}_3^+$), ефіри або ангідриди фосфорної кислоти. Вода легко розчиняє такі сполуки, замінюючи нерозчинені водневі зв'язки водорозчинними водневими зв'язками, тим самим екрануючи електростатичні взаємодії між молекулами розчинених речовин.

Вода особливо ефективна для екранування електростатичних взаємодій між розчиненими іонами, оскільки вона має високу діелектричну постійну, фізична властивість, яка відображає величину диполя у розчиннику. Величина або сила (F) іонних взаємодій у розчині залежить від величини зарядів (Q), відстані між зарядженими групами (r) та діелектричної постійною (ϵ) розчинника,

solvent in which the interactions occur:

$$F = \frac{Q_1 Q_2}{\epsilon r^2}$$

For water at 25°C, ϵ (which is dimensionless) is 78.5, and for the very nonpolar solvent benzene, ϵ is 4.6. Thus, ionic interactions are much stronger in less polar environments. The dependence on r^2 is such that ionic attractions or repulsions operate only over short distances—in the range of 10 to 40 nm (depending on the electrolyte concentration) when the solvent is water.

Entropy Increases as Crystalline Substances Dissolve

As a salt such as NaCl dissolves, the Na⁺ and Cl⁻ ions leaving the crystal lattice acquire far greater freedom of motion (Fig. 2–6). The resulting increase in entropy (randomness) of the system is largely responsible for the ease of dissolving salts such as NaCl in water.

In thermodynamic terms, formation of the solution occurs with a favorable free-energy change: $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, where ΔH has a small positive value and $T\Delta S$ a large positive value; thus ΔG is negative..

у якому відбуваються взаємодії :

$$F = \frac{Q_1 Q_2}{\epsilon r^2}$$

Для води при 25°C ϵ ця величина складає 78,5 (безрозмірна), а для самого неполярного розчинника – бензолу ϵ – 4,6. Таким чином, іонні взаємодії значно сильніші у менш полярних середовищах. Залежність від r^2 така, що іонні притягання або відштовхування працюють лише на невеликих відстанях - у межах від 10 до 40 нм (залежно від концентрації електроліту), коли розчинником є вода.

Ентропія збільшується у міру розчинення кристалічних речовин

У міру розчинення солі, такої як NaCl, іони Na⁺ та Cl⁻, що залишають кристалічну решітку, набувають значно більшу свободу руху (рис. 2–6). Збільшення ентропії (випадковості) системи в результаті розчинення значною мірою відповідає за легкість розчинення солей, таких як NaCl у воді.

У термодинамічному плані утворення розчину відбувається при сприятливій зміні вільної енергії: $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, де ΔH має мале позитивне значення, а $T\Delta S$ – велике позитивне значення; таким чином ΔG має негативне значення.

TABLE 3 Solubilities of Some Gases in Water
ТАБЛИЦЯ 3 Розчинність деяких газів у воді

Gas	Structure*	Polarity	Solubility in water (g/L) [†]
Nitrogen	$\text{N}\equiv\text{N}$	Nonpolar	0.018 (40 °C)
Oxygen	$\text{O}=\text{O}$	Nonpolar	0.035 (50 °C)
Carbon dioxide	$\begin{array}{c} \delta^- \quad \quad \delta^- \\ \longleftarrow \quad \longrightarrow \\ \text{O}=\text{C}=\text{O} \end{array}$	Nonpolar	0.97 (45 °C)
Ammonia	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \\ \diagdown \quad \quad / \\ \text{N} \\ \downarrow \delta^- \end{array}$	Polar	900 (10 °C)
Hydrogen sulfide	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \quad \text{H} \\ \diagdown \quad / \\ \text{S} \\ \downarrow \delta^- \end{array}$	Polar	1,860 (40 °C)

*The arrows represent electric dipoles; there is a partial negative charge (σ^-) at the head of the arrow, a partial positive charge (σ^+) not shown here) at the tail.

†Note that polar molecules dissolve far better even at low temperatures than do nonpolar molecules at relatively high temperatures.

* Стрілки – це електричні диполі; частковий від'ємний заряд на голові стрілки, частковий позитивний заряд (тут не показано) на хвості.

† Зауважте, що полярні молекули розчиняються набагато краще навіть при низькій температурі, ніж неполярні молекули при відносно високій температурі.

Nonpolar Gases Are Poorly Soluble in Water

The molecules of the biologically important gases CO_2 , O_2 , and N_2 are nonpolar. In O_2 and N_2 , electrons are shared equally by both atoms. In CO_2 , each $\text{C}=\text{O}$ bond is polar, but the two dipoles are oppositely directed and cancel each other (Table 3). The movement of molecules from the disordered gas phase into aqueous solution constrains their motion and the motion of water molecules and therefore represents a decrease in entropy. The nonpolar nature of these gases and the decrease in entropy when they enter solution combine to

Неполярні гази погано розчиняються у воді

Молекули біологічно важливих газів CO_2 , O_2 та N_2 неполярні. В O_2 і N_2 електрони діляться однаково обома атомами. У CO_2 кожен зв'язок $\text{C}=\text{O}$ є полярним, але два диполі протилежно спрямовані та скасовують один одного (табл. 3). Рух молекул з неупорядкованої газової фази у водний розчин обмежує їх рух і рух молекул води і, цей процес протікає зі зменшенням ентропії. Неполярність цих газів та зменшення ентропії при попаданні їх у розчин поєднуються, завдяки чому вони погано розчиняються у воді (табл. 3). Деякі організми мають водорозчинні білки-носії (наприклад, гемоглобін та

make them very poorly soluble in water (Table 3). Some organisms have water-soluble carrier proteins (hemoglobin and myoglobin, for example) that facilitate the transport of O_2 . Carbon dioxide forms carbonic acid (H_2CO_3) in aqueous solution and is transported as the HCO_3^- (bicarbonate) ion, either free—bicarbonate is very soluble in water (~ 100 g/L at $25^\circ C$)—or bound to hemoglobin. Two other gases, NH_3 and H_2S , also have biological roles in some organisms; these gases are polar and dissolve readily in water.

Nonpolar Compounds Force Energetically Unfavorable Changes in the Structure of Water

When water is mixed with benzene or hexane, two phases form; neither liquid is soluble in the other. Nonpolar compounds such as benzene and hexane are hydrophobic—they are unable to undergo energetically favorable interactions with water molecules, and they interfere with the hydrogen bonding among water molecules. All molecules or ions in aqueous solution interfere with the hydrogen bonding of some water molecules in their immediate vicinity, but polar or charged solutes (such as $NaCl$) compensate for lost water-water hydrogen bonds by forming new solute-water interactions. The net change in enthalpy (ΔH) for dissolving these solutes is generally small.

Hydrophobic solutes, however, offer no such compensation, and their addition to water may therefore result in a small gain of enthalpy; the breaking of hydrogen bonds between

міоглобін), які полегшують транспортування O_2 . Двоокис вуглецю утворює вуглекислоту (H_2CO_3) у водному розчині і транспортується як іон HCO_3^- (бікарбонат), вільний – бікарбонат гарно розчинний у воді (~ 100 г/л при $25^\circ C$) або пов'язується з гемоглобіном. Два інших гази, NH_3 та H_2S , також мають біологічну роль у деяких організмах; ці гази полярні і легко розчиняються у воді.

Неполярні сполуки зумовлюють енергетично несприятливі зміни у структурі води

Коли вода змішується з бензолом або гексаном, утворюються дві фази; жодна рідина не розчинна в другій. Неполарні сполуки, такі як бензол та гексан гідрофобні – вони не здатні зазнавати енергетично сприятливих взаємодій з молекулами води, і перешкоджають водневому зв'язку між молекулами води. Всі молекули або іони у водному розчині перешкоджають зв'язку водню деяких молекул води у їх безпосередній близькості, але полярні або заряджені розчинники (наприклад, $NaCl$) компенсують втрачені водно-водні водневі зв'язки, утворюючи нові взаємодії солют-вода. Загальна зміна ентальпії (ΔH) для розчинення цих розчинених речовин у цілому невелика.

Однак гідрофобні розчинники не пропонують такої компенсації, і тому їх додавання до води може призвести до невеликого посилення ентальпії; розрив водневих зв'язків між молекулами води

water molecules takes up energy from the system. Furthermore, dissolving hydrophobic compounds in water produces a measurable decrease in entropy. Water molecules in the immediate vicinity of a nonpolar solute are constrained in their possible orientations as they form a highly ordered cagelike shell around each solute molecule. These water molecules are not as highly oriented as those in **clathrates**, crystalline compounds of nonpolar solutes and water, but the effect is the same in both cases: the ordering of water molecules reduces entropy. The number of ordered water molecules, and therefore the magnitude of the entropy decrease, is proportional to the surface area of the hydrophobic solute enclosed within the cage of water molecules. The freeenergy change for dissolving a nonpolar solute in water is thus unfavorable:

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

where ΔH has a positive value, ΔS has a negative value, and ΔG is positive.

забирає енергію із системи. Крім того, розчинення гідрофобних сполук у воді призводить до помітного зниження ентропії. Молекули води, що знаходяться у безпосередній близькості від неполярної розчиненої речовини, обмежені у своїх можливих орієнтаціях, оскільки вони утворюють сильно впорядковану оболонку навколо кожної молекули розчиненої речовини. Ці молекули води не настільки сильно орієнтовані, як у клатратах, кристалічних сполуках неполярних розчинних речовин та води, але ефект однаковий в обох випадках: впорядкування молекул води зменшує ентропію. Кількість упорядкованих молекул води, а отже, і величина ентропії зменшується, пропорційно площі поверхні гідрофобної розчиненої речовини, укладеної в клітку молекул води. Зміна вільної енергії для розчинення неполярного розчинника у воді, таким чином, несприятлива:

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

де ΔH має позитивне значення,
 ΔS – негативне значення,
а ΔG – позитивне..

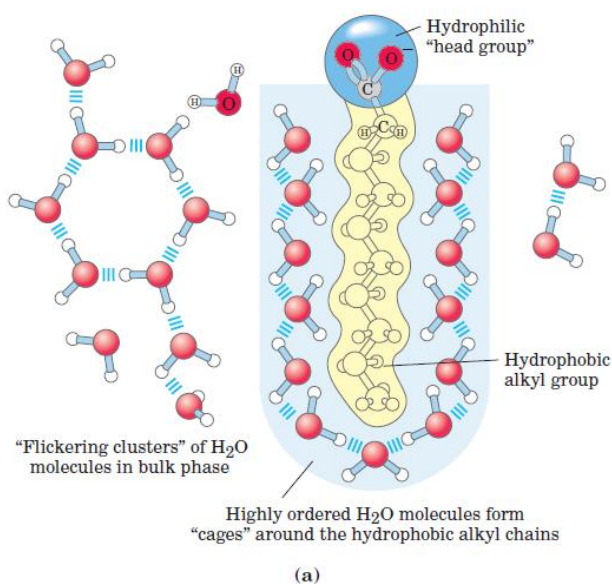
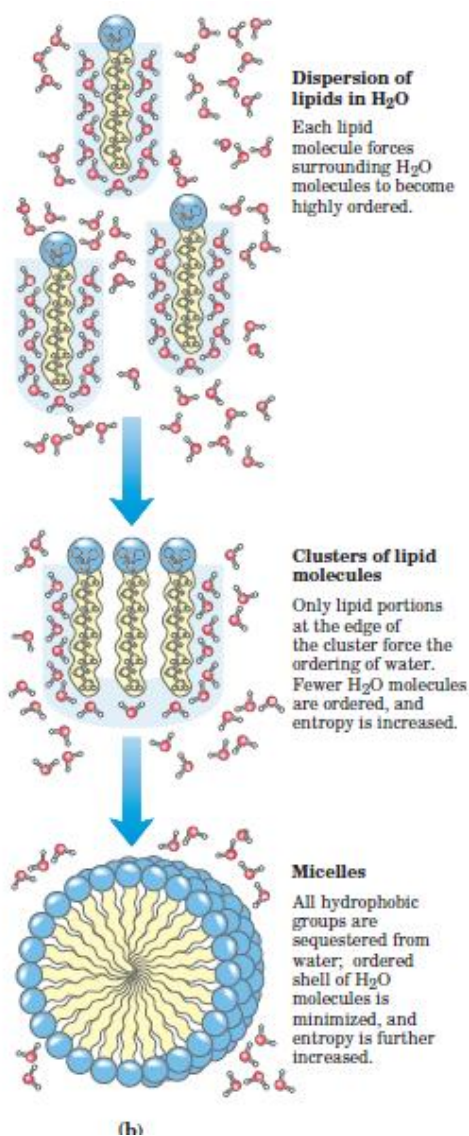


FIGURE 7 Amphipathic compounds in aqueous solution. (a) Longchain fatty acids have very hydrophobic alkyl chains, each of which is surrounded by a layer of highly ordered water molecules.

Рисунок 7 Амфіфільні сполуки у водному розчині.

(a) Жирні кислоти з довгим ланцюгом мають дуже гідрофобні алкільні ланцюги, кожен з яких оточений шаром високо упорядкованих молекул води.



(b) By clustering together in micelles, the fatty acid molecules expose the smallest possible hydrophobic surface area to the water, and fewer water molecules are required in the shell of ordered water. The energy gained by freeing immobilized water molecules stabilizes the micelle.

б) Об'єднавшись у міцели, молекули жирних кислот піддають воді якнайменшу гідрофобну поверхню, а в оболонці впорядкованої води потрібно менше молекул води. Енергія, здобута вивільненням іммобілізованих молекул води, стабілізує міцели.

Amphipathic compounds contain regions that are polar (or charged) and regions that are nonpolar (Table 2).

Амфіфільні сполуки містять полярні (або заряджені) області та неполярні (табл. 2). Коли амфіфільна

When an amphipathic compound is mixed with water, the polar, hydrophilic region interacts favorably with the solvent and tends to dissolve, but the nonpolar, hydrophobic region tends to avoid contact with the water (Fig. 7a). The nonpolar regions of the molecules cluster together to present the smallest hydrophobic area to the aqueous solvent, and the polar regions are arranged to maximize their interaction with the solvent (Fig. 7b). These stable structures of amphipathic compounds in water, called **micelles**, may contain hundreds or thousands of molecules. The forces that hold the nonpolar regions of the molecules together are called **hydrophobic interactions**. The strength of hydrophobic interactions is not due to any intrinsic attraction between nonpolar moieties. Rather, it results from the system's achieving greatest thermodynamic stability by minimizing the number of ordered water molecules required to surround hydrophobic portions of the solute molecules.

Many biomolecules are amphipathic: proteins, pigments, certain vitamins, and the sterols and phospholipids of membranes all have polar and nonpolar surface regions. Structures composed of these molecules are stabilized by hydrophobic interactions among the nonpolar regions. Hydrophobic interactions among lipids, and between lipids and proteins, are the most important determinants of structure in biological membranes. Hydrophobic interactions between nonpolar amino acids also stabilize the three-dimensional structures of proteins.

Hydrogen bonding between water

сполука змішується з водою, полярна, гідрофільна область взаємодіє з розчинником і має тенденцію до розчинення, але неполярна, гідрофобна область має тенденцію уникати контакту з водою (рис. 7a). Неполярні ділянки молекул кластеруються разом, щоб представити найменшу гідрофобну область водного розчинника, а полярні області влаштовані таким чином, щоб максимально взаємодіяти з розчинником (рис. 7b). Ці стійкі структури амфіпатичних сполук у воді, що називаються **міцелами**, можуть містити сотні чи тисячі молекул. Сили, які утримують неполярні ділянки молекул разом, називають **гідрофобними взаємодіями**. Сила гідрофобних взаємодій не зумовлена будь-яким внутрішнім потягом між неполярними фрагментами. Швидше, це результат досягнення найбільшої термодинамічної стабільності системи за рахунок мінімізації кількості впорядкованих молекул води, необхідних для оточення гідрофобних частин молекул розчинника.

Багато біомолекул є амфіпатичними: протеїни, пігменти, певні вітаміни, а також стероли та фосфоліпіди мембран мають полярні та неполярні ділянки поверхні. Структури, складені з цих молекул, стабілізуються гідрофобними взаємодіями між неполярними областями. Гідрофобні взаємодії між ліпідами та між ліпідами та білками є найважливішими детермінантами структури у біологічних мембранах. Гідрофобні взаємодії між неполярними амінокислотами також стабілізують тривимірну структуру білків.

Сполучення водню між водою та полярними розчинниками також

and polar solutes also causes some ordering of water molecules, but the effect is less significant than with nonpolar solutes. Part of the driving force for binding of a polar substrate (reactant) to the complementary polar surface of an enzyme is the entropy increase as the enzyme displaces ordered water from the substrate (Fig. 8).

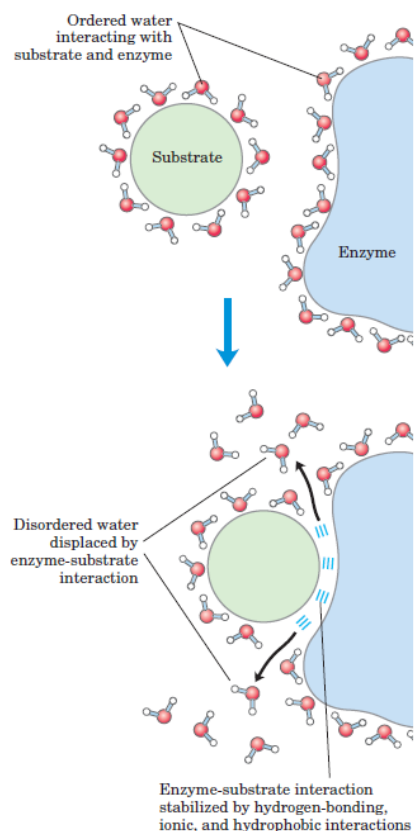


FIGURE 8 Release of ordered water favors formation of an enzyme-substrate complex. While separate, both enzyme and substrate force neighboring water molecules into an ordered shell. Binding of substrate to enzyme releases some of the ordered water, and the resulting increase in entropy provides a thermodynamic push toward formation of the enzyme-substrate complex.

Рисунок 8 Вивільнення впорядкованої води сприяє формуванню ферментно-субстратного комплексу. Хоча окремо і фермент, і субстрат змушують сусідні молекули води в упорядковану оболонку. Зв'язування субстрату з ферментом звільняє частину впорядкованої води, і в результаті збільшення ентропії забезпечує термодинамічний поштовх до формування ферментно-субстратного комплексу.

van der Waals Interactions Are Weak Interatomic Attractions

When two uncharged atoms are brought very close together, their surrounding electron clouds influence each other. Random variations in the positions of the electrons around one nucleus may create a transient electric dipole, which induces a transient, opposite electric dipole in the nearby atom. The two dipoles weakly attract each other, bringing the two nuclei closer. These weak attractions are

викликає деяке впорядкування молекул води, але ефект є менш значним, ніж у неполярних розчинних речовин.

Частиною рушійної сили для зв'язування полярного субстрату (реагенту) з комплементарною полярною поверхнею ферменту є збільшення ентропії, коли фермент витісняє впорядковану воду з субстрату (рис. 8).

Взаємодії Ван-дер-Ваальса – слабкі міжатомні притягування

Коли два незаряджених атома зближуються, електронні хмари, що їх оточують, впливають один на одного. Випадкові коливання в положенні електронів навколо одного ядра можуть створити перехідний електричний диполь, який індукує перехідний, протилежний електричний диполь у сусідньому атомі. Два диполі слабо притягують один одного, зближуючи два ядра. Ці слабкі притягування називають

called **van der Waals interactions**. As the two nuclei draw closer together, their electron clouds begin to repel each other. At the point where the van der Waals attraction exactly balances this repulsive force, the nuclei are said to be in van der Waals contact. Each atom has a characteristic van der Waals radius, a measure of how close that atom will allow another to approach (Table 4). In the “space-filling” molecular models shown throughout this book, the atoms are depicted in sizes proportional to their van der Waals radii.

взаємодіями Ван дер Ваальса. Коли два ядра зближуються, їх електронні хмари починають відштовхувати одне одного. У той момент, коли притягнення Ван дер Ваальса точно врівноважує цю відштовхуючу силу, ядра перебувають у контакті Ван дер Ваальса. Кожен атом має характерний радіус Ван дер Ваальса - міру того, наскільки близько цей атом дозволить наблизитися до іншого (табл. 4). У молекулярних моделях «заповнення космосу», показаних у цій книзі, атоми зображені розмірами, пропорційними радіусам Ван дер Ваальса.

Table 4 –van der Waals Radii and Covalent (Single-Bond) Radii of Some Elements

Таблиця 4. – Радіуси Ван-дер-Ваальса та Ковалентні (прості) радіуси деяких елементів

<i>Element</i>	<i>van der Waals radius (nm)</i>	<i>Covalent radius for single bond (nm)</i>
H	0.11	0.030
O	0.15	0.066
N	0.15	0.070
C	0.17	0.077
S	0.18	0.104
P	0.19	0.110
I	0.21	0.133

Sources: For van der Waals radii, Chauvin, R. (1992) Explicit periodic trend of van der Waals radii. *J. Phys. Chem.* 96, 9194–9197. For covalent radii, Pauling, L. (1960) *Nature of the Chemical Bond*, 3rd edn, Cornell University Press, Ithaca, NY.

Note: van der Waals radii

describe the space-filling dimensions of atoms. When two atoms are joined covalently, the atomic radii at the point of bonding are less than the van der Waals radii, because the joined atoms are pulled together by the shared electron pair. The distance between nuclei in a van der Waals interaction or a covalent bond is about equal to the sum of the van der Waals or covalent radii, respectively, for the two atoms. Thus the length of a carbon-carbon single bond is about $0.077 \text{ nm} + 0.077 \text{ nm} = 0.154 \text{ nm}$.

Джерела: Для радіусів van der Waals: Chauvin, R. (1992) Explicit periodic trend of van der Waals radii. *J. Phys. Chem.* 96, 9194–9197. Для ковалентних радіусів: Pauling, L. (1960) *Nature of the Chemical Bond*, 3rd edn, Cornell University Press, Ithaca, NY.

Примітка: радіуси Ван дер Ваальса описують розміри атомів, що заповнюють простір. Коли два атоми з'єднані ковалентно, атомні радіуси у точці з'єднання менші, ніж радіуси Ван дер Ваальса, тому що атоми об'єднуються спільною

електронною парою. Відстань між ядрами у взаємодії ван дер Ваальса або ковалентного зв'язку приблизно дорівнює сумі ван дер Ваальса або ковалентних радіусів відповідно для двох атомів. Таким чином, довжина одиничного зв'язку вуглець-вуглець становить приблизно $0,077 \text{ нм} + 0,077 \text{ нм} = 0,154 \text{ нм}$.

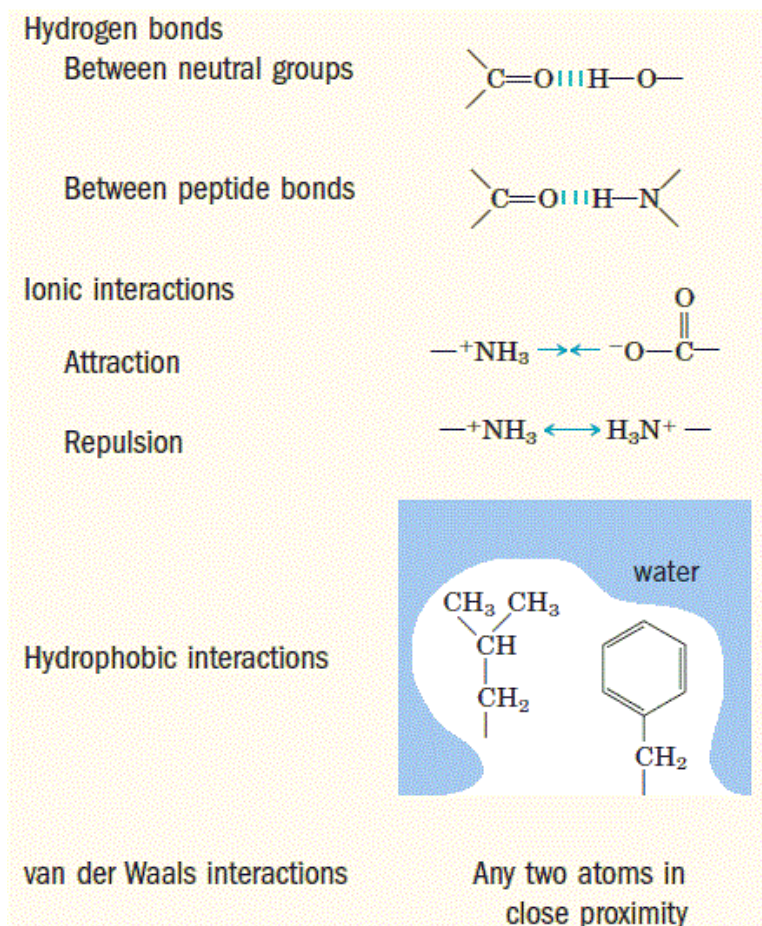


Table 5 Four Types of Noncovalent (“Weak”) Interactions among Biomolecules in Aqueous Solvent

Таблиця 5 Чотири типи нековалентних “слабких” взаємодій біомолекул у водному розчині

Weak Interactions Are Crucial to Macromolecular Structure and Function

The noncovalent interactions we have described (hydrogen bonds and ionic, hydrophobic, and van der Waals interactions) (Table 5) are much weaker than covalent bonds. An input of about 350 kJ of energy is required to break a mole of (6×10^{23}) C–C single bonds, and about 410 kJ to break a mole of C–H bonds, but as little as 4 kJ is sufficient to disrupt a mole of typical van der Waals interactions. Hydrophobic interactions are also much weaker than covalent bonds, although they are substantially strengthened by a highly

Слабка взаємодія має вирішальне значення для макромолекулярної структури та функції

Описані нами нековалентні взаємодії (водневі зв'язки та іонні, гідрофобні та Ван дер Ваальсові взаємодії) (табл. 5) набагато слабкіші, ніж ковалентні зв'язки. Необхідно ввести близько 350 кДж енергії, щоб розірвати моль (6×10^{23}) C–C–одиничних зв'язків, і близько 410 кДж, щоб розірвати моль C–H–зв'язків, але всього 4 кДж достатньо, щоб порушити моль типового фургона взаємодії Ван дер Ваальса. Гідрофобні взаємодії також слабкіші за ковалентні зв'язки, хоча вони значно посилюються

polar solvent (a concentrated salt solution, for example). Ionic interactions and hydrogen bonds are variable in strength, depending on the polarity of the solvent and the alignment of the hydrogen-bonded atoms, but they are always significantly weaker than covalent bonds. In aqueous solvent at 25°C, the available thermal energy can be of the same order of magnitude as the strength of these weak interactions, and the interaction between solute and solvent (water) molecules is nearly as favorable as solute-solute interactions. Consequently, hydrogen bonds and ionic, hydrophobic, and van der Waals interactions are continually formed and broken.

Although these four types of interactions are individually weak relative to covalent bonds, the cumulative effect of many such interactions can be very significant. For example, the noncovalent binding of an enzyme to its substrate may involve several hydrogen bonds and one or more ionic interactions, as well as hydrophobic and van der Waals interactions. The formation of each of these weak bonds contributes to a net decrease in the free energy of the system. We can calculate the stability of a noncovalent interaction, such as that of a small molecule hydrogen-bonded to its macromolecular partner, from the binding energy. Stability, as measured by the equilibrium constant (see below) of the binding reaction, varies exponentially with binding energy. The dissociation of two biomolecules (such as an enzyme and its bound substrate) associated noncovalently through multiple weak interactions requires all these interactions to be disrupted at the

високополярним розчинником (наприклад, концентрованим сольовим розчином). Іонні взаємодії та водневі зв'язки відрізняються між собою силою, залежно від полярності розчинника та вирівнювання атомів, пов'язаних із воднем, але вони завжди значно слабкіші за ковалентні зв'язки. У водному розчиннику при 25°C наявна теплова енергія може бути такої ж величини, як сила цих слабких взаємодій, а взаємодія між молекулами солута та розчинника (води) майже настільки ж сприятлива, як і взаємодії розчинних речовин. Отже, водневі зв'язки та іонні, гідрофобні та Ван дер Ваальсові взаємодії постійно формуються та порушуються.

Хоча ці чотири типи взаємодій індивідуально слабкі щодо ковалентних зв'язків, сукупний ефект багатьох таких взаємодій може бути дуже значним. Наприклад, нековалентне зв'язування ферменту з його субстратом може включати кілька водневих зв'язків та одну чи більше іонних взаємодій, а також гідрофобні та Ван дер Ваальсові взаємодії. Утворення кожної з цих слабких зв'язків сприяє чистому зменшенню вільної енергії системи. Ми можемо обчислити стабільність нековалентної взаємодії, такої як невелика молекула, пов'язана з воднем, до її макромолекулярного партнера, з енергії зв'язування. Стабільність, виміряна постійною рівновагою (див. Нижче) реакції зв'язування, змінюється експоненціально залежно від енергії зв'язування. Дисоціація двох біомолекул (наприклад, ферменту та його зв'язаного субстрату), асоційованих нековалентно через багато слабких взаємодій, вимагає одночасно порушити всі ці взаємодії. Оскільки взаємодії коливаються випадковим чином, такі одночасні

same time. Because the interactions fluctuate randomly, such simultaneous disruptions are very unlikely. The molecular stability bestowed by 5 or 20 weak interactions is therefore much greater than would be expected intuitively from a simple summation of small binding energies.

Macromolecules such as proteins, DNA, and RNA contain so many sites of potential hydrogen bonding or ionic, van der Waals, or hydrophobic interactions that the cumulative effect of the many small binding forces can be enormous. For macromolecules, the most stable (that is, the native) structure is usually that in which weak-bonding possibilities are maximized. The folding of a single polypeptide or polynucleotide chain into its three-dimensional shape is determined by this principle. The binding of an antigen to a specific antibody depends on the cumulative effects of many weak interactions. As noted earlier, the energy released when an enzyme binds noncovalently to its substrate is the main source of the enzyme's catalytic power. The binding of a hormone or a neurotransmitter to its cellular receptor protein is the result of weak interactions. One consequence of the large size of enzymes and receptors is that their extensive surfaces provide many opportunities for weak interactions.

At the molecular level, the complementarity between interacting biomolecules reflects the complementarity and weak interactions between polar, charged, and hydrophobic groups on the surfaces of the molecules.

перебої мало ймовірні. Отже, молекулярна стабільність, отримана за допомогою 5 або 20 слабких взаємодій, значно більша, ніж можна було б зрозуміти інтуїтивно, від простого підсумовування малих енергій зв'язку.

Макромолекули, такі як білки, ДНК та РНК, містять стільки ділянок потенційного водневого зв'язку або іонного, Ван дер Ваальса або гідрофобних взаємодій, що накопичувальний ефект багатьох малих сил зв'язування може бути величезним. Для макромолекул найбільш стійкою (тобто рідною) структурою звичайно є така структура, в якій максимально можливе слабе зв'язування. Цей принцип визначається складанням одного поліпептидного або полінуклеотидного ланцюга в його тривимірну форму. Зв'язування антигену з конкретним антитілом залежить від сукупних ефектів багатьох слабких взаємодій. Як зазначалося раніше, енергія, що виділяється, коли фермент нековалентно прив'язується до субстрату, основне джерело каталітичної сили ферменту. Зв'язування гормону або нейротрансмітера з його білком клітинного рецептора результат слабких взаємодій. Одним із наслідків великого розміру ферментів та рецепторів є те, що їх обширна поверхня забезпечує багато можливостей для слабких взаємодій.

На молекулярному рівні взаємодоповнюваність взаємодіючих біомолекул відображає взаємодоповнюваність та слабку взаємодію між полярними, зарядженими та гідрофобними групами на поверхнях молекул.

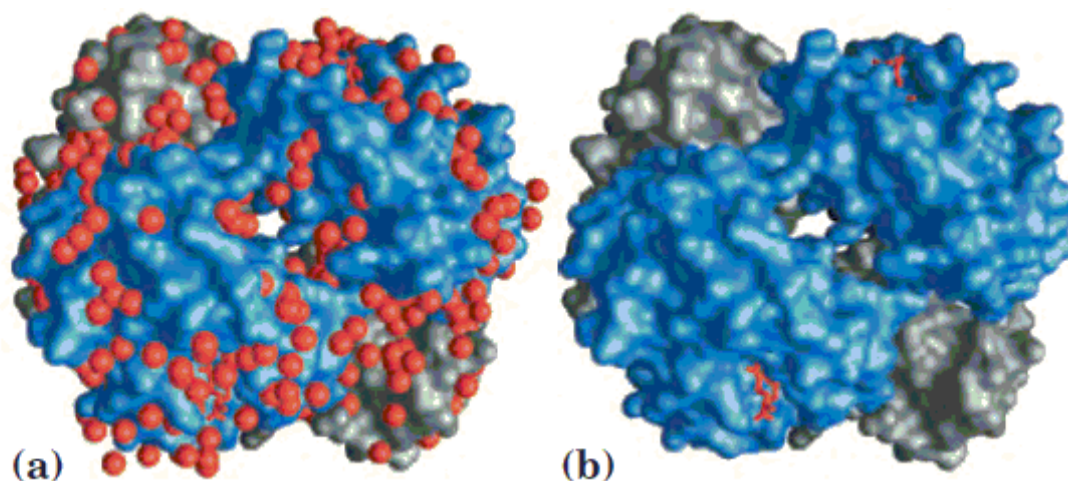


FIGURE 9 Water binding in hemoglobin. The crystal structure of hemoglobin, shown (a) with bound water molecules (red spheres) and (b) without the water molecules. These water molecules are so firmly bound to the protein that they affect the x-ray diffraction pattern as though they were fixed parts of the crystal. The gray structures with red and orange atoms are the four hemes of hemoglobin.

Рисунок 9 Зв'язування води в гемоглобіні. Кристалічна структура гемоглобіну, показана (a) із пов'язаними молекулами води (червоні сфери) та (b) без молекул води. Ці молекули води настільки міцно пов'язані з білком, що вони впливають на рентгенографічну картину, ніби вони були нерухомими частинами кристала. Сірі структури з червоними та помаранчевими атомами – це чотири геми гемоглобіну.

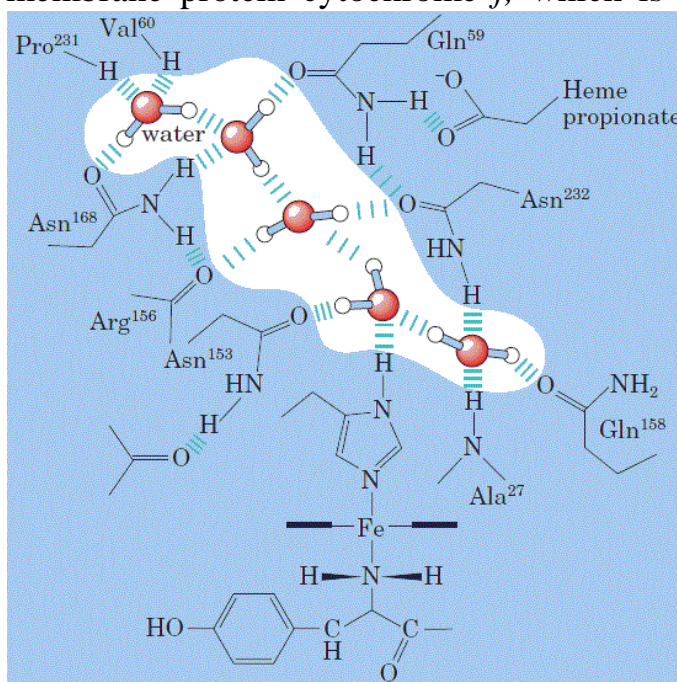
When the structure of a protein such as hemoglobin (Fig. 9) is determined by x-ray crystallography water molecules are often found to be bound so tightly as to be part of the crystal structure; the same is true for water in crystals of RNA or DNA. These bound water molecules, which can also be detected in aqueous solutions by nuclear magnetic resonance, have distinctly different properties from those of the “bulk” water of the solvent. They are, for example, not osmotically active (see below). For many proteins, tightly bound water molecules are essential to their function. In a reaction central to the process of photosynthesis, for example, light drives protons across a biological membrane as electrons flow through a series of electron-carrying proteins. One of these proteins,

Коли структуру білка, такого як гемоглобін (рис. 9) визначають за допомогою рентгенологічної кристалографії, молекули води часто виявляють зв'язаними настільки щільно, що є частиною кристалічної структури; те ж саме стосується води в кристалах РНК або ДНК. Ці пов'язані молекули води, які також можуть бути виявлені у водних розчинах за допомогою ядерного магнітного резонансу, мають виразно різні властивості, ніж властивості “основної” води розчинника. Наприклад, вони не є осмотично активними (див. нижче). Для багатьох білків важливо для їх функціонування щільно пов'язані молекули води. Наприклад, у реакції, що є центральною для процесу фотосинтезу, світло рухає протони по біологічній мембрані, коли електрони протікають через низку білків, що переносять електрон. Один з цих білків, цитохром f,

cytochrome *f*, has a chain of five bound water molecules (Fig. 10) that may provide a path for protons to move through the membrane by a process known as “proton hopping” (described below). Another such light-driven proton pump, bacteriorhodopsin, almost certainly uses a chain of precisely oriented bound water molecules in the transmembrane movement of protons

має ланцюг із п'яти зв'язаних молекул води (рис. 10), що може забезпечити шлях протонів для переміщення через мембрану процесом, відомим як “протонний стрибок” (описаний нижче). Інший такий легкий протонний насос, бактеріорідопсин, майже напевно, використовує ланцюг точно орієнтованих пов'язаних молекул води при трансмембранному русі протонів

FIGURE 10 Water chain in cytochrome *f*. Water is bound in a proton channel of the membrane protein cytochrome *f*, which is part of the energy-trapping machinery of photosynthesis in chloroplasts.



Five water molecules are hydrogen-bonded to each other and to functional groups of the protein, which include the side chains of valine, proline, arginine, alanine, two asparagine, and two glutamine residues. The protein has a bound heme, its iron ion facilitating electron flow during photosynthesis. Electron flow is coupled to the movement of protons across the membrane, which probably involves “electron hopping” (see Fig. 14) through this chain of bound water molecules.

Рисунок 10 Водяний ланцюг у цитохромі *f*. Вода пов'язана у протонному каналі мембранного білка

цитохрому *f*, який є частиною енергетичного механізму фотосинтезу у хлоропластах. П'ять молекул води пов'язані між собою воднем та функціональними групами білка, до яких належать бічні ланцюги валіну, проліну, аргініну, аланіну, двох аспарагіну та двох залишків глютаміну. Білок має зв'язаний гем, його іон заліза полегшує потік електронів під час фотосинтезу. Потік електронів пов'язаний з переміщенням протонів по мембрані, що, ймовірно, передбачає “стрибки електронів” (див. рис. 14) через цей ланцюг зв'язаних молекул води.

Solutes Affect the Colligative Properties of Aqueous Solutions

Solutes of all kinds alter certain physical properties of the solvent, water: its vapor pressure, boiling point, melting point (freezing point), and osmotic pressure. These are called

Розчинені речовини впливають на колігативні властивості водних розчинів

Розчини всіх видів змінюють певні фізичні властивості розчинника, води: тиск пари, температура кипіння, температура плавлення (температура

colligative (“tied together”) properties, because the effect of solutes on all four properties has the same basis: the concentration of water is lower in solutions than in pure water. The effect of solute concentration on the colligative properties of water is independent of the chemical properties of the solute; it depends only on the number of solute particles (molecules, ions) in a given amount of water. A compound such as NaCl, which dissociates in solution, has twice the effect on osmotic pressure, for example, as does an equal number of moles of a nondissociating solute such as glucose.

замерзання) та осмотичний тиск. Їх називають коллігативними “зв'язаними разом” властивостями, оскільки вплив розчинних речовин на всі чотири властивості має однакову основу: концентрація води у розчинах нижча, ніж у чистій воді. Вплив концентрації розчиненої речовини на колізійні властивості води не залежить від хімічних властивостей розчиненої речовини; це залежить лише від кількості розчинених частинок (молекул, іонів) у заданій кількості води. Така сполука, як NaCl, яка дисоціює у розчині, має подвійну дію на осмотичний тиск, наприклад, як і рівну кількість молей нерозділяючого розчинника, такого як глюкоза.

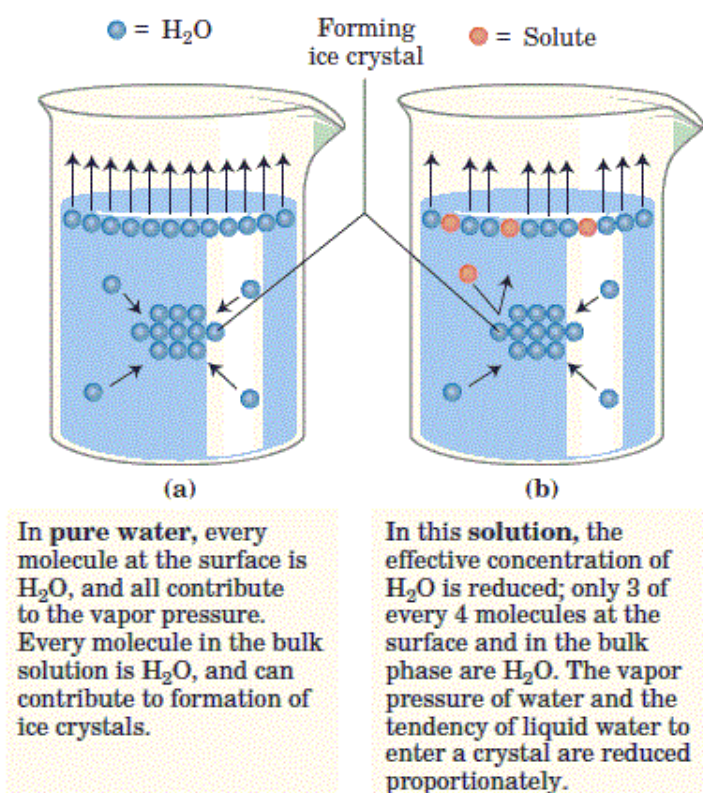


FIGURE 11 Solutes alter the colligative properties of aqueous solutions. (a) At 101 kPa (1 atm) pressure, pure water boils at 100°C and freezes at 0°C. (b) The presence of solute molecules reduces the probability of a water molecule leaving the solution and entering the gas phase, thereby reducing the vapor pressure of the solution and increasing the boiling point. Similarly, the probability of a water molecule colliding with and joining a forming ice crystal is reduced when some of the molecules colliding with the crystal are solute, not water, molecules. The effect is depression of the freezing point.

Рисунок 11 Розчинені речовини

змінюють коллігативні властивості водних розчинів.

(a) При тиску 101 кПа (1 атм) чиста вода кипить при 100°C і замерзає при 0°C. (b) Наявність молекул розчинника зменшує ймовірність того, що молекула води вийде з розчину та вступить у газову фазу, тим самим знизивши тиск пари розчину та підвищивши температуру кипіння. Аналогічно зменшується ймовірність стикання молекули води з приєднанням до кристалю льоду, коли частина молекул, що стикаються з кристалом, є розчиненими, а не молекулами

води. Ефект – пригнічення точки замерзання.

Solutes alter the colligative properties of aqueous solutions by lowering the effective concentration of water. For example, when a significant fraction of the molecules at the surface of an aqueous solution are not water but solute, the tendency of water molecules to escape into the vapor phase—that is, the vapor pressure—is lowered (Fig. 11). Similarly, the tendency of water molecules to move from the aqueous phase to the surface of a forming ice crystal is reduced when some of the molecules that collide with the crystal are solute, not water. In that case, the solution will freeze more slowly than pure water and at a lower temperature. For a 1.00 molal aqueous solution (1.00 mol of solute per 1,000 g of water) of an ideal, nonvolatile, and nondissociating solute at 101 kPa (1 atm) of pressure, the freezing point is 1.86°C lower and the boiling point is 0.543°C higher than for pure water. For a 0.100 molal solution of the same solute, the changes are one-tenth as large.

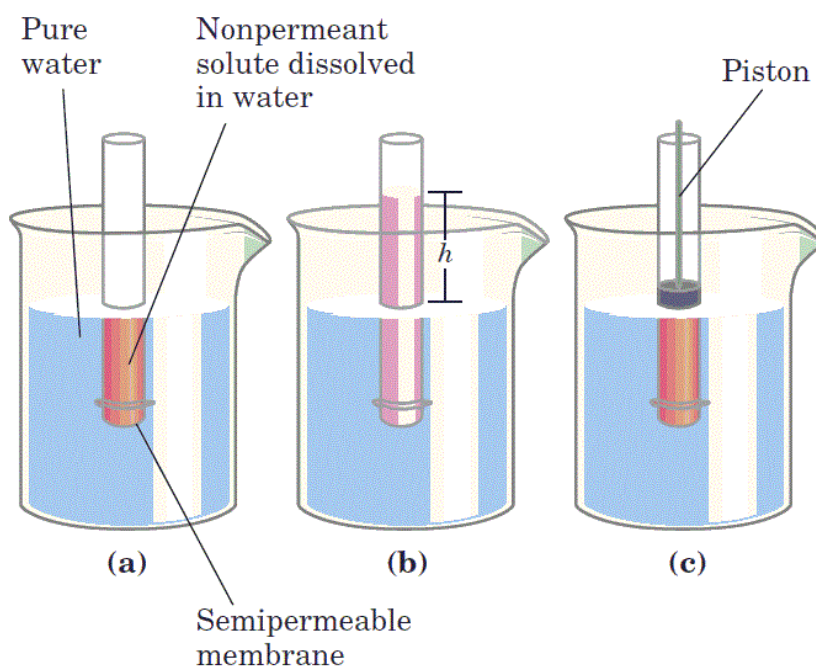
Water molecules tend to move from a region of higher water concentration to one of lower water concentration. When two different aqueous solutions are separated by a semipermeable membrane (one that allows the passage of water but not solute molecules), water molecules diffusing from the region of higher water concentration to that of lower water concentration produce osmotic pressure (Fig. 12).

Розчинені речовини змінюють коллігативні властивості водних розчинів, за рахунок зниження ефективної концентрації води.

Наприклад, коли значна частина молекул на поверхні водного розчину є не водою, а розчиненою, тенденція молекул води виходити у фазу пари, тобто тиск пари – знижується (рис. 11). Так само зменшується тенденція руху молекул води від водної фази до поверхні утворюючого кристала льоду, коли частина молекул, що стикаються з кристалом, є розчиненою, а не водою. У цьому випадку розчин застигне повільніше, ніж чиста вода та при більш низькій температурі. Для 1,00 молярного водного розчину (1,00 моль розчиненої речовини на 1000 г води) ідеального, енергонезалежного та нероздільного розчиненого речовини при тиску 101 кПа (1 атм) температура замерзання на 1,86°C нижча, а температура кипіння 0,543°C вища, ніж для чистої води. Для 0,100 молярного розчину речовини зміни на одну десяту розчиненої речовини є більшими.

Молекули води, як правило, переміщуються з області більш високої концентрації води до однієї з нижчої концентрації води. Коли два різні водні розчини відокремлюються напівпроникною мембраною (такою, яка дозволяє пропускати молекули води, але не розчиняються), молекули води, що дифундують від області більш високої концентрації води до нижчої концентрації води, створюють осмотичний тиск (рис. 12).

FIGURE 12 Osmosis and the measurement of osmotic pressure.



(a) The initial state. The tube contains an aqueous solution, the beaker contains pure water, and the semipermeable membrane allows the passage of water but not solute. Water flows from the beaker into the tube to equalize its concentration across the membrane. (b) The final state. Water has moved into the solution of the nonpermeant compound, diluting it and raising the column of water within the tube. At equilibrium, the force

of gravity operating on the solution in the tube exactly balances the tendency of water to move into the tube, where its concentration is lower. (c) Osmotic pressure (Π) is measured as the force that must be applied to return the solution in the tube to the level of that in the beaker. This force is proportional to the height, h , of the column in (b).

Рисунок 12 Осмос та вимірювання осмотичного тиску.

(a) Початковий стан. У трубці є водний розчин, у склянці міститься чиста вода, а напівпроникна мембрана дозволяє пропускати воду, але не розчиняється. Вода тече із склянки у пробірку, щоб вирівняти її концентрацію по мембрані.

(b) Кінцевий стан. Вода перемістилася у розчин непроникної сполуки, розбавивши її і піднявши стовпчик води всередині пробірки. При рівновазі сила тяжіння, що діє на розчин у трубці, точно врівноважує тенденцію переміщення води у пробірку, де її концентрація нижча.

(c) Осмотичний тиск вимірюють як силу, яку необхідно прикласти для повернення розчину у пробірку до рівня, що знаходиться у стакані. Ця сила пропорційна висоті, год, стовпця в (b).

This pressure, measured as the force necessary to resist water movement (Fig. 12c), is approximated by the van't Hoff equation:

$$\Pi = icRT$$

in which R is the gas constant and T is the absolute temperature. The term ic is the **osmolarity** of the solution, the product of the solute's molar concentration c and the van't Hoff factor i , which is a measure of the extent

Цей тиск, виміряний як сила, необхідна для опору руху води (рис. 12c), апроксимується рівнянням Ван Гофа:

$$\Pi = icRT$$

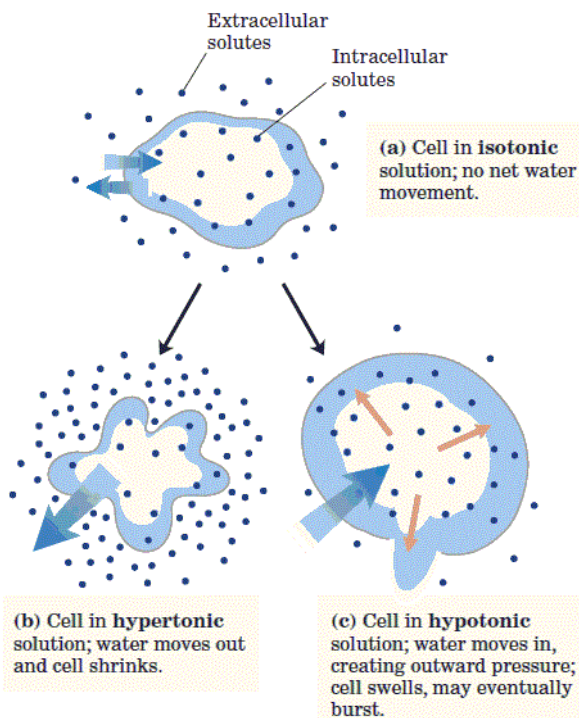
у якому R – газова стала, а T – абсолютна температура.

Термін ic – це **осмолярність** розчину, добуток молярної концентрації розчинника c та коефіцієнта ван Гофа, i , що є мірою того, наскільки розчин дисоціюється на

to which the solute dissociates into two or more ionic species. In dilute NaCl solutions, the solute completely dissociates into Na^+ and Cl^- , doubling the number of solute particles, and thus $i = 2$. For nonionizing solutes, i is always 1. For solutions of several (n) solutes, i is the sum of the contributions of each species:

$$\Pi = RT(i_1c_1 + i_2c_2 + \dots + i_nc_n)$$

Osmosis, water movement across a semipermeable membrane driven by differences in osmotic pressure, is an important factor in the life of most cells. Plasma membranes are more permeable to water than to most other small molecules, ions, and macromolecules. This permeability is due partly to simple diffusion of water through the lipid bilayer and partly to protein channels in the membrane that selectively permit the passage of water. Solutions of equal osmolarity are said to be **isotonic**.



два або більше іонних видів. У розведених розчинах NaCl розчинник повністю дисоціює на Na^+ та Cl^- , подвоюючи кількість розчинених частинок i , таким чином, $i = 2$. Для неіонізуючих розчинених речовин, i завжди 1. Для розчинів декількох (n) речовин – це сума внесків кожного виду:

$$\Pi = RT(i_1c_1 + i_2c_2 + \dots + i_nc_n)$$

Осмоз, рух води по напівпроникній мембрані, зумовлений різницею осмотичного тиску, важливий фактор життя більшості клітин. Мембрани плазми більш проникні для води, ніж для більшості інших малих молекул, іонів та макромолекул. Ця проникність частково пояснюється простою дифузєю води через ліпідний двошаровий і частково білковими каналами у мембрані, які вибірково дозволяють проходити воді. Розчини рівної осмолярності називають ізотонічними.

FIGURE 13 Effect of extracellular osmolarity on water movement across a plasma membrane. When a cell in osmotic balance with its surrounding medium (that is, in an isotonic medium) (a) is transferred into a hypertonic solution (b) or hypotonic solution (c), water moves across the plasma membrane in the direction that tends to equalize osmolarity outside and inside the cell.

Рисунок 13. Вплив позаклітинної осмолярності на рух води по плазматичній мембрані. Коли клітина в осмотичному балансі з навколишнім її середовищем (тобто в ізотонічному середовищі) (a) переходить у гіпертонічний розчин (b) або

гіпотонічний розчин (c), вода рухається по плазматичній мембрані в напрямку, що має тенденцію вирівнюватись осмолярність зовні і всередині клітини.

Surrounded by an isotonic solution, a cell neither gains nor loses water (Fig. 13). In a **hypertonic** solution, one with higher osmolarity than the cytosol, the cell shrinks as water flows out.

In a hypotonic solution, with lower osmolarity than the cytosol, the cell swells as water enters. In their natural environments, cells generally contain higher concentrations of biomolecules and ions than their surroundings, so osmotic pressure tends to drive water into cells. If not somehow counterbalanced, this inward movement of water would distend the plasma membrane and eventually cause bursting of the cell (osmotic lysis).

Several mechanisms have evolved to prevent this catastrophe. In bacteria and plants, the plasma membrane is surrounded by a nonexpandable cell wall of sufficient rigidity and strength to resist osmotic pressure and prevent osmotic lysis. Certain freshwater protists that live in a highly hypotonic medium have an organelle (contractile vacuole) that pumps water out of the cell. In multicellular animals, blood plasma and interstitial fluid (the extracellular fluid of tissues) are maintained at an osmolarity close to that of the cytosol. The high concentration of albumin and other proteins in blood plasma contributes to its osmolarity. Cells also actively pump out ions such as Na^+ into the interstitial fluid to stay in osmotic balance with their surroundings.

Оточена ізотонічним розчином, клітина не набирає, не втрачає воду (рис. 13). У **гіпертонічному** розчині, який має більшу осмолярність, ніж цитозол, клітина скорочується у міру витікання води.

У гіпотонічному розчині з меншою осмолярністю, ніж у цитозолу, клітина набухає, коли потрапляє вода. У своїх природних середовищах клітини зазвичай містять більш високі концентрації біомолекул та іонів, ніж їх оточення, тому осмотичний тиск має тенденцію загнати воду у клітини. Якщо не якимось чином врівноважуватись, то цей внутрішній рух води розвіюватиме плазматичну мембрану і врешті-решт спричинятиме розрив клітини (осмотичний лізис).

Для запобігання цій катастрофі склалося декілька механізмів. У бактерій та рослин плазматична мембрана оточена нерозширюваною клітинною стінкою достатньої жорсткості та міцності, щоб протистояти осмотичному тиску та запобігати осмотичному лізису. Деякі прісноводні протисти², які живуть у високогіпотонічному середовищі, мають органелу (скорочувальну вакуолю), яка викачує воду з клітини. У багатоклітинних тварин плазма крові та інтерстиціальна рідина (позаклітинна рідина тканин) підтримуються з осмолярністю, близькою до цитозолу. Висока концентрація альбуміну та інших білків у плазмі крові сприяє його осмолярності. Клітини також активно викачують іони, такі як Na^+ , в інтерстиціальну рідину, щоб залишатися в осмотичному балансі з оточенням.

² протисти — одноклітинні або багатоклітинні організми, що не мають спеціалізованих тканин.

Because the effect of solutes on osmolarity depends on the number of dissolved particles, not their mass, macromolecules (proteins, nucleic acids, polysaccharides) have far less effect on the osmolarity of a solution than would an equal mass of their monomeric components. For example, a *gram* of a polysaccharide composed of 1,000 glucose units has the same effect on osmolarity as a *milligram* of glucose. One effect of storing fuel as polysaccharides (starch or glycogen) rather than as glucose or other simple sugars is prevention of an enormous increase in osmotic pressure within the storage cell.

Plants use osmotic pressure to achieve mechanical rigidity. The very high solute concentration in the plant cell vacuole draws water into the cell (Fig. 13). The resulting osmotic pressure against the cell wall (turgor pressure) stiffens the cell, the tissue, and the plant body. When the lettuce in your salad wilts, it is because loss of water has reduced turgor pressure. Sudden alterations in turgor pressure produce the movement of plant parts seen in touch-sensitive plants such as the Venus flytrap and mimosa (Box 1).

Osmosis also has consequences for laboratory protocols. Mitochondria, chloroplasts, and lysosomes, for example, are bounded by semipermeable membranes. In isolating these organelles from broken cells, biochemists must perform the fractionations in isotonic solutions (see Fig. 8). Buffers used in cellular fractionations commonly contain

Оскільки вплив розчинних речовин на осмолярність залежить від кількості розчинених частинок, а не їх маси, макромолекули (білки, нуклеїнові кислоти, полісахариди) мають набагато менший вплив на осмолярність розчину, ніж однакова маса їх мономерних компонентів. Наприклад, *грам* полісахариду, що складається з 1000 одиниць глюкози, має такий же вплив на осмолярність, як *міліграм* глюкози. Одним із ефектів зберігання палива як полісахаридів (крохмалю чи глікогену), а не як глюкози чи інших простих цукрів, є запобігання величезного підвищення осмотичного тиску в камері зберігання.

Рослини використовують осмотичний тиск для досягнення механічної жорсткості. Дуже висока концентрація розчиненої речовини у вакуолі рослинної клітини втягує воду у клітину (рис. 13). Отриманий осмотичний тиск на клітинну стінку (тиск тургору) напружує клітину, тканину та рослинне тіло. Салат в'яне тому, що втрата води знизилася тургор тиск. Раптові зміни тиску тургору призводять до руху рослинних частин, що спостерігають у рослин, чутливих до дотиків, таких як мухоловка Венери та мімоза (Вставка 1).

Осмоз також має наслідки для лабораторних протоколів. Наприклад, мітохондрії, хлоропласти та лізосоми обмежені напівпроникними мембранами. Виділяючи ці органели від розбитих клітин, біохіміки повинні виконувати фракціонування в ізотонічних розчинах (див. Рис. 8). Буфери, що використовують у клітинних фракціонуваннях, зазвичай

sufficient concentrations (about 0.2 M) of sucrose or some other inert solute to protect the organelles from osmotic lysis.

SUMMARY 1. Weak Interactions in Aqueous Systems

■ The very different electronegativities of H and O make water a highly polar molecule, capable of forming hydrogen bonds with itself and with solutes. Hydrogen bonds are fleeting, primarily electrostatic, and weaker than covalent bonds. Water is a good solvent for polar (hydrophilic) solutes, with which it forms hydrogen bonds, and for charged solutes, with which it interacts electrostatically.

■ Nonpolar (hydrophobic) compounds dissolve poorly in water; they cannot hydrogen-bond with the solvent, and their presence forces an energetically unfavorable ordering of water molecules at their hydrophobic surfaces. To minimize the surface exposed to water, nonpolar compounds such as lipids form aggregates (micelles) in which the hydrophobic moieties are sequestered in the interior, associating through hydrophobic interactions, and only the more polar moieties interact with water.

■ Numerous weak, noncovalent interactions decisively influence the folding of macromolecules such as proteins and nucleic acids. The most stable macromolecular conformations are those in which hydrogen bonding is maximized within the molecule and between the molecule and the solvent, and in which hydrophobic moieties cluster in the interior of the molecule away from the aqueous solvent.

■ The physical properties of

містять достатню концентрацію (приблизно 0,2 M) сахарози або якоїсь іншої інертної розчиненої речовини для захисту органел від осмотичного лізису.

РЕЗЮМЕ 1 Слабка взаємодія у водних системах

■ Дуже різні електронегативності Н і О роблять воду високополярною молекулою, здатною утворювати водневі зв'язки як із собою, так і з розчинниками. Водневі зв'язки швидкоплинні, насамперед електростатичні, слабкіші за ковалентні. Вода – хороший розчинник для полярних (гідрофільних) розчинників, з якими вона утворює водневі зв'язки, і для заряджених розчинних речовин, з якими взаємодіє електростатично.

■ неполярні (гідрофобні) сполуки погано розчиняються у воді; вони не можуть зв'язати водень із розчинником, і їх наявність примушує енергетично несприятливе впорядкування молекул води на їх гідрофобних поверхнях. Для мінімізації поверхні, що піддається впливу води, неполярні сполуки, такі як ліпіди, утворюють агрегати (міцели), в яких гідрофобні фрагменти секвеструються у внутрішніх шарах, асоціюючись через гідрофобні взаємодії, і лише більш полярні фрагменти взаємодіють із водою.

■ Численні слабкі, нековалентні взаємодії вирішально впливають на складання макромолекул, таких як білки та нуклеїнові кислоти. Найбільш стабільні макромолекулярні конформації – це ті, у яких водневий зв'язок максимальний у межах молекули та між молекулою та розчинником, і в яких гідрофобні

aqueous solutions are strongly influenced by the concentrations of solutes. When two aqueous compartments are separated by a semipermeable membrane (such as the plasma membrane separating a cell from its surroundings), water moves across that membrane to equalize the osmolarity in the two compartments. This tendency for water to move across a semipermeable membrane is the osmotic pressure.

фрагменти скупчуються у внутрішній частині молекули подалі від водного розчинника.

■ На фізичні властивості водних розчинів сильно впливають концентрації розчинних речовин. Коли два водних відділення розділені напівпроникною мембраною (наприклад, плазматичною мембраною, що відокремлює клітинку від її оточення), вода переміщується по цій мембрані для вирівнювання осмолярності у двох відділеннях. Ця тенденція переміщення води через напівпроникну мембрану є осмотичним тиском.

BOX 1 THE WORLD OF BIOCHEMISTRY ВСТАВКА 1 СВІТ БІОХІМІЇ

Touch Response in Plants: An Osmotic Event

The highly specialized leaves of the Venus flytrap (*Dionaea muscipula*) rapidly fold together in response to a light touch by an unsuspecting insect, entrapping the insect for later digestion. Attracted by nectar on the leaf surface, the insect touches three mechanically sensitive hairs, triggering the traplike closing of the leaf (Fig. 1). This leaf movement is produced by sudden (within 0.5 s) changes of turgor pressure in mesophyll cells (the inner cells of the leaf), probably achieved by the release of K^+ ions from the cells and the resulting efflux, by osmosis, of water. Digestive glands in the leaf's surface release enzymes that extract nutrients from the insect.

The sensitive plant (*Mimosa pudica*) also undergoes a remarkable change in leaf shape triggered by mechanical touch (Fig. 2). A light touch or vibration produces a sudden drooping of the leaves, the result of a dramatic reduction

стосується реакції у рослинах: осмотична дія

Вузькоспеціалізовані листя мухомор Венери (*Dionaea muscipula*) швидко складаються у відповідь на легкий дотик комах, що не підозрює, захоплюючи комаху для подальшого травлення. Захоплена нектаром на листовій поверхні, комаха торкається трьох механічно чутливих волосків, які викликає пастка, що закриває лист (рис. 1). Цей рух листя виробляється раптовими (протягом 0,5 с) змінами тургорного тиску у клітинах мезофілу (внутрішні клітини листка), ймовірно, що досягаються вивільненням іонів K^+ з клітин і впливає з них осмосом води. Травні залози в поверхні листя виділяють ферменти, які видобувають поживні речовини з комах.

Чутлива рослина (*Mimosa pudica*) також зазнає значної зміни форми листя, викликаній механічним дотиком (рис. 2). Легкий дотик або вібрація призводить до раптового висихання листя, внаслідок різкого

in turgor pressure in cells at the base of each leaflet and leaf. As in the Venus flytrap, the drop in turgor pressure results from K^+ release followed by the efflux of water.

зниження тиску тургору у клітинах в основі кожного листочка і листка. Як і в мухоловці Венери, падіння тиску тургору є наслідком викиду K^+ з подальшим виливом води.

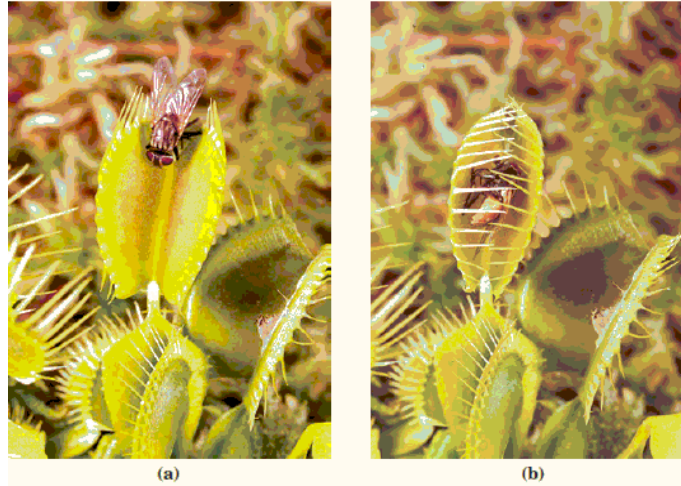


FIGURE 1 Touch response in the Venus flytrap. A fly approaching an open leaf (a) is trapped for digestion by the plant (b).

Відповідь на дотик у мухоловці Венери. Муха, що наближається до відкритого листка (a), захоплена рослиною (b) для травлення



FIGURE 2 The feathery leaflets of the sensitive plant (a) close and drop (b) to protect the plant from structural damage by wind.

П'ятнисті листівки чутливої рослини (a) закриваються та опускаються (б) для захисту рослини від структурних пошкоджень вітром

2. IONIZATION OF WATER, WEAK ACIDS, AND WEAK BASES

Although many of the solvent properties of water can be explained in terms of the uncharged H_2O molecule, the

2. ДИСОЦІАЦІЯ ВОДИ, СЛАБКИХ КИСЛОТ ТА СЛАБКИХ ОСНОВ

Хоча багато властивостей розчинника води можна пояснити через незаряджену молекулу H_2O ,

toward the anode. The movement of hydronium and hydroxide ions in the electric field is anomalously fast compared with that of other ions such as Na^+ , K^+ , and Cl^- . This high ionic mobility results from the kind of “proton hopping” shown in Figure 14.

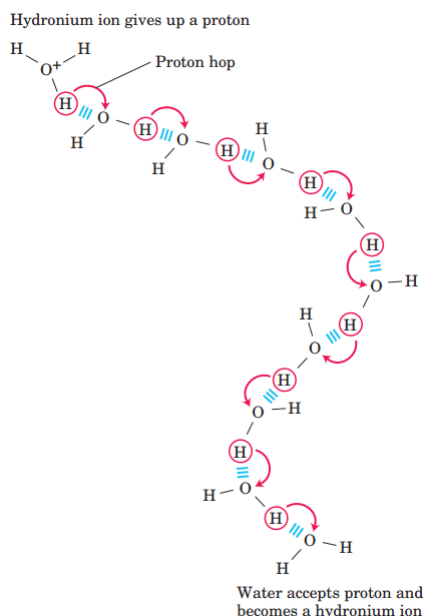


FIGURE 14 Proton hopping. Short “hops” of protons between a series of hydrogen-bonded water molecules effect an extremely rapid net movement of a proton over a long distance. As a hydronium ion (upper left) gives up a proton, a water molecule some distance away (lower right) acquires one, becoming a hydronium ion. Proton hopping is much faster than true diffusion and explains the remarkably high ionic mobility of H^+ ions compared with other monovalent cations such as Na^+ or K^+ .

Рисунок 14 Протонний стрибок.

Короткі «стрибки» протонів між рядом молекул води, пов'язаних з воднем, впливають на надзвичайно швидкий рух сітки протона на велику відстань. Коли іон гідронію (лівий верхній) віддає протон, молекула води на деякій відстані (праворуч знизу) набуває його, перетворюючись на іон гідронію. Скачування протонів набагато швидше, ніж справжня дифузія, і пояснює надзвичайно високу іонну рухливість іонів H^+ порівняно з іншими одновалентними катіонами, такими як Na^+ або K^+ .

No individual proton moves very far through the bulk solution, but a series of proton hops between hydrogen-bonded water molecules causes the net movement of a proton over a long distance in a remarkably short time. As a result of the high ionic mobility of H^+ (and of OH^- , which also moves rapidly by proton hopping, but in the opposite direction), acid-base reactions in aqueous solutions are generally exceptionally fast. As noted above, proton hopping very likely also plays a role in biological proton-transfer reactions (Fig.10).

Because reversible ionization is crucial to the role of water in cellular

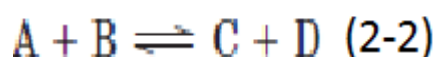
мігрує у бік катода і OH^- перед анодом. Рух іонів гідронію та гідроксиду в електричному полі аномально швидкий у порівнянні з іншими іонами, такими як Na^+ , K^+ , та Cl^- . Ця висока іонна рухливість є результатом виду «протонного стрибка», показаного на рисунку 14.

Жоден окремий протон не просувається дуже сильно через насипний розчин, але серія протонних стрибків між молекулами води, пов'язаної з воднем, викликає чистий рух протона на велику відстань у надзвичайно короткий час. Внаслідок високої іонної рухливості H^+ (і OH^- , який також швидко рухається шляхом стрибків протонів, але у зворотному напрямку), кислотно-лужні реакції у водних розчинах, як правило, надзвичайно швидкі. Як зазначалося вище, дуже ймовірно, що скачування протонів також грає роль у біологічних реакціях переносу протонів (рис. 10).

Оскільки оборотна іонізація має

function, we must have a means of expressing the extent of ionization of water in quantitative terms. A brief review of some properties of reversible chemical reactions shows how this can be done.

The position of equilibrium of any chemical reaction is given by its **equilibrium constant, K_{eq}** (sometimes expressed simply as K). For the generalized reaction



an equilibrium constant can be defined in terms of the concentrations of reactants (A and B) and products (C and D) at equilibrium:

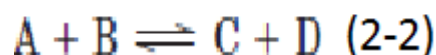
$$K_{eq} = \frac{[C][D]}{[A][B]}$$

Strictly speaking, the concentration terms should be the *activities*, or effective concentrations in nonideal solutions, of each species. Except in very accurate work, however, the equilibrium constant may be approximated by measuring the concentrations at equilibrium. For reasons beyond the scope of this discussion, equilibrium constants are dimensionless. Nonetheless, we have generally retained the concentration units (M) in the equilibrium expressions used in this book to remind you that molarity is the unit of concentration used in calculating K_{eq} .

The equilibrium constant is fixed and characteristic for any given chemical reaction at a specified temperature. It defines the composition of the final equilibrium mixture, regardless of the starting amounts of reactants and products. Conversely, we can calculate the equilibrium constant for a given reaction at a given

virішальне значення для ролі води у клітинній функції, ми повинні мати засоби вираження ступеня іонізації води у кількісному вираженні. Короткий огляд деяких властивостей оборотних хімічних реакцій показує, як це можна зробити.

Положення рівноваги будь-якої хімічної реакції задається її **константою рівноваги K_{eq}** (іноді виражається просто як K). Для узагальненої реакції



константа рівноваги може бути визначена за концентраціями реагентів (A і B) і продуктів (C і D) при рівновазі:

$$K_{eq} = \frac{[C][D]}{[A][B]}$$

Термінами концентрації повинні бути *активність* або ефективні концентрації у ненідальних розчинах кожного виду. Однак, за винятком дуже точної роботи, константа рівноваги може бути наближена шляхом вимірювання концентрацій у рівновазі. З причин, що виходять за межі цієї дискусії, константи рівноваги є безрозмірними. Тим не менш, ми, як правило, зберегли одиниці концентрації (M) у виразах рівноваги, використаних у цій книзі, щоб нагадати, що молярність є одиницею концентрації, що використовують для обчислення K_{eq} .

Константа рівноваги є фіксованою і характерною для будь-якої хімічної реакції при заданій температурі. Він визначає склад кінцевої рівноважної суміші незалежно від вихідних кількостей реагентів та продуктів. І навпаки, ми можемо обчислити константу рівноваги для даної реакції при даній температурі, якщо відомі

temperature if the equilibrium concentrations of all its reactants and products are known. The standard free-energy change (ΔG) is directly related to K_{eq} .

The Ionization of Water Is Expressed by an Equilibrium Constant

The degree of ionization of water at equilibrium (Eqn 1) is small; at 25°C only about two of every 10^9 molecules in pure water are ionized at any instant. The equilibrium constant for the reversible ionization of water (Eqn 1) is

$$K_{eq} = \frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]} \quad (2-3)$$

In pure water at 25°C, the concentration of water is 55.5 M (grams of H_2O in 1 L divided by its gram molecular weight: (1,000 g/L)/(18.015 g/mol)) and is essentially constant in relation to the very low concentrations of H^+ and OH^- , namely, 1×10^{-7} M. Accordingly, we can substitute 55.5 M in the equilibrium constant expression

$$K_{eq} = \frac{[H^+][OH^-]}{55.5 \text{ M}},$$

(Eqn 3) to yield

which, on rearranging, becomes

$$(55.5 \text{ M})(K_{eq}) = [H^+][OH^-] = K_w \quad (2-4)$$

where K_w designates the product (55.5 M)(K_{eq}), the **ion product of water** at 25°C.

The value for K_{eq} , determined by electrical-conductivity measurements of pure water, is 1.8×10^{-16} M at 25°C. Substituting this value for K_{eq} in Equation 2-4 gives the value of the ion product of water:

$$K_w = [H^+][OH^-] \quad (55.5 \text{ M})(1.8 \times 10^{-16} \text{ M}) = 1.0 \times 10^{-14} \text{ M}^2$$

Thus the product $[H^+][OH^-]$ in

рівноважні концентрації всіх її реагентів та продуктів.

Стандартна зміна вільної енергії (ΔG) безпосередньо пов'язана з K_{eq} .

Іонізація води виражається постійною рівновагою

Ступінь іонізації води при рівновазі (рівняння 1) невеликий; при температурі 25°C у будь-який момент іонізується лише дві з кожних 10^9 молекул чистої води. Константа рівноваги для оборотної іонізації води (рівняння 1) дорівнює

$$K_{eq} = \frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]} \quad (2-3)$$

У чистій воді при температурі 25°C концентрація води становить 55,5 M (грам H_2O в 1 л, поділене на грам молекулярної маси: (1000 г/л)/(18,015 г/моль)) і по суті є постійною по відношенню до самої низької концентрації H^+ та OH^- , а саме 1×10^{-7} M. Відповідно, ми можемо замінити 55,5 M у рівноважному постійному вираженні (рівняння 3), щоб отримати

$$K_{eq} = \frac{[H^+][OH^-]}{55.5 \text{ M}},$$

який,

переставляючи, стає (55.5 M)

$$K_{eq} = [H^+][OH^-] = K_w \quad (2-4)$$

де K_w позначає добуток (55,5 M) (K_{eq}), іонний добуток води при 25°C.

Значення для K_{eq} , визначене вимірюваннями електропровідності чистої води, становить $1,8 \times 10^{-16}$ M при температурі 25°C. Замінивши це значення K_{eq} у рівнянні 2-4, дається значення іонного добутку води:

$$K_w = [H^+][OH^-] \quad (55,5 \text{ M})(1,8 \times 10^{-16} \text{ M}) = 1,0 \times 10^{-14} \text{ M}^2$$

Тому, добуток $[H^+][OH^-]$ у водних

aqueous solutions at 25°C always equals $1 \times 10^{-14} \text{ M}^2$. When there are exactly equal concentrations of H^+ and OH^- , as in pure water, the solution is said to be at **neutral pH**. At this pH, the concentration of H^+ and OH^- can be calculated from the ion product of water as follows:

$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = [\text{H}^+]^2$$

Solving for $[\text{H}^+]$ gives

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

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

As the ion product of water is constant, whenever $[\text{H}^+]$ is greater than $1 \times 10^{-7} \text{ M}$, $[\text{OH}^-]$ must become less than $1 \times 10^{-7} \text{ M}$, and vice versa. When $[\text{H}^+]$ is very high, as in a solution of hydrochloric acid, $[\text{OH}^-]$ must be very low. From the ion product of water we can calculate $[\text{H}^+]$ if we know $[\text{OH}^-]$, and vice versa (Box 2).

The pH Scale Designates the H^+ and OH^- Concentrations

The ion product of water, K_w , is the basis for the **pH scale** (Table 6). It is a convenient means of designating the concentration of H^+ (and thus of OH^-) in any aqueous solution in the range between 1.0 M H^+ and M OH^- . The term **pH** is defined by the expression

$$\text{pH} = \log \frac{1}{[\text{H}^+]} = -\log [\text{H}^+]$$

The symbol p denotes “negative logarithm of.” For a precisely neutral solution at 25°C, in which the concentration of hydrogen ions is $1.0 \times 10^{-7} \text{ M}$, the pH can be calculated as follows:

розчинах при 25°C завжди дорівнює $1 \times 10^{-14} \text{ M}^2$. Коли є рівномірні концентрації H^+ та OH^- , як у чистій воді, розчин вважається нейтральним. При цьому pH концентрацію H^+ та OH^- можна обчислити з іонного добутку води наступним чином:

$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = [\text{H}^+]^2$$

Розв’язування для $[\text{H}^+]$ дає

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

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

Оскільки добуток іонів води є постійним, щоразу, коли $[\text{H}^+]$ перевищує $1 \times 10^{-7} \text{ M}$, $[\text{OH}^-]$ має ставати менше $1 \times 10^{-7} \text{ M}$, і навпаки. Коли $[\text{H}^+]$ дуже високий, як у розчині соляної кислоти, $[\text{OH}^-]$ повинен бути дуже низьким. З іонного добутку води можна обчислити $[\text{H}^+]$, якщо знаємо $[\text{OH}^-]$, і навпаки (вставка 2).

Шкала pH позначає концентрації H^+ та OH^-

Іонний добуток води, K_w основа для шкали pH (табл.6). Це зручний засіб визначення концентрації H^+ (і, отже, OH^-) у будь-якому водному розчині в межах від $1,0 \text{ M H}^+$ до M OH^- . Термін pH визначають виразом

$$\text{pH} = \log \frac{1}{[\text{H}^+]} = -\log [\text{H}^+]$$

Символ p позначає “негативний логарифм”. Для точно нейтрального розчину при температурі 25°C, у якому концентрація іонів водню становить $1,0 \times 10^{-7} \text{ M}$, pH можна обчислити так:

$$\begin{aligned} \text{pH} &= \log \frac{1}{1.0 \times 10^{-7}} = \log (1.0 \times 10^7) \\ &= \log 1.0 + \log 10^7 = 0 + 7 = 7 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{pH} &= \log \frac{1}{1.0 \times 10^{-7}} = \log (1.0 \times 10^7) \\ &= \log 1.0 + \log 10^7 = 0 + 7 = 7 \end{aligned}$$

TABLE 6 The pH Scale

$[H^+]$ (M)	pH	$[OH^-]$ (M)	pOH*
10^0 (1)	0	10^{-14}	14
10^{-1}	1	10^{-13}	13
10^{-2}	2	10^{-12}	12
10^{-3}	3	10^{-11}	11
10^{-4}	4	10^{-10}	10
10^{-5}	5	10^{-9}	9
10^{-6}	6	10^{-8}	8
10^{-7}	7	10^{-7}	7
10^{-8}	8	10^{-6}	6
10^{-9}	9	10^{-5}	5
10^{-10}	10	10^{-4}	4
10^{-11}	11	10^{-3}	3
10^{-12}	12	10^{-2}	2
10^{-13}	13	10^{-1}	1
10^{-14}	14	10^0 (1)	0

The expression pOH is sometimes used to describe the basicity, or OH^- concentration, of a solution; pOH is defined by the expression $\text{pOH} = -\log [OH^-]$, which is analogous to the expression for pH. Note that in all cases, $\text{pH} + \text{pOH} = 14$.

Вираз pOH іноді використовується для опису основності розчину або концентрації OH^- ; pOH визначається виразом $\text{pOH} = -\log [OH^-]$, аналогічним виразу для pH. Зверніть увагу, що у

всіх випадках $\text{pH} + \text{pOH} = 14$.

BOX 2 WORKING IN BIOCHEMISTRY ВСТАВКА2 РОБОТА В БІОХІМІЇ

The Ion Product of Water: Two Illustrative Problems

The ion product of water makes it possible to calculate the concentration of H^+ , given the concentration of OH^- , and vice versa; the following problems demonstrate this.

1. What is the concentration of H^+ in a solution of 0.1 M NaOH?

Іонний добуток води: дві ілюстративні проблеми

Іонний добуток води дозволяє обчислити концентрацію H^+ , враховуючи концентрацію OH^- , і навпаки; наступні проблеми демонструють це.

1. Яка концентрація H^+ у розчині 0,1 M NaOH?

$$K_w = [H^+][OH^-]$$

Solving for $[H^+]$ gives

Розв'язування для $[H^+]$ дає

$$\begin{aligned} [H^+] &= \frac{K_w}{[OH^-]} = \frac{1 \times 10^{-14} \text{ M}^2}{0.1 \text{ M}} = \frac{10^{-14} \text{ M}^2}{10^{-1} \text{ M}} \\ &= 10^{-13} \text{ M} \quad (\text{answer}) \end{aligned}$$

2. What is the concentration of OH^- in a solution with an H^+ concentration of $1.3 \times 10^{-4} \text{ M}$?

2. Яка концентрація OH^- у розчині з концентрацією H^+ $1,3 \times 10^{-4} \text{ M}$?

$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$$

Solving for $[\text{OH}^-]$ gives

Розв'язування для $[\text{OH}^-]$ дає

$$\begin{aligned} [\text{OH}^-] &= \frac{K_w}{[\text{H}^+]} = \frac{1.0 \times 10^{-14} \text{ M}^2}{1.3 \times 10^{-4} \text{ M}} \\ &= 7.7 \times 10^{-11} \text{ M} \quad (\text{answer}) \end{aligned}$$

When doing these or any other calculations, be sure to round your answers to the correct number of significant figures.

The value of 7 for the pH of a precisely neutral solution is not an arbitrarily chosen figure; it is derived from the absolute value of the ion product of water at 25°C , which by convenient coincidence is a round number.

Solutions having a pH greater than 7 are alkaline or basic; the concentration of OH^- is greater than that of H^+ . Conversely, solutions having a pH less than 7 are acidic.

Note that the pH scale is logarithmic, not arithmetic. To say that two solutions differ in pH by 1 pH unit means that one solution has ten times the H^+ concentration of the other, but it does not tell us the absolute magnitude of the difference. Figure 15 gives the pH of some common aqueous fluids. A cola drink (pH 3.0) or red wine (pH 3.7) has an H^+ concentration approximately 10,000 times that of blood (pH 7.4).

Роблячи ці чи будь-які інші розрахунки, обов'язково округляйте свої відповіді на правильну кількість значущих цифр.

Значення 7 для рН точно нейтрального розчину не є довільно обраною цифрою; вона виведена з абсолютної величини іонного добутку води при 25°C , що за зручним збігом обставин є круглим числом.

Розчини, що мають рН більше 7, є лужними або основними; концентрація OH^- перевищує концентрацію H^+ . І навпаки, розчини, що мають рН менше 7, є кислими.

Зверніть увагу, що шкала рН є логарифмічною, а не арифметичною. Сказати, що два розчини відрізняються за рівнем рН на 1 одиницю рН, означає, що один розчин має у десять разів більше концентрацію H^+ , а інший, але він не говорить нам про абсолютну величину різниці. На рисунку 15 наведено рН деяких загальних водних рідин. Напій кола (рН 3,0) або червоне вино (рН 3,7) мають концентрацію H^+ , приблизно в 10 000 разів більше, ніж у крові (рН 7,4).

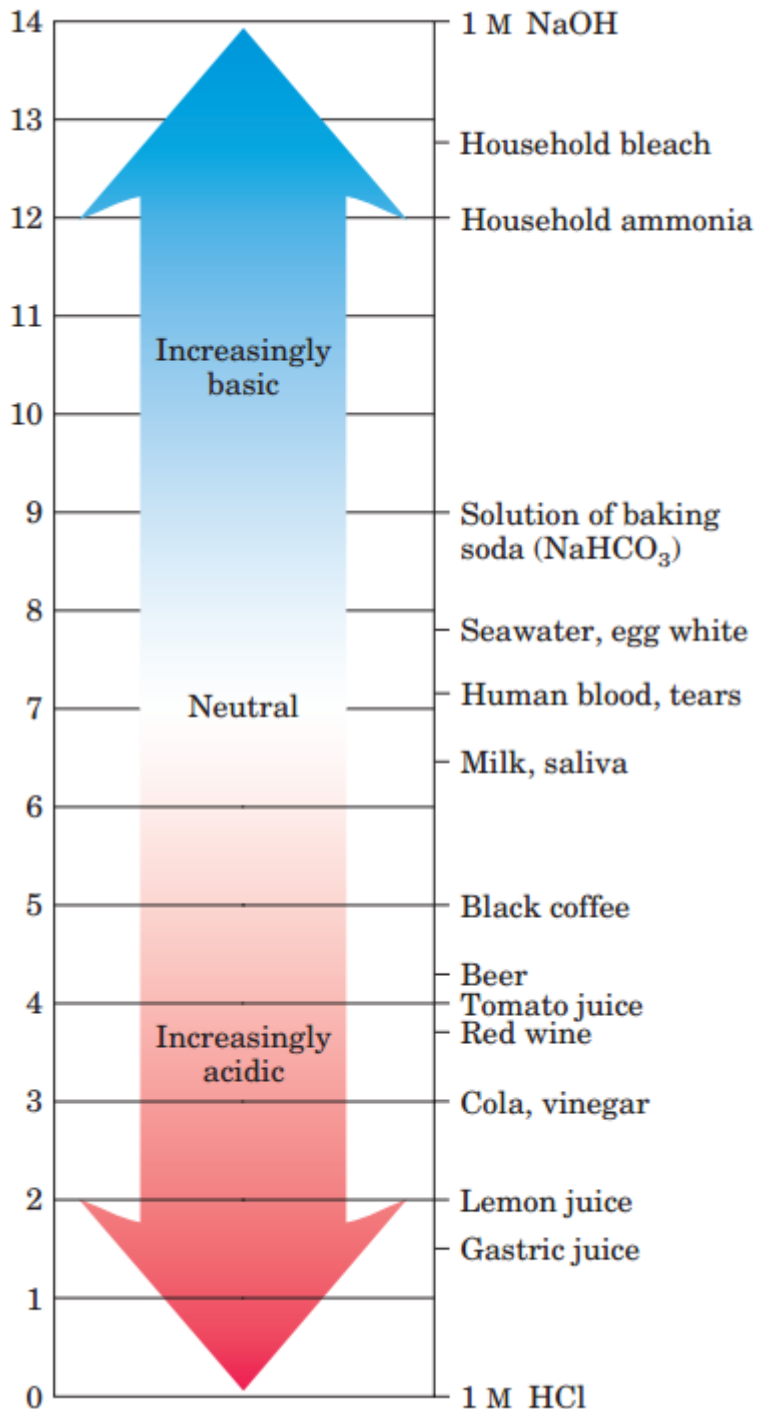


FIGURE 15 The pH of some aqueous fluids
Рисунок 15 pH водних рідин

The pH of an aqueous solution can be approximately measured using various indicator dyes, including litmus, phenolphthalein, and phenol red, which undergo color changes as a proton dissociates from the dye molecule. Accurate determinations of pH in the chemical or clinical laboratory are made with a glass electrode that is selectively sensitive to

pH водного розчину можна виміряти, використовуючи різні індикаторні барвники, включаючи лакмус, фенолфталеїн та фенол червоний, які зазнають змін кольору, оскільки протон відмежується від молекули барвника. Точне визначення pH у хімічній або клінічній лабораторії проводять за допомогою скляного електрода, який вибірково чутливий до

H^+ concentration but insensitive to Na^+ , K^+ , and other cations. In a pH meter the signal from such an electrode is amplified and compared with the signal generated by a solution of accurately known pH.

Measurement of pH is one of the most important and frequently used procedures in biochemistry. The pH affects the structure and activity of biological macromolecules; for example, the catalytic activity of enzymes is strongly dependent on pH (see Fig. 21). Measurements of the pH of blood and urine are commonly used in medical diagnoses. The pH of the blood plasma of people with severe, uncontrolled diabetes, for example, is often below the normal value of 7.4; this condition is called acidosis. In certain other disease states the pH of the blood is higher than normal, the condition of alkalosis.

Weak Acids and Bases Have Characteristic Dissociation Constants

Hydrochloric, sulfuric, and nitric acids, commonly called strong acids, are completely ionized in dilute aqueous solutions; the strong bases NaOH and KOH are also completely ionized. Of more interest to biochemists is the behavior of weak acids and bases—those not completely ionized when dissolved in water. These are common in biological systems and play important roles in metabolism and its regulation. The behavior of aqueous solutions of weak acids and bases is best understood if we first define some terms.

Acids may be defined as proton donors and bases as proton acceptors. A proton donor and its corresponding

концентрації H^+ , але нечутливий до катіонів Na^+ , K^+ та інших. У рН-метрі сигнал від такого електрода підсилюється і порівнюється з сигналом, що генерується розчином точно відомого рН.

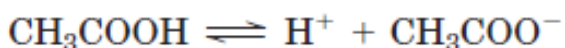
Вимірювання рН – одна з найважливіших і часто використовуваних процедур у біохімії. рН впливає на структуру та активність біологічних макромолекул; наприклад, каталітична активність ферментів сильно залежить від рН (див. рис. 21). Вимірювання рН крові та сечі зазвичай застосовують у медичних діагнозах. рН плазми крові людей з важким, неконтрольованим діабетом, наприклад, часто буває нижче нормального значення 7,4; цей стан називається ацидозом. У деяких інших хворобливих станах рН крові вище норми, стан алкалозу.

Слабкі кислоти та основи мають характерні константи дисоціації

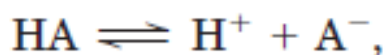
Соляні, сірчані та азотні кислоти, які зазвичай називають сильними кислотами, повністю іонізуються у розведених водних розчинах; міцні основи NaOH та KOH також повністю іонізовані. Біохіміків більше цікавить поведінка слабких кислот та основ – які не повністю іонізуються при розчиненні у воді. Вони поширені у біологічних системах і відіграють важливу роль у метаболізмі та його регуляції. Поведінку водних розчинів слабких кислот та основ найкраще зрозуміти, якщо спочатку визначити деякі терміни.

Кислоти можуть бути визначені як донори протонів, а основи – акцептори протонів. Донор протона та

proton acceptor make up a **conjugate acid-base pair** (Fig. 16). Acetic acid (CH_3COOH), a proton donor, and the acetate anion (CH_3COO^-), the corresponding corresponding proton acceptor, constitute a conjugate acidbase pair, related by the reversible reaction



Each acid has a characteristic tendency to lose its proton in an aqueous solution. The stronger the acid, the greater its tendency to lose its proton. The tendency of any acid (HA) to lose a proton and form its conjugate base (A^-) is defined by the equilibrium constant (K_{eq}) for the reversible reaction

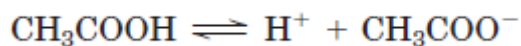


which is

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

Equilibrium constants for ionization reactions are usually called ionization or **dissociation constants**, often designated K_{a} . The dissociation constants of some acids are given in Figure 16. Stronger acids, such as phosphoric and carbonic acids, have larger dissociation constants; weaker acids, such as monohydrogen phosphate (HPO_4^{2-}), have smaller dissociation constants.

його відповідний акцептор протона складають спряжену кислотно-лужну пару (рис. 16). Оцтова кислота (CH_3COOH), донор протона і аніон ацетату (CH_3COO^-), відповідний акцептор протона, становлять пару спряжених кислотних основ, пов'язану з оборотною реакцією



Кожна кислота має характерну тенденцію втрачати протон у водному розчині. Чим сильніша кислоти, тим більша її тенденція втрачати протон. Тенденція будь-якої кислоти (HA) втрачати протон і утворювати його спряжену основу (A^-) визначається константою рівноваги (K_{eq}) для оборотної реакції



яка

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

Константи рівноваги для реакцій іонізації зазвичай називають константами іонізації або дисоціації, які часто позначають K_{a} . Константи дисоціації деяких кислот наведені на рисунку 16. Більш сильні кислоти, такі як фосфорна та вуглекислі кислоти, мають більші константи дисоціації; слабкіші кислоти, такі як моногідрофосфат (HPO_4^{2-}), мають менші константи дисоціації.

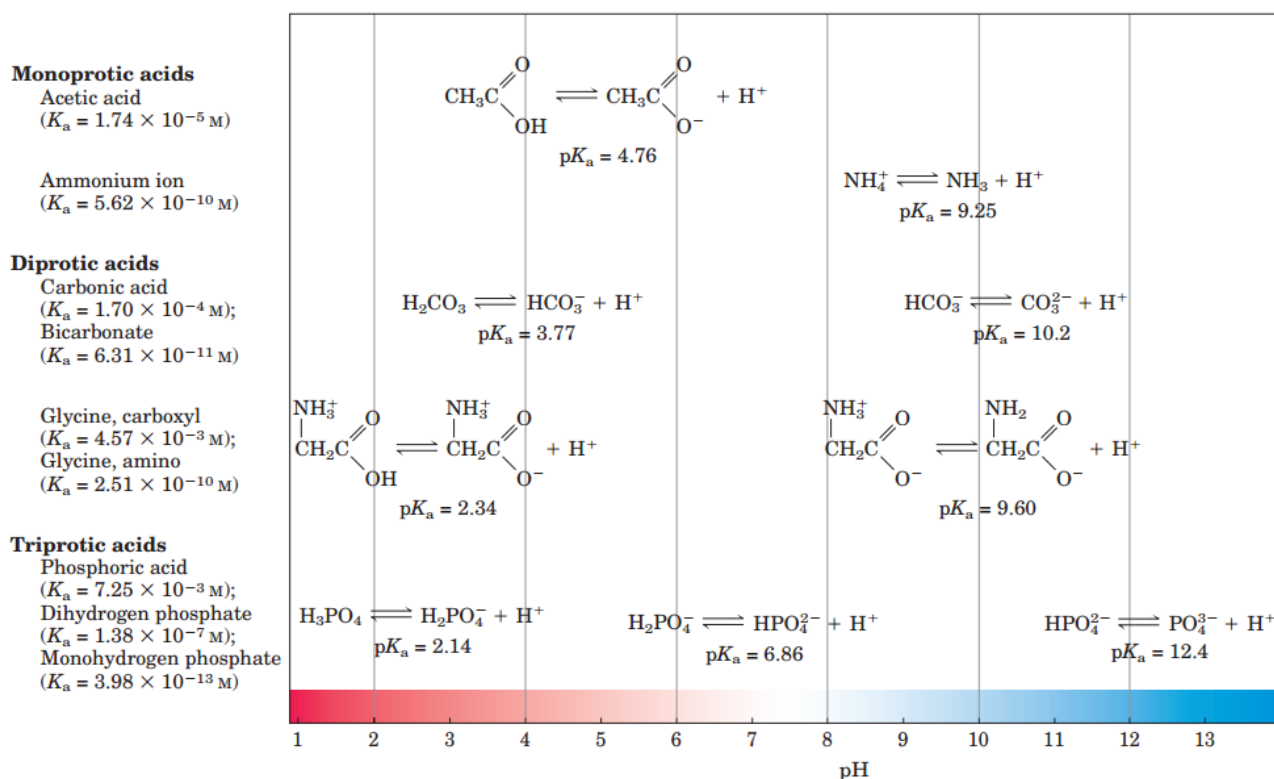


FIGURE 16 Conjugate acid-base pairs consist of a proton donor and a proton acceptor. Some compounds, such as acetic acid and ammonium ion, are monoprotic; they can give up only one proton. Others are diprotic (H_2CO_3 (carbonic acid) and glycine) or triprotic (H_3PO_4 (phosphoric acid)). The dissociation reactions for each pair are shown where they occur along a pH gradient. The equilibrium or dissociation constant (K_a) and its negative logarithm, the pK_a , are shown for each reaction.

Рисунок 16 – Спряжені кислотно-основні пари складають донор протона і акцептор протона. Деякі сполуки, такі як оцтова кислота та іон амонію, є монопротичними; вони можуть відмовитись лише від одного протона. Інші - дипротичні (H_2CO_3 (вуглекисла кислота) і гліцин) або трипротичні (H_3PO_4 (фосфорна кислота)). Реакції дисоціації для кожної пари показані там, де вони відбуваються вздовж градієнта рН. Константа рівноваги або дисоціації (K_a) та її негативний логарифм, pK_a , показані для кожної реакції.

Also included in Figure 16 are values of pK_a , which is analogous to pH and is defined by the equation

$$pK_a = \log \frac{1}{K_a} = -\log K_a$$

The stronger the tendency to dissociate a proton, the stronger is the acid and the lower its pK_a . As we shall now see, the pK_a of any weak acid can be determined quite easily.

На рисунку 16 також включені значення pK_a , що є аналогом рН визначається рівнянням

$$pK_a = \log \frac{1}{K_a} = -\log K_a$$

Чим сильніше схильність до дисоціації протона, тим сильніша кислота і нижчий її pK_a . Як ми тепер бачимо pK_a будь-якої слабкої кислоти можна визначити досить легко.

Titration Curves Reveal the pK_a of Weak Acids

Titration is used to determine the amount of an acid in a given solution. A measured volume of the acid is titrated with a solution of a strong base, usually sodium hydroxide (NaOH), of known concentration. The NaOH is added in small increments until the acid is consumed (neutralized), as determined with an indicator dye or a pH meter. The concentration of the acid in the original solution can be calculated from the volume and concentration of NaOH added.

A plot of pH against the amount of NaOH added (a titration curve) reveals the pK_a of the weak acid. Consider the titration of a 0.1 M solution of acetic acid (for simplicity denoted as HAc) with 0.1 M NaOH— at 25°C (Fig. 17).

Криві титрування виявляють pK_a слабких кислот

Титрування використовують для визначення кількості кислоти у даному розчині. Вимірний об'єм кислоти титрують розчином міцної основи, зазвичай гідроксиду натрію (NaOH), відомої концентрації. NaOH додають невеликими порціями до тих пір, поки кислота не буде витрачена (нейтралізована), як це визначено за допомогою індикаторного барвника або рН-метра. Концентрацію кислоти у вихідному розчині можна обчислити з обсягу та концентрації доданого NaOH.

Діаграма рН проти кількості доданого NaOH (крива титрування) виявляє pK_a слабкої кислоти. Розглянемо титрування 0,1 М розчину оцтової кислоти (для простоти, що позначається HAc) 0,1 М NaOH— при температурі 25°C (рис.17).

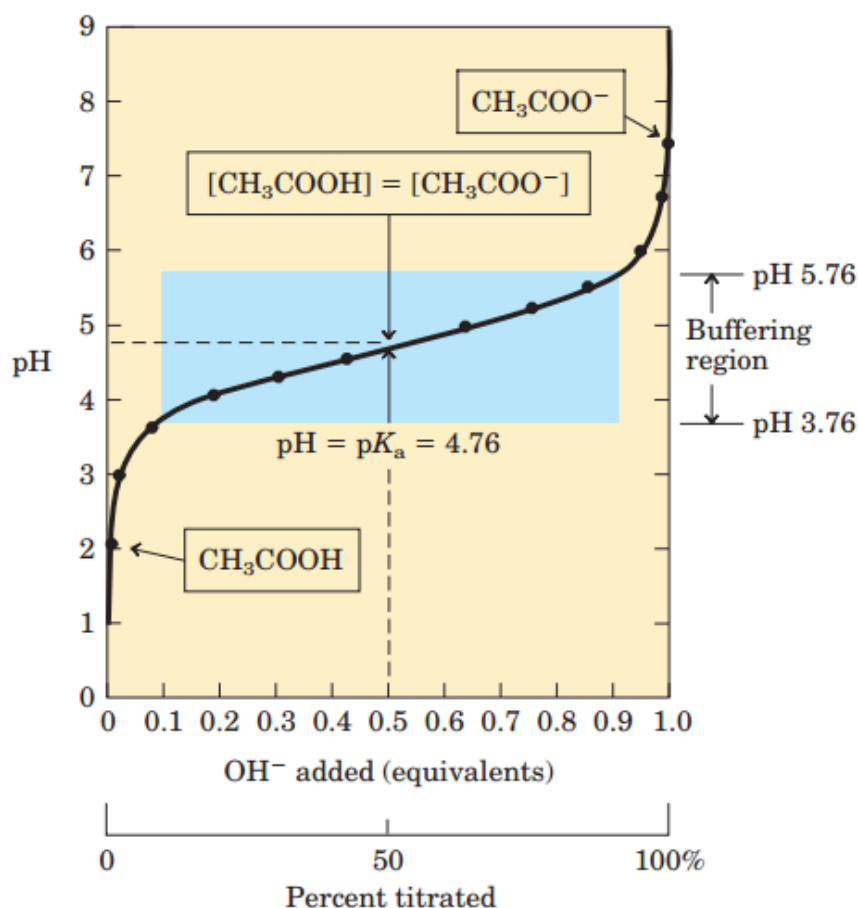
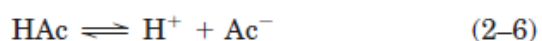


FIGURE 17 The titration curve of acetic acid. After addition of each increment of NaOH— to the acetic acid solution, the pH of the mixture is measured. This value is plotted against the amount of NaOH— expressed as a fraction of the total NaOH— required to convert all the acetic acid to its deprotonated form, acetate. The points so obtained yield the titration curve. Shown in the boxes are the predominant ionic forms at the points designated. At the midpoint of the titration, the concentrations of the proton donor and proton

acceptor are equal, and the pH is numerically equal to the pK_a . The shaded zone is the useful region of buffering power, generally between 10% and 90% titration of the weak acid.

Рисунок 17 Крива титрування оцтової кислоти. Після додавання кожної порції NaOH до розчину оцтової кислоти вимірюють рН суміші. Це значення побудовано проти кількості NaOH, вираженої як частка загальної NaOH, необхідної для перетворення всієї оцтової кислоти у її депротоновану форму, ацетат. Отримані таким чином точки дають криву титрування. У полях показано переважаючі іонні форми у зазначених точках. У середній точці титрування концентрації донора протона і акцептора протона рівні, а рН чисельно дорівнює pK_a . Затінена зона – це корисна область буферної сили, як правило, від 10 % до 90 % титрування слабкої кислоти.

Two reversible equilibria are involved in the process:



The equilibria must simultaneously conform to their characteristic equilibrium constants, which are, respectively,

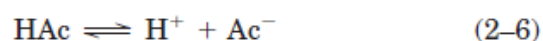
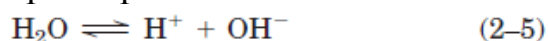
$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 1 \times 10^{-14} \text{ M}^2 \quad (2-7)$$

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{Ac}^-]}{[\text{HAc}]} = 1.74 \times 10^5 \text{ M} \quad (2-8)$$

At the beginning of the titration, before any NaOH is added, the acetic acid is already slightly ionized, to an extent that can be calculated from its dissociation constant (Eqn 8).

As NaOH is gradually introduced, the added OH^- combines with the free H^+ in the solution to form H_2O , to an extent that satisfies the equilibrium relationship in Equation 7. As free H^+ is removed, HAc dissociates further to satisfy its own equilibrium constant (Eqn 8). The net result as the titration proceeds is that more and more HAc ionizes, forming Ac^- , as the NaOH is added. At the midpoint of the titration, at which exactly 0.5 equivalent of NaOH has been added, one-half of the original acetic acid has undergone dissociation,

У процесі беруть участь дві оборотні рівноваги:



Рівноваження повинні одночасно відповідати їх характеристичним константам рівноваги:

$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 1 \times 10^{-14} \text{ M}^2 \quad (2-7)$$

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{Ac}^-]}{[\text{HAc}]} = 1.74 \times 10^5 \text{ M} \quad (2-8)$$

На початку титрування, перед тим, як додати будь-який NaOH, оцтова кислота вже трохи іонізується до тієї міри, яку можна обчислити з її постійної дисоціації (рівняння 8).

По мірі того, як NaOH поступово вводитьься, доданий OH^- поєднується з вільним H^+ у розчині, утворюючи H_2O , у тій мірі, яка задовольняє рівноважному співвідношенню у рівнянні 7. Коли вільний H^+ видаляється, HAc далі відмежовується для задоволення константи рівноваги (рівняння 8). Чистий результат по мірі титрування полягає у тому, що все більше і більше HAc іонізується, утворюючи Ac^- , як додається NaOH. У середній точці титрування, у яку додано рівно 0,5 еквівалента NaOH, половина вихідної оцтової кислоти зазнала дисоціації, так що концентрація

so that the concentration of the proton donor, [HAc], now equals that of the proton acceptor, [Ac⁻]. At this midpoint a very important relationship holds: the pH of the equimolar solution of acetic acid and acetate is exactly equal to the pK_a of acetic acid (pK_a = 4.76; Figs 16, 17). The basis for this relationship, which holds for all weak acids, will soon become clear.

As the titration is continued by adding further increments of NaOH, the remaining nondissociated acetic acid is gradually converted into acetate. The end point of the titration occurs at about pH 7.0: all the acetic acid has lost its protons to OH⁻, to form H₂O and acetate. Throughout the titration the two equilibria (Eqns 5, 6) coexist, each always conforming to its equilibrium constant.

Figure 18 compares the titration curves of three weak acids with very different dissociation constants: acetic acid (pK_a = 4.76); dihydrogen phosphate, H₂PO₄⁻ (pK_a = 6.86); and ammonium ion, NH₄⁺ (pK_a = 9.25).

Although the titration curves of these acids have the same shape, they are displaced along the pH axis because the three acids have different strengths. Acetic acid, with the highest K_a (lowest pK_a) of the three, is the strongest (loses its proton most readily); it is already half dissociated at pH 4.76.

Dihydrogen phosphate loses a proton less readily, being half dissociated at pH 6.86. Ammonium ion is the weakest acid of the three and does not become half dissociated until pH 9.25. The most important point about the titration curve of a weak acid is that it shows graphically that a weak

донора протона [HAc] тепер дорівнює концентрації акцептора протона [Ac⁻]. На даний момент існує дуже важливий взаємозв'язок pH еквімолярного розчину оцтової кислоти та ацетату точно дорівнює рК_a оцтової кислоти (рК_a = 4,76; рис. 16, 17). Незабаром буде з'ясована основа для цих відносин, що стосується всіх слабких кислот.

По мірі продовження титрування шляхом додавання подальших порцій NaOH, решта недисоційованої оцтової кислоти поступово перетворюється у ацетат. Кінцева точка титрування настає приблизно при pH 7,0: вся оцтова кислота втратила протони до OH⁻, утворюючи H₂O та ацетат. Протягом титрування існують дві рівноваги (рівняння 5, 6), кожна з яких завжди відповідає своїй постійній рівновазі.

На рисунку 18 порівнюють криві титрування трьох слабких кислот із дуже різними константами дисоціації: оцтова кислота (рК_a = 4,76); дигідрофосфат, H₂PO₄⁻ (рК_a = 6,86); і іон амонію, NH₄⁺ (рК_a = 9,25).

Хоча криві титрування цих кислот мають однакову форму, вони зміщуються вздовж осі pH, оскільки три кислоти мають різну міцність. Оцтова кислота з найвищим K_a (найнижчим рК_a) із трьох є найбільш сильною (втрачає протон найбільш легко); вона вже наполовину дисоціювала при pH 4,76. Дигідрофосфат втрачає протон менш легко, будучи напівдисоційованим при pH 6,86. Іон амонію є найслабшою кислотою з цих трьох і не стає наполовину дисоційованим до pH 9,25. Найбільш важливим моментом щодо кривої титрування слабкої кислоти є

acid and its anion—a conjugate acid-base pair—can act as a buffer.

те, що вона графічно показує, що слабка кислота та її аніон – спряжена пара кислотно-основна можуть діяти як буфер.

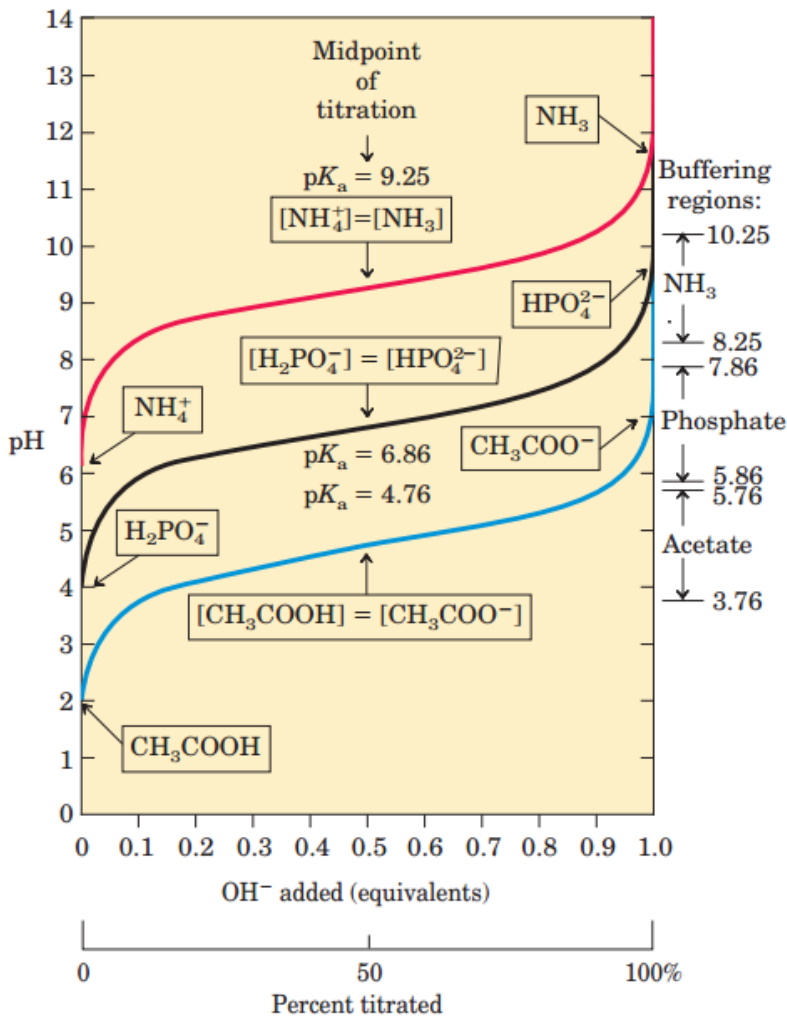


FIGURE 18 Comparison of the titration curves of three weak acids.

Shown here are the titration curves for CH₃COOH, H₂PO₄⁻, and NH₄⁺. The predominant ionic forms at designated points in the titration are given in boxes. The regions of buffering capacity are indicated at the right. Conjugate acid-base pairs are effective buffers between approximately 10% and 90% neutralization of the proton-donor species.

Рисунок 18 – Порівняння кривих титрування трьох слабких кислот.

Тут показані криві титрування CH₃COOH, H₂PO₄⁻ та NH₄⁺. Переважаючі іонні форми у

визначених точках титрування наведені у полях. Області буферної ємності вказані праворуч. Спряжені пари кислоти-основи є ефективними буферами між приблизно 10 % і 90 % нейтралізацією видів протонів-донорів.

SUMMARY 2 Ionization of Water, Weak Acids, and Weak Bases

■ Pure water ionizes slightly, forming equal numbers of hydrogen ions (hydronium ions, H₃O⁺) and hydroxide ions. The extent of ionization is described by an equilibrium constant,

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

from which the ion product of water, K_w , is derived. At

РЕЗЮМЕ 2 Дисоціація води, слабких кислот та слабких основ

■ Чиста вода іонізується незначно, утворюючи рівну кількість іонів водню (іони гідронію, H₃O⁺) та гідроксид-іонів. Ступінь іонізації описують постійною рівновагою,

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

з якої виходить іонний добуток

25°C, $K_w = [H^+][OH^-] = (55.5 \text{ M})(K_{eq}) = 10^{-14} \text{ M}^2$.

■ The pH of an aqueous solution reflects, on a logarithmic scale, the concentration of hydrogen ions:

$$\text{pH} = \log \frac{1}{[H^+]} = -\log [H^+].$$

■ The greater the acidity of a solution, the lower its pH. Weak acids partially ionize to release a hydrogen ion, thus lowering the pH of the aqueous solution. Weak bases accept a hydrogen ion, increasing the pH. The extent of these processes is characteristic of each particular weak acid or base and is expressed as a dissociation constant,

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

■ The pKa expresses, on a logarithmic scale, the relative strength of a weak acid or base:

$$\text{p}K_a = \log \frac{1}{K_a} = -\log K_a.$$

■ The stronger the acid, the lower its pKa; the stronger the base, the higher its pKa. The pKa can be determined experimentally; it is the pH at the midpoint of the titration curve for the acid or base.

3. BUFFERING AGAINST PH CHANGES IN BIOLOGICAL SYSTEMS

Almost every biological process is pH dependent; a small change in pH produces a large change in the rate of the process. This is true not only for the many reactions in which the H ion is a direct participant, but also for those in which there is no apparent

води, K_w . При 25°C $K_w = [H^+][OH^-] = (55,5 \text{ M})(K_{eq}) = 10^{-14} \text{ M}^2$.

■ рН водного розчину відображає у логарифмічній шкалі концентрацію іонів водню:

$$\text{pH} = \log \frac{1}{[H^+]} = -\log [H^+].$$

■ Чим більша кислотність розчину, тим нижчий його рН. Слабкі кислоти частково іонізуються, щоб вивільнити іон водню, тим самим знижуючи рН водного розчину. Слабкі основи приймають іон водню, підвищуючи рН. Ступінь цих процесів характерна для кожної конкретної слабкої кислоти або основи і виражається як константа дисоціації.

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

■ рKa виражає у логарифмічній шкалі відносну міцність слабкої кислоти або основи:

$$\text{p}K_a = \log \frac{1}{K_a} = -\log K_a.$$

■ Чим сильніша кислота, тим нижче її рKa; чим сильніше основа, тим вище її рKa. рKa можна визначити експериментально; це рН в середині точки кривої титрування кислоти або основи.

3. РОЛЬ БУФЕРНИХ СИСТЕМ В ПІДТРИМЦІ PH В БІОЛОГІЧНИХ СИСТЕМАХ

Майже кожен біологічний процес залежить від рН; невелика зміна рН призводить до значної зміни швидкості процесу. Це дійсно не тільки для багатьох реакцій, у яких іон H^+ є безпосереднім учасником, але і для тих, у яких очевидної ролі для іонів H^+ немає.

role for H^+ ions. The enzymes that catalyze cellular reactions, and many of the molecules on which they act, contain ionizable groups with characteristic pK_a values. The protonated amino and carboxyl groups of amino acids and the phosphate groups of nucleotides, for example, function as weak acids; their ionic state depends on the pH of the surrounding medium. As we noted above, ionic interactions are among the forces that stabilize a protein molecule and allow an enzyme to recognize and bind its substrate. Cells and organisms maintain a specific and constant cytosolic pH, keeping biomolecules in their optimal ionic state, usually near pH 7. In multicellular organisms, the pH of extracellular fluids is also tightly regulated. Constancy of pH is achieved primarily by biological buffers: mixtures of weak acids and their conjugate bases. We describe here the ionization equilibria that account for buffering, and we show the quantitative relationship between the pH of a buffered solution and the pK_a of the buffer. Biological buffering is illustrated by the phosphate and carbonate buffering systems of humans.

Buffers Are Mixtures of Weak Acids and Their Conjugate Bases

Buffers are aqueous systems that tend to resist changes in pH when small amounts of acid (H^+) or base (OH^-) are added. A buffer system consists of a weak acid (the proton donor) and its conjugate base (the proton acceptor). As an example, a mixture of equal concentrations of acetic acid and acetate ion, found at

Ферменти, що каталізують клітинні реакції, і багато молекул, на які вони діють, містять іонізуючі групи з характерними значеннями pK_a . Наприклад, протонізовані аміно- і карбоксильні групи амінокислот і фосфатні групи нуклеотидів функціонують як слабкі кислоти; їх іонний стан залежить від pH навколишнього середовища. Як ми вже відзначали вище, іонні взаємодії відносять до сил, які стабілізують молекулу білка і дозволяють ферменту розпізнавати і зв'язувати його субстрат. Клітини та організми підтримують специфічний і постійний цитозольний pH, підтримуючи біомолекули у їх оптимальному іонному стані, як правило, поблизу pH 7. У багатоклітинних організмів pH позаклітинних рідин також жорстко регулюється. Сталість pH досягається насамперед біологічними буферами: сумішами слабких кислот та їх кон'югованих основ. Ми описуємо тут іонізаційні рівноваги, що пояснюють буферизацію, і показуємо кількісну залежність між pH забуференого розчину і pK_a буфера. Біологічне буферування ілюструється фосфатними та карбонатними буферними системами людини.

Буфери – це суміші слабких кислот та їх сполучених основ

Буферні водні системи, які прагнуть протистояти змінам pH при додаванні невеликої кількості кислоти (H^+) або основи (OH^-). Буферна система складається з слабкої кислоти (донора протона) та її кон'югованої основи (акцептор протона). Наприклад, суміш рівних концентрацій оцтової кислоти та іона ацетату, знайдена в середині точки кривої титрування на рисунку 17, є

the midpoint of the titration curve in Figure 17, is a buffer system. The titration curve of acetic acid has a relatively flat zone extending about 1 pH unit on either side of its midpoint pH of 4.76. In this zone, an amount of H^+ or OH^- added to the system has much less effect on pH than the same amount added outside the buffer range.

буферною системою. Крива титрування оцтової кислоти має відносно рівну зону, що проходить приблизно на 1 одиницю рН з обох боків від її середнього значення рН 4,76. У цій зоні кількість H^+ або OH^- , що додається в систему, має набагато менший вплив на рН, ніж та сама кількість, яка додається поза межами буфера.

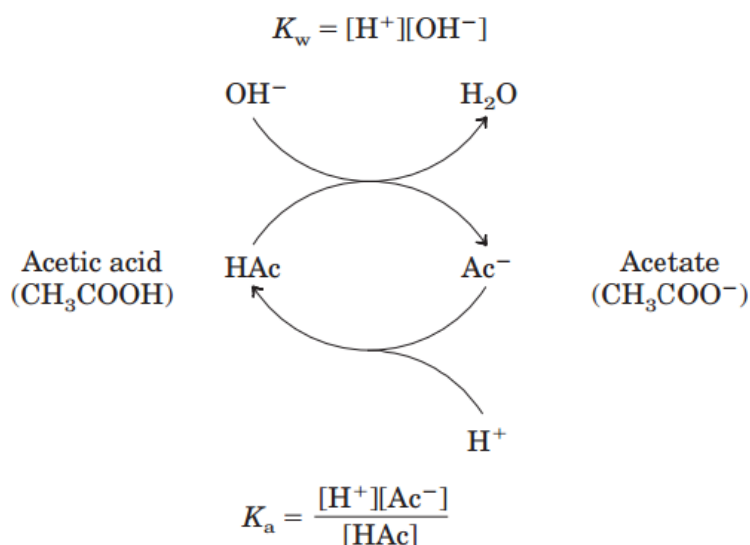


FIGURE 19 The acetic acid–acetate pair as a buffer system. The system is capable of absorbing either H^+ or OH^- through the reversibility of the dissociation of acetic acid. The proton donor, acetic acid (HAc), contains a reserve of bound H^+ , which can be released to neutralize an addition of OH^- to the system, forming H_2O . This happens because the product $[\text{H}^+][\text{OH}^-]$ transiently exceeds K_w ($1 \times 10^{-14} \text{ M}^2$). The equilibrium quickly adjusts so that this product equals $1 \times 10^{-14} \text{ M}^2$ (at 25°C), thus transiently reducing the concentration of H^+ . But now the quotient $[\text{H}^+][\text{Ac}^-]/[\text{HAc}]$ is less than K_a , so HAc dissociates further to restore equilibrium. Similarly, the conjugate base, Ac^- , can

РИСУНОК 19 – Пара оцтовокисла кислота як буферна система. Система здатна поглинати або H^+ , або OH^- через оборотність дисоціації оцтової кислоти. Донор протона, оцтова кислота (HAc), містить запас зв'язаної H^+ , який може бути звільнений для нейтралізації приєднання OH^- до системи, утворюючи H_2O . Це відбувається тому, що добуток $[\text{H}^+][\text{OH}^-]$ тимчасово перевищує K_w ($1 \times 10^{-14} \text{ M}^2$). Рівновага швидко налаштовується так, що цей добуток дорівнює $1 \times 10^{-14} \text{ M}^2$ (при 25°C), тим самим тимчасово знижуючи концентрацію H^+ . Але зараз коефіцієнт $[\text{H}^+][\text{Ac}^-]/[\text{HAc}]$ менший, ніж K_a , тому HAc далі роз'єднується, щоб відновити рівновагу. Аналогічно, кон'югатна

react with H^+ ions added to the system; again, the two ionization reactions simultaneously come to equilibrium. Thus a conjugate acid-base pair, such as acetic acid and acetate ion, tends to resist a change in pH when small amounts of acid or base are added. Buffering action is simply the consequence of two reversible reactions taking place simultaneously and reaching their points of equilibrium as governed by their equilibrium constants, K_w and K_a .

This relatively flat zone is the buffering region of the acetic acid–acetate buffer pair. At the midpoint of the buffering region, where the concentration of the proton donor (acetic acid) exactly equals that of the proton acceptor (acetate), the buffering power of the system is maximal; that is, its pH changes least on addition of H^+ or OH^- . The pH at this point in the titration curve of acetic acid is equal to its pK_a . The pH of the acetate buffer system does change slightly when a small amount of H^+ or OH^- is added, but this change is very small compared with the pH change that would result if the same amount of H^+ or OH^- were added to pure water or to a solution of the salt of a strong acid and strong base, such as NaCl, which has no buffering power. Buffering results from two reversible reaction equilibria occurring in a solution of nearly equal concentrations of a proton donor and its conjugate proton acceptor. Figure 19 explains how a buffer system works

Whenever H^+ or OH^- is added to a buffer, the result is a small change in the ratio of the relative concentrations of the weak acid and its anion and thus a small

основа Ac^- , може реагувати з іонами H^+ , доданими до системи; знову дві реакції іонізації одночасно приходять у рівновагу. Таким чином, сполучена кислотно-основна пара, така як оцтова кислота та іон ацетату, має тенденцію протистояти зміні pH при додаванні невеликих кількостей кислоти або основи. Дія буферизації є просто наслідком двох зворотних реакцій, що відбуваються одночасно і досягають їх точок рівноваги, які керуються їх константами рівноваги, K_w і K_a .

Ця відносно рівна зона є буферною зоною буферної пари оцтової кислота-ацетат. У середній точці буферної області, де концентрація донора протона (оцтової кислоти) точно дорівнює акцептору протона (ацетату), буферна потужність системи є максимальною; тобто його pH змінюється щонайменше при додаванні H^+ або OH^- . pH у цій точці кривої титрування оцтової кислоти дорівнює її pK_a . Значення pH ацетатної буферної системи незначно змінюється, коли додається невелика кількість H^+ або OH^- , але ця зміна є дуже малою порівняно зі зміною pH, що призведе до того, як у чисту воду додадуть таку ж кількість H^+ або OH^- , або до розчину солі сильної кислоти та міцної основи, наприклад NaCl, яка не має буферної сили. Буферування є результатом двох оборотних реакційних рівноваг, що виникають у розчині майже рівних концентрацій донора протона та його кон'югованого акцептора протона. Рис. 19 пояснює, як працює буферна система.

Кожного разу, коли до буфера додається H^+ або OH^- , результатом є невелика зміна співвідношення відносних концентрацій слабкої кислоти та її аніона

change in pH. The decrease in concentration of one component of the system is balanced exactly by an increase in the other. The sum of the buffer components does not change, only their ratio. Each conjugate acid-base pair has a characteristic pH zone in which it is an effective buffer (Fig. 18). The $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$ pair has a pK_a of 6.86 and thus can serve as an effective buffer system between approximately pH 5.9 and pH 7.9; the $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ pair, with a pK_a of 9.25, can act as a buffer between approximately pH 8.3 and pH 10.3.

A Simple Expression Relates pH, pK_a , and Buffer Concentration

The titration curves of acetic acid, H_2PO_4^- , and NH_4^+ (Fig. 18) have nearly identical shapes, suggesting that these curves reflect a fundamental law or relationship.

This is indeed the case. The shape of the titration curve of any weak acid is described by the **Henderson-Hasselbalch equation**, which is important for understanding buffer action and acid-base balance in the blood and tissues of vertebrates. This equation is simply a useful way of restating the expression for the dissociation constant of an acid. For the dissociation of a weak acid HA into H^+ and A^- , the Henderson-Hasselbalch equation can be derived as follows:

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

First solve for $[\text{H}^+]$:

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

Then take the negative logarithm

і, отже, невелика зміна рН. Зниження концентрації одного компонента системи врівноважується саме збільшенням іншого. Сума компонентів буфера не змінюється, лише їх відношення. Кожна сполучна кислотно-основна пара має характерну зону рН, у якій вона є ефективним буфером (рис. 18). Пара $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$ має pK_a 6,86 і, таким чином, може служити ефективною буферною системою між приблизно рН 5,9 і рН 7,9; пара $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$, з pK_a 9,25, може виступати в якості буфера між рН 8,3 і рН 10,3.

Простий вираз пов'язує рН, pK_a і концентрацію буфера

Криві титрування оцтової кислоти, H_2PO_4^- і NH_4^+ (рис. 18) мають майже однакову форму, що дозволяє припустити, що ці криві відображають фундаментальний закон або взаємозв'язок.

Це дійсно так. Форма кривої титрування будь-якої слабкої кислоти описана рівнянням Хендерсона-Хассельбальха, яке важливе для розуміння буферної дії та кислотно-лужної рівноваги у крові та тканинах хребетних. Це рівняння – корисний спосіб відновлення виразу для константи дисоціації кислоти. Для дисоціації слабкої кислоти HA на H^+ і A^- рівняння Гендерсона-Хассельбальха можна отримати таким чином:

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

Спочатку вирішіть для $[\text{H}^+]$:

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

Потім візьміть негативний логарифм обох сторін:

of both sides:

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

Substitute pH for $-\log [\text{H}^+]$ and $\text{p}K_a$ for $-\log K_a$:

$$\text{pH} = \text{p}K_a - \log \frac{[\text{HA}]}{[\text{A}^-]}$$

Now invert $-\log [\text{HA}]/[\text{A}^-]$, which involves changing its sign, to obtain the Henderson-Hasselbalch equation:

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad (9)$$

Stated more generally,

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{proton acceptor}]}{[\text{proton donor}]}$$

This equation fits the titration curve of all weak acids and enables us to deduce a number of important quantitative relationships. For example, it shows why the $\text{p}K_a$ of a weak acid is equal to the pH of the solution at the midpoint of its titration. At that point, $[\text{HA}]$ equals $[\text{A}^-]$, and

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log 1 = \text{p}K_a + 0 = \text{p}K_a$$

As shown in Box 3, the Henderson-Hasselbalch equation also allows us to (1) calculate $\text{p}K_a$, given pH and the molar ratio of proton donor and acceptor; (2) calculate pH, given $\text{p}K_a$ and the molar ratio of proton donor and acceptor; and (3) calculate the molar ratio of proton donor and acceptor, given pH and $\text{p}K_a$.

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

Замініть pH для $-\log [\text{H}^+]$ і $\text{p}K_a$ для $-\log K_a$:

$$\text{pH} = \text{p}K_a - \log \frac{[\text{HA}]}{[\text{A}^-]}$$

Тепер поверніть $-\log [\text{HA}]/[\text{A}^-]$, що передбачає зміну його знаку, щоб отримати рівняння Гендерсона-Хассельбальха:

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad (9)$$

Більш загально,

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{proton acceptor}]}{[\text{proton donor}]}$$

Це рівняння відповідає кривій титрування всіх слабких кислот і дозволяє нам вивести ряд важливих кількісних співвідношень. Наприклад, це показує, чому $\text{p}K_a$ слабкої кислоти дорівнює pH розчину в середині точки його титрування. У цей момент $[\text{HA}]$ дорівнює $[\text{A}^-]$, і

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log 1 = \text{p}K_a + 0 = \text{p}K_a$$

Як показано у вставці 3, рівняння Гендерсона-Хассельбальха також дозволяє (1) обчислити $\text{p}K_a$ з урахуванням pH та молярного співвідношення донора протона та акцептора; (2) обчислити pH, заданий $\text{p}K_a$ та молярне співвідношення донора протона та акцептора; та (3) обчислити молярне співвідношення донора протона та акцептора, з урахуванням pH та $\text{p}K_a$.

Weak Acids or Bases Buffer Cells and Tissues against pH Changes

The intracellular and extracellular fluids of multicellular organisms have a characteristic and nearly constant pH. The organism's first line of defense against changes in internal pH is provided by buffer systems. The cytoplasm of most cells contains high concentrations of proteins, which contain many amino acids with functional groups that are weak acids or weak bases. For example, the side chain of histidine (Fig. 20) has a pK_a of 6.0; proteins containing histidine residues therefore buffer effectively near neutral pH. Nucleotides such as ATP, as well as many low molecular weight metabolites, contain ionizable groups that can contribute buffering power to the cytoplasm. Some highly specialized organelles and extracellular compartments have high concentrations of compounds that contribute buffering capacity: organic acids buffer the vacuoles of plant cells; ammonia buffers urine.

Клітини, що містять слабкі кислоти або основи і тканини проти зміни pH

Внутрішньоклітинні та позаклітинні рідини багатоклітинних організмів мають характерний і майже постійний pH. Перша лінія захисту організму від змін внутрішнього pH забезпечується буферними системами. Цитоплазма більшості клітин містить високі концентрації білків, які містять багато амінокислот із функціональними групами, які є слабкими кислотами або слабкими основами. Наприклад, бічний ланцюг гістидину (рис. 20) має pK_a 6,0; білки, що містять залишки гістидину, тому ефективно буферуються біля нейтрального pH. Такі нуклеотиди, як АТФ, а також багато метаболітів низької молекулярної маси містять іонізуючі групи, які можуть сприяти буферній силі цитоплазми. Деякі вузькоспеціалізовані органели та позаклітинні відділення мають високі концентрації сполук, що сприяють буферній здатності: органічні кислоти буферують вакуолі рослинних клітин; аміачний буфер сечі.

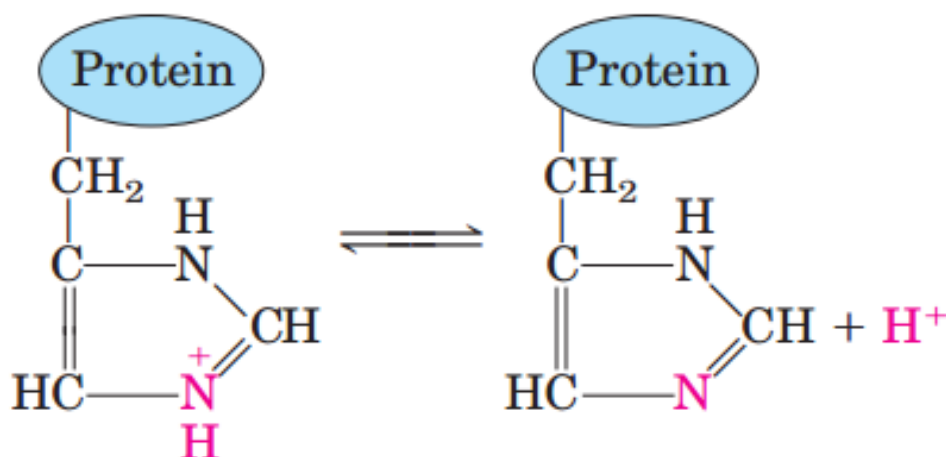


FIGURE 20 The amino acid histidine, a component of proteins, is a weak acid. The pK_a of the protonated nitrogen of the side chain is 6.0.

Рисунок 20— Амінокислота гістидин, складова білків слабка кислота. pK_a

протонізованого азоту бічного ланцюга становить 6,0.

BOX 3 WORKING IN BIOCHEMISTRY

Solving Problems Using the Henderson-Hasselbalch Equation

1. Calculate the pK_a of lactic acid, given that when the concentration of lactic acid is 0.010 M and the concentration of lactate is 0.087 M, the pH is 4.80.

$$\begin{aligned} \text{pH} &= pK_a + \log \frac{[\text{lactate}]}{[\text{lactic acid}]} \\ pK_a &= \text{pH} - \log \frac{[\text{lactate}]}{[\text{lactic acid}]} \\ &= 4.80 - \log \frac{0.087}{0.010} = 4.80 - \log 8.7 \\ &= 4.80 - 0.94 = 3.9 \quad (\text{answer}) \end{aligned}$$

2. Calculate the pH of a mixture of 0.10 M acetic acid and 0.20 M sodium acetate. The pK_a of acetic acid is 4.76.

$$\begin{aligned} \text{pH} &= pK_a + \log \frac{[\text{acetate}]}{[\text{acetic acid}]} \\ &= 4.76 + \log \frac{0.20}{0.10} = 4.76 + 0.30 = 5.1 \quad (\text{answer}) \end{aligned}$$

3. Calculate the ratio of the concentrations of acetate and acetic acid required in a buffer system of pH 5.30.

$$\begin{aligned} \text{pH} &= pK_a + \log \frac{[\text{acetate}]}{[\text{acetic acid}]} \\ \log \frac{[\text{acetate}]}{[\text{acetic acid}]} &= \text{pH} - pK_a \\ &= 5.30 - 4.76 = 0.54 \\ \frac{[\text{acetate}]}{[\text{acetic acid}]} &= \text{antilog } 0.54 = 3.5 \quad (\text{answer}) \end{aligned}$$

To see the effect of pH on the degree of ionization of a weak acid, see the Graph for Equation 9.

Solving Problems Using the Henderson-Hasselbalch Equation

ВСТАВКА 3 РОБОТА В БІОХІМІЇ

Розв'язування задач за допомогою рівняння Гендерсона-Хассельбальча

1. Розрахуйте pK_a молочної кислоти, враховуючи, що коли концентрація молочної кислоти становить 0,010 М, а концентрація лактату - 0,087 М, pH становить 4,80.

$$\begin{aligned} \text{pH} &= pK_a + \log \frac{[\text{lactate}]}{[\text{lactic acid}]} \\ pK_a &= \text{pH} - \log \frac{[\text{lactate}]}{[\text{lactic acid}]} \\ &= 4.80 - \log \frac{0.087}{0.010} = 4.80 - \log 8.7 \\ &= 4.80 - 0.94 = 3.9 \quad (\text{answer}) \end{aligned}$$

2. Розрахуйте pH суміші 0,10 М оцтової кислоти та 0,20 М ацетату натрію. pK_a оцтової кислоти - 4,76.

$$\begin{aligned} \text{pH} &= pK_a + \log \frac{[\text{acetate}]}{[\text{acetic acid}]} \\ &= 4.76 + \log \frac{0.20}{0.10} = 4.76 + 0.30 = 5.1 \quad (\text{answer}) \end{aligned}$$

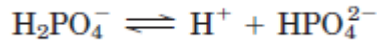
3. Розрахуйте співвідношення концентрацій ацетату та оцтової кислоти, необхідних у буферній системі pH 5,30.

$$\begin{aligned} \text{pH} &= pK_a + \log \frac{[\text{acetate}]}{[\text{acetic acid}]} \\ \log \frac{[\text{acetate}]}{[\text{acetic acid}]} &= \text{pH} - pK_a \\ &= 5.30 - 4.76 = 0.54 \\ \frac{[\text{acetate}]}{[\text{acetic acid}]} &= \text{antilog } 0.54 = 3.5 \quad (\text{answer}) \end{aligned}$$

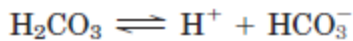
Щоб побачити вплив pH на ступінь іонізації слабкої кислоти, див. графік рівняння 9.

Розв'язування задач за допомогою рівняння Гендерсона-Хассельбальча

Two especially important biological buffers are the phosphate and bicarbonate systems. The phosphate buffer system, which acts in the cytoplasm of all cells, consists of H_2PO_4^- as proton donor and HPO_4^{2-} as proton acceptor:

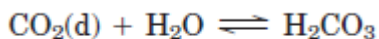


The phosphate buffer system is maximally effective at a pH close to its pK_a of 6.86 (Figs 16, 18) and thus tends to resist pH changes in the range between about 5.9 and 7.9. It is therefore an effective buffer in biological fluids; in mammals, for example, extracellular fluids and most cytoplasmic compartments have a pH in the range of 6.9 to 7.4. Blood plasma is buffered in part by the bicarbonate system, consisting of carbonic acid (H_2CO_3) as proton donor and bicarbonate (HCO_3^-) as proton acceptor:



$$K_1 = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]}$$

This buffer system is more complex than other conjugate acid-base pairs because one of its components, carbonic acid (H_2CO_3), is formed from dissolved (d) carbon dioxide and water, in a reversible reaction:

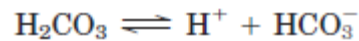


$$K_2 = \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]}{[\text{CO}_2(\text{d})][\text{H}_2\text{O}]}$$

Carbon dioxide is a gas under normal conditions, and the concentration of dissolved CO_2 is the result of equilibration with CO_2 of the gas (g) phase:

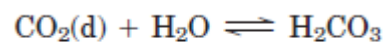
Два особливо важливих біологічних буфера – фосфатна та бікарбонатна системи. Фосфатна буферна система, яка діє у цитоплазмі всіх клітин, складається з H_2PO_4^- як донора протона та HPO_4^{2-} як акцептора протона:

Фосфатна буферна система є максимально ефективною при pH, близькому до її pK_a 6,86 (рис. 16, 18), і, отже, має тенденцію протистояти змінам pH у діапазоні приблизно від 5,9 до 7,9. Тому він є ефективним буфером у біологічних рідинах; наприклад, у ссавців позаклітинна рідина та більшість цитоплазматичних відділень мають pH у межах від 6,9 до 7,4. Плазма крові частково буферизується за допомогою системи бікарбонатів, що складається з вуглекислоти (H_2CO_3) як донора протона, і бікарбонату (HCO_3^-) як акцептора протона:



$$K_1 = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]}$$

Ця буферна система є більш складною, ніж інші кон'юговані пари кислотно-лужної пари, оскільки один із її компонентів, вуглекислота (H_2CO_3), утворюється з розчиненого (d) вуглекислого газу та води у зворотній реакції:



$$K_2 = \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]}{[\text{CO}_2(\text{d})][\text{H}_2\text{O}]}$$

Двоокис вуглецю – це газ у звичайних умовах, а концентрація розчиненого CO_2 є результатом рівноваги CO_2 газової (г) фази:



$$K_3 = \frac{[\text{CO}_2(\text{d})]}{[\text{CO}_2(\text{g})]}$$



$$K_3 = \frac{[\text{CO}_2(\text{d})]}{[\text{CO}_2(\text{g})]}$$

The pH of a bicarbonate buffer system depends on the concentration of H_2CO_3 and HCO_3^- , the proton donor and acceptor components. The concentration of H_2CO_3 in turn depends on the concentration of dissolved CO_2 , which in turn depends on the concentration of CO_2 in the gas phase, called the **partial pressure** of CO_2 . Thus the pH of a bicarbonate buffer exposed to a gas phase is ultimately determined by the concentration of HCO_3^- in the aqueous phase and the partial pressure of CO_2 in the gas phase (Box 4).

Human blood plasma normally has a pH close to 7.4. Should the pH-regulating mechanisms fail or be overwhelmed, as may happen in severe uncontrolled diabetes when an overproduction of metabolic acids causes acidosis, the pH of the blood can fall to 6.8 or below, leading to irreparable cell damage and death. In other diseases the pH may rise to lethal levels.

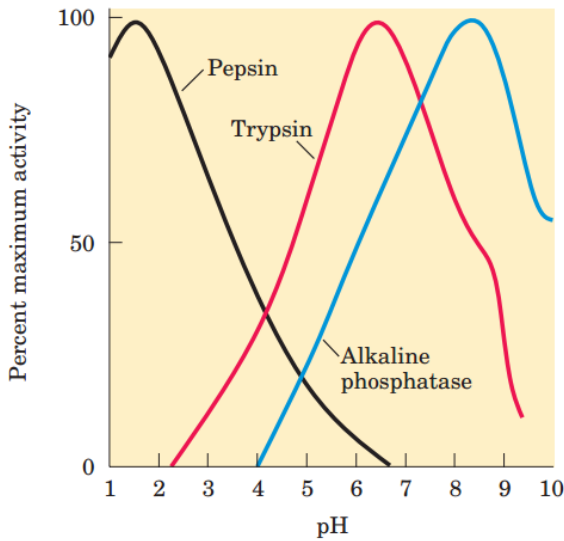
Although many aspects of cell structure and function are influenced by pH, it is the catalytic activity of enzymes that is especially sensitive. Enzymes typically show maximal catalytic activity at a characteristic pH, called the **pH optimum** (Fig. 21). On either side of the optimum pH their catalytic activity often declines sharply. Thus, a small change in pH can make a large difference in the rate of some crucial enzyme-catalyzed reactions. Biological control of the pH of cells and body fluids is therefore of

РН буферної системи бікарбонату залежить від концентрації H_2CO_3 та HCO_3^- , компонентів донора протона та акцептора. Концентрація H_2CO_3 , у свою чергу, залежить від концентрації розчиненого CO_2 , яка, в свою чергу, залежить від концентрації CO_2 в газовій фазі, званої парціальним тиском CO_2 . Таким чином, pH гідрокарбонатного буфера, що піддається впливу газової фази, в кінцевому рахунку визначається концентрацією HCO_3^- у воді та фазовим тиском CO_2 у газовій фазі (Вставка 4).

Плазма крові людини зазвичай має pH, близький до 7,4. Якщо механізми регулювання pH виходять з ладу або перевантажуються, як це може статися при важкому неконтрольованому діабеті, коли надвиробництво метаболічних кислот викликає ацидоз, pH крові може впасти до 6,8 або нижче, що призводить до непоправного пошкодження клітин та загибелі. При інших захворюваннях pH може підніматися до летального рівня.

Хоча на багато аспектів будови та функції клітин впливає pH, але особливо катастрофічна активність ферментів є особливо чутливою. Ферменти, як правило, проявляють максимальну каталітичну активність при характерному pH, який називають оптимальним pH (рис. 21). По обидва боки від оптимального pH їх каталітична активність часто різко знижується. Таким чином, невелика зміна pH може призвести до значної різниці у швидкості деяких вирішальних реакцій, що каталізуються ферментами. Тому біологічний контроль pH клітин і рідин

central importance in all aspects of metabolism and cellular activities.



організму має головне значення у всіх аспектах метаболізму та клітинної діяльності.

FIGURE 21 The pH optima of some enzymes. Pepsin is a digestive enzyme secreted into gastric juice; trypsin, a digestive enzyme that acts in the small intestine; alkaline phosphatase of bone tissue, a hydrolytic enzyme thought to aid in bone mineralization.

Рисунок 21 Оптимальний показник pH деяких ферментів. Пепсин – травний фермент, що виділяється у шлунковий сік; трипсин, травний фермент, який діє у тонкому кишечнику; лужна фосфатаза кісткової тканини, гідролітичний фермент,

який, як вважають допомагає у мінералізації кісток.

SUMMARY 3 Buffering against pH Changes in Biological Systems

■ A mixture of a weak acid (or base) and its salt resists changes in pH caused by the addition of H^+ or OH^- . The mixture thus functions as a buffer.

■ The pH of a solution of a weak acid (or base) and its salt is given by the Henderson-Hasselbalch equation:

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

■ In cells and tissues, phosphate and bicarbonate buffer systems maintain intracellular and extracellular fluids at their optimum (physiological) pH, which is usually close to pH 7. Enzymes generally work optimally at this pH.

BOX 4 BIOCHEMISTRY IN MEDICINE

Blood, Lungs, and Buffer: The Bicarbonate Buffer System

РЕЗЮМЕ 3 Буферизація проти зміни pH у біологічних системах

■ Суміш слабкої кислоти (або основи) та її солі чинить опір змінам pH, спричиненим додаванням H^+ або OH^- . Таким чином, суміш функціонує як буфер.

■ pH розчину слабкої кислоти (або основи) та його солі визначають рівнянням Хендерсона-Хассельбальха

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

■ У клітинах і тканинах буферні системи фосфатів і бікарбонатів підтримують внутрішньоклітинні та позаклітинні рідини при їх оптимальному (фізіологічному) pH, який зазвичай близький до pH 7. Ферменти, як правило, оптимально працюють при цьому pH.

ВСТАВКА 4 БІОХІМІЯ В МЕДИЦИНІ

Кров, легені та буфер: Буферна система бікарбонату

In animals with lungs, the bicarbonate buffer system is an effective physiological buffer near pH 7.4, because the H_2CO_3 of blood plasma is in equilibrium with a large reserve capacity of $\text{CO}_2(\text{g})$ in the air space of the lungs. This buffer system involves three reversible equilibria between gaseous CO_2 in the lungs and bicarbonate (HCO_3^-) in the blood plasma (Fig. 1). When H^+ (from lactic acid produced in muscle tissue during vigorous exercise, for example) is added to blood as it passes through the tissues, reaction 1 proceeds toward a new equilibrium, in which the concentration of H_2CO_3 is increased. This increases the concentration of $\text{CO}_2(\text{d})$ in the blood plasma (reaction 2) and thus increases the pressure of $\text{CO}_2(\text{g})$ in the air space of the lungs (reaction 3); the extra CO_2 is exhaled. Conversely,

when the pH of blood plasma is raised (by NH_3 production during protein catabolism, for example), the opposite events occur: the H^+ concentration of blood plasma is lowered, causing more H_2CO_3 to dissociate into H^+ and HCO_3^- .

This in turn causes more $\text{CO}_2(\text{g})$ from the lungs to dissolve in the blood plasma. The rate of breathing—that is, the rate of inhaling and exhaling CO_2 —can quickly adjust these equilibria to keep the blood pH nearly constant.

У тварин з легенями буферна система бікарбонату є ефективним фізіологічним буфером поблизу pH 7,4, оскільки H_2CO_3 плазми крові знаходиться у рівновазі з великою резервною здатністю CO_2 (г) у повітряному просторі легенів. Ця буферна система передбачає три оборотні рівноваги між газоподібним CO_2 у легенях та бікарбонатом (HCO_3^-) у плазмі крові (рис. 1). Коли H^+ (наприклад, молочна кислота, що утворюється у м'язовій тканині під час енергійних вправ) додається до крові при проходженні через тканини, реакція 1 переходить до нової рівноваги, у якій концентрація H_2CO_3 збільшується. Це збільшує концентрацію CO_2 (d) у плазмі крові (реакція 2) і, таким чином, збільшує тиск CO_2 (g) у повітряному просторі легенів (реакція 3); зайвий CO_2 видихається. І навпаки, при підвищенні pH плазми крові (наприклад, при виробництві NH_3 під час катаболізму білка) трапляються протилежні події: концентрація H^+ у плазмі крові знижується, внаслідок чого більше H_2CO_3 дисоціює на H^+ та HCO_3^- .

Це, у свою чергу, призводить до того, що в плазмі крові розчиняється більше CO_2 (г) із легенів. Швидкість дихання – тобто швидкість вдиху і видиху CO_2 – може швидко регулювати ці рівноваги, щоб підтримувати рівень крові майже постійним.

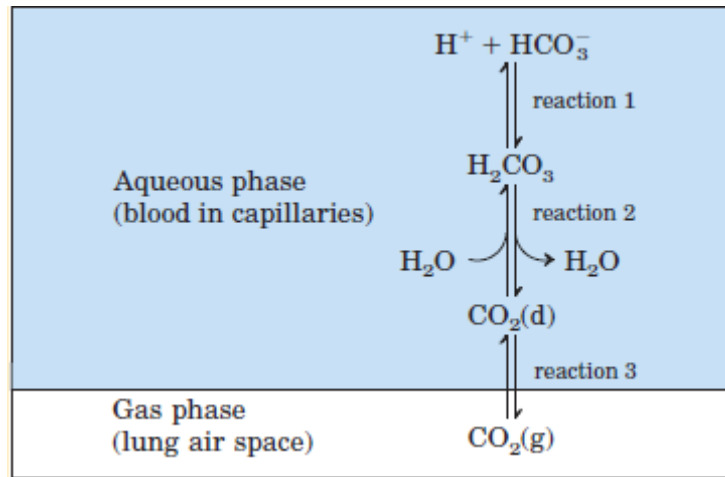


FIGURE 1 The CO_2 in the air space of the lungs is in equilibrium with the bicarbonate buffer in the blood plasma passing through the lung capillaries. Because the concentration of dissolved CO_2 can be adjusted rapidly through changes in the rate of breathing, the bicarbonate buffer system of the blood is in near-equilibrium with a large potential reservoir of CO_2 .

4. WATER AS A REACTANT

Water is not just the solvent in which the chemical reactions of living cells occur; it is very often a direct participant in those reactions. The formation of ATP from ADP and inorganic phosphate is an example of a condensation reaction in which the elements of water are eliminated (Fig. 22a).

РИСУНОК 1 CO_2 у повітряному просторі легенів знаходиться у рівновазі з бікарбонатним буфером у плазмі крові, що проходить через легеневі капіляри. Оскільки концентрацію розчиненого CO_2 можна швидко регулювати за допомогою зміни швидкості дихання, буферна система бікарбонату крові знаходиться у майже рівноважному стані з великим потенційним резервуаром CO_2 .

4. ВОДА ЯК РЕАГЕНТ

Вода - це не просто розчинник, у якому відбуваються хімічні реакції живих клітин; дуже часто є безпосереднім учасником цих реакцій. Утворення АТФ з АДФ та неорганічного фосфату є прикладом реакції конденсації, при якій елементи води виводяться (рис. 22а).

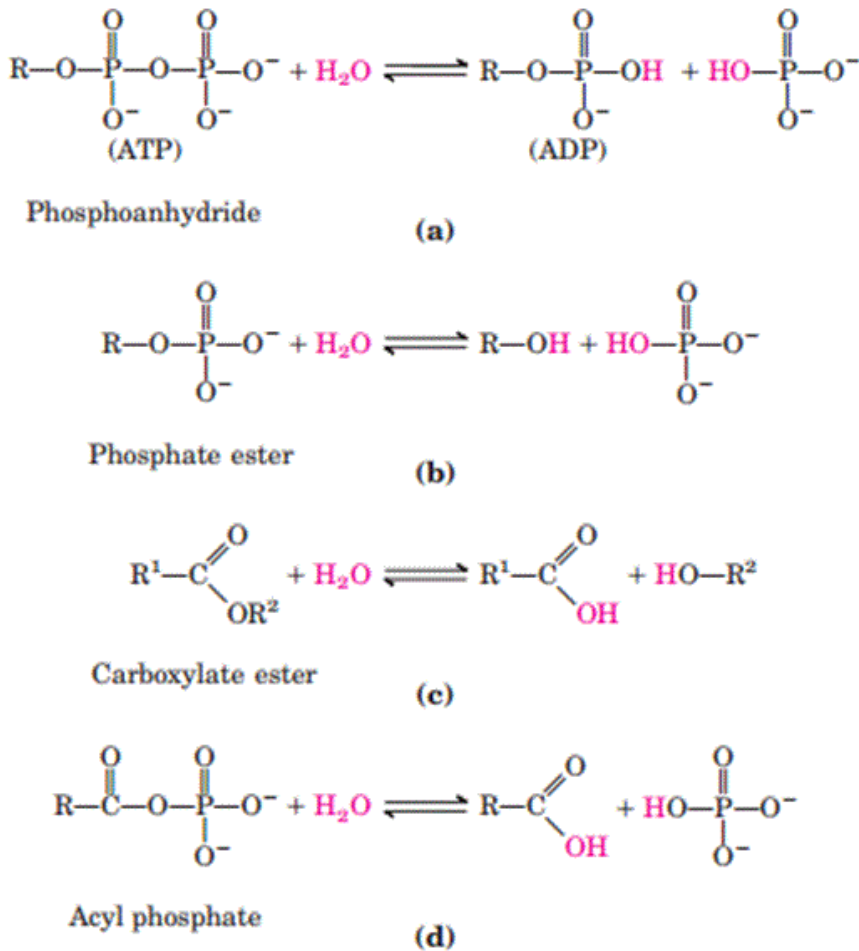
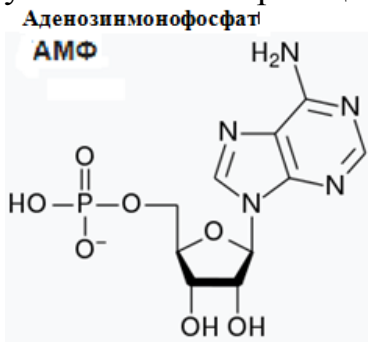


FIGURE 22 Participation of water in biological reactions. (a) ATP is a phosphoanhydride formed by a condensation reaction (loss of the elements of water) between ADP and phosphate. R represents adenosine monophosphate (AMP). This condensation reaction requires energy. The hydrolysis of (addition of the elements of water to) ATP to form ADP and phosphate releases an equivalent amount of energy. Also shown are some other condensation and hydrolysis reactions common in biological systems (b), (c), (d).

Рисунок 22 Участь води

у біологічних реакціях. (а) АТФ – це фосфоангідрид, утворений реакцією конденсації (втрата елементів води) між АДФ і фосфатом. R – монофосфат аденозину (АМФ). Ця реакція конденсації потребує енергії. Гідроліз (додавання елементів води) до АТФ з утворенням АДФ та фосфату вивільняє еквівалентну кількість енергії. Показані також деякі інші реакції конденсації та гідролізу, поширені у біологічних системах (b), (c), (d).

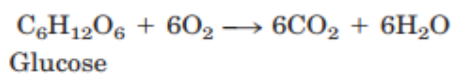


The reverse of this reaction—cleavage accompanied by the addition of the elements of water—is a hydrolysis reaction. Hydrolysis reactions are also responsible for the enzymatic depolymerization of proteins, carbohydrates, and nucleic acids. Hydrolysis reactions, catalyzed by enzymes called hydrolases, are almost invariably exergonic. The formation of cellular polymers from their subunits by simple reversal of hydrolysis (that is, by

Зворотний бік цієї реакції – розщеплення, що супроводжується додаванням елементів води – реакція гідролізу. Реакції гідролізу також відповідають за ферментативну деполімеризацію білків, вуглеводів та нуклеїнових кислот. Реакції гідролізу, що каталізуються ферментами, які називають гідролазами, майже незмінно є екзоргонічними. Утворення клітинних полімерів із їх субодиниць простим зворотом гідролізу (тобто

condensation reactions) would be endergonic and therefore does not occur. As we shall see, cells circumvent this thermodynamic obstacle by coupling endergonic condensation reactions to exergonic processes, such as breakage of the anhydride bond in ATP.

You are (we hope!) consuming oxygen as you read. Water and carbon dioxide are the end products of the oxidation of fuels such as glucose. The overall reaction can be summarized as



The “metabolic water” formed by oxidation of foods and stored fats is actually enough to allow some animals in very dry habitats (gerbils, kangaroo rats, camels) to survive for extended periods without drinking water.

The CO_2 produced by glucose oxidation is converted in erythrocytes to the more soluble HCO_3^- , in a reaction catalyzed by the enzyme carbonic anhydrase:



In this reaction, water not only is a substrate but also functions in proton transfer by forming a network of hydrogen-bonded water molecules through which proton hopping occurs (Fig.14).

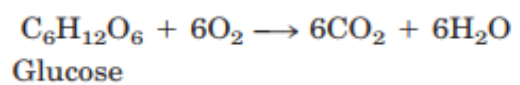
Green plants and algae use the energy of sunlight to split water in the process of photosynthesis:



In this reaction, A is an electron-accepting species, which varies with the

реакціями конденсації) було б ендергонічним і тому не відбувається. Як ми побачимо, клітини обходять цю термодинамічну перешкоду, з'єднуючи реакції ендергонічної конденсації на ексергонічні процеси, такі як розрив ангидридного зв'язку в АТФ.

Ви (сподіваємось!) споживаєте кисень, читаючи. Вода та вуглекислий газ є кінцевими продуктами окислення палив, таких як глюкоза. Загальну реакцію можна підсумувати як



“Метаболічна вода” що утворюється при окисленні продуктів харчування та жирів, що зберігаються, насправді достатня, щоб деякі тварини на дуже сухих місцях існування (піщанки, кенгуру шури, верблюди) тривалий час виживали без питної води.

CO_2 , що утворюється при окисленні глюкози, перетворюється в еритроцитах до більш розчинної HCO_3^- у реакції, каталізованій ферментом вуглекислою ангідразою:



У цій реакції вода є не тільки субстратом, але й функціонує у передачі протонів, утворюючи мережу молекул води, пов'язаної з воднем, через яку відбувається проскакування протонів (рис. 14).

Зелені рослини та водорості використовують енергію сонячного світла для розщеплення води у процесі фотосинтезу:



У цій реакції А – це електроніоакцептор, що приймає електрон, який змінюється залежно від

type of photosynthetic organism, and water serves as the electron donor in an oxidation-reduction sequence that is fundamental to all life.

5. THE FITNESS OF THE AQUEOUS ENVIRONMENT FOR LIVING ORGANISMS

Organisms have effectively adapted to their aqueous environment and have evolved means of exploiting the unusual properties of water. The high specific heat of water (the heat energy required to raise the temperature of 1 g of water by 1°C) is useful to cells and organisms because it allows water to act as a "heat buffer," keeping the temperature of an organism relatively constant as the temperature of the surroundings fluctuates and as heat is generated as a byproduct of metabolism.

Furthermore, some vertebrates exploit the high heat of vaporization of water (Table 1) by using (thus losing) excess body heat to evaporate sweat. The high degree of internal cohesion of liquid water, due to hydrogen bonding, is exploited by plants as a means of transporting dissolved nutrients from the roots to the leaves during the process of transpiration. Even the density of ice, lower than that of liquid water, has important biological consequences in the life cycles of aquatic organisms.

Ponds freeze from the top down, and the layer of ice at the top insulates the water below from frigid air, preventing the pond (and the organisms in it) from freezing solid. Most fundamental to all living organisms is

типу фотосинтетичного організму, і вода виступає донором електронів у послідовності відновлення окислювальної редукції, яка є основоположною для всього життя.

5. ПРИДАТНІСТЬ ВОДНОГО СЕРЕДОВИЩА ДЛЯ ЖИВИХ ОРГАНІЗМІВ

Організми ефективно пристосувались до свого водного середовища та розвинулися засобами використання незвичних властивостей води. Висока питома теплоємність води (теплова енергія, необхідна для підвищення температури 1 г води на 1°C) корисна клітинам та організмам, оскільки дозволяє воді діяти як «тепловий буфер», підтримуючи відносно температуру організму постійною, коли температура навколишнього середовища коливається і тепло утворюється як побічний продукт метаболізму.

Крім того, деякі хребетні використовують високу теплоту випаровування води (табл. 1), використовуючи (таким чином втрачаючи) надлишки тепла для випаровування поту. Високий ступінь внутрішньої згуртованості рідкої води за рахунок водневого зв'язку використовується рослинами як засіб транспортування розчинених поживних речовин від коренів до листя у процесі транспірації. Навіть щільність льоду, нижча, ніж у рідкої води, має важливі біологічні наслідки у життєвих циклах водних організмів.

Ставки замерзають зверху вниз, а шар льоду вгорі ізолює воду знизу від холодного повітря, не даючи ставу (і організмам у ньому) замерзнути

the fact that many physical and biological properties of cell macromolecules, particularly the proteins and nucleic acids, derive from their interactions with water molecules of the surrounding medium. The influence of water on the course of biological evolution has been profound and determinative. If life forms have evolved elsewhere in the universe, they are unlikely to resemble those of Earth unless their extraterrestrial origin is also a place in which plentiful liquid water is available.

твердому тілу. Найважливішим для всіх живих організмів є той факт, що багато фізичних та біологічних властивостей клітинних макромолекул, зокрема білків та нуклеїнових кислот, випливають із їх взаємодії з молекулами води навколишнього середовища. Вплив води на хід біологічної еволюції був глибоким і визначальним. Якщо життєві форми еволюціонували в інших місцях Всесвіту, вони навряд чи будуть схожі на земні, якщо їх позаземне походження також не місце, де є багато води.



Aqueous environments support countless species. Soft corals, sponges, bryozoans, and algae compete for space on this reef substrate off the Philippine Islands.

Key Terms

1. hydrogen bond 48
2. bond energy 48
3. hydrophilic 50
4. hydrophobic 50
5. amphipathic 52
6. micelle 53
7. hydrophobic interactions 53
8. van der Waals interactions 54
9. osmolarity 56
10. osmosis 57
11. isotonic 57
12. hypertonic 57
13. hypotonic 57
14. equilibrium constant (K_{eq}) 60
15. ion product of water (K_w) 61
16. pH 61
17. conjugate acid-base pair 63
18. dissociation constant (K_a) 63
19. pKa 64
20. titration curve 64
21. buffer 66
22. Henderson-Hasselbalch equation 66
23. condensation 69
25. hydrolysis 69

Ключові терміни

1. водневий зв'язок 48
2. енергія зв'язку 48
3. гідрофільні 50
4. гідрофобний 50
5. амфіпат 52
6. міцела 53
7. гідрофобні взаємодії 53
8. Взаємодії van der Waals 54
9. осмолярність 56
10. осмос 57
11. ізотонічний 57
12. гіпертонічна 57
13. гіпотонічна 57
14. константа рівноваги (K_{eq}) 60
15. Іонний добуток води (K_w) 61
16. pH 61
17. кон'югат пари кислоти-основи 63
18. константа дисоціації (K_a) 63
19. pKa 64
20. крива титрування 64
21. буфер 66
22. Гендерсон-Хассельбальч
23. рівняння 66
24. конденсація 69
25. гідроліз 69

Further Reading Подальше читання

General Основне

Belton, P.S. (2000) Nuclear magnetic resonance studies of the hydration of proteins and DNA. *Cell. Mol. Life Sci.* **57**, 993–998.

Denny, M.W. (1993) *Air and Water: The Biology and Physics of Life's Media*, Princeton University Press, Princeton, NJ. A wonderful investigation of the biological relevance of the properties of water. Чудове дослідження біологічних властивостей води.

Eisenberg, D. & Kauzmann, W. (1969) *The Structure and Properties of Water*, Oxford University Press, New York.

An advanced, classic treatment of the physical chemistry of water and hydrophobic interactions. Вдосконалення класичної фізичної хімії води та гідрофобних взаємодій.

Franks, F. & Mathias, S.F. (eds) (1982) *Biophysics of Water*, John Wiley & Sons, Inc., New York.

A large collection of papers on the structure of pure water and of the cytoplasm. Велика колекція праць про будову чистої води та цитоплазми.

Gerstein, M. & Levitt, M. (1998) Simulating water and the molecules of life. *Sci. Am.* **279** (November), 100–105.

A well-illustrated description of the use of computer simulation to study the biologically important association of water with proteins and nucleic acids.

Добре проілюстрований опис використання комп'ютерного моделювання для вивчення біологічно важливої взаємодії води з білками та нуклеїновими кислотами.

Gronenborn, A. & Clore, M. (1997) Water in and around proteins. *The Biochemist* **19** (3), 18–21.

A brief discussion of protein-bound water as detected by crystallography and NMR. Коротке обговорення протеїн зв'язаної води, яке виявлено за допомогою кристалографії та ЯМР.

Kandori, H. (2000) Role of internal water molecules in bacteriorhodopsin. *Biochim. Biophys. Acta* **1460**, 177–191.

Kornblatt, J. & Kornblatt, J. (1997) The role of water in recognition and catalysis by enzymes. *The Biochemist* **19** (3), 14–17.

A short, useful summary of the ways in which bound water influences the structure and activity of proteins.

Короткий корисний опис способів, як пов'язана вода впливає на структуру та активність білків.

Kuntz, I.D. & Zipp, A. (1977) Water in biological systems. *N. Engl. J. Med.* **297**, 262–266.

A brief review of the physical state of cytosolic water and its interactions with dissolved biomolecules.

Короткий огляд фізичного стану цитозольної води та її взаємодії з розчиненими біомолекулами.

Ladbury, J. (1996) Just add water! The effect of water on the specificity of protein-ligand binding sites and its potential application to drug design. *Chem. Biol.* **3**, 973–980.

Luecke, H. (2000) Atomic resolution structures of bacteriorhodopsin photocycle intermediates: the role of discrete water molecules in the function of this light-driven ion pump. *Biochim. Biophys. Acta* **1460**, 133–156.

Advanced review of a proton pump that employs an internal chain of water molecules. Розширений огляд протонного насоса, який використовує внутрішній ланцюг молекул води.

Nicolls, P. (2000) Introduction: the biology of the water molecule. *Cell. Mol. Life Sci.* **57**, 987–992.

A short review of the properties of water, introducing several excellent advanced reviews published in the same issue (see especially Pocker and Rand et al., listed below). Короткий огляд властивостей води, де представлено кілька чудових нових оглядів, опублікованих у тому самому номері.

Pocker, Y. (2000) Water in enzyme reactions: biophysical aspects of hydration-dehydration processes. *Cell. Mol. Life Sci.* **57**, 1008–1017.

Review of the role of water in enzyme catalysis, with carbonic anhydrase as the featured example. Огляд ролі води в ензимовому каталізі з вуглекислою ангідразою як приклад.

Rand, R.P., Parsegian, V.A., & Rau, D.C. (2000) Intracellular osmotic action. *Cell. Mol. Life Sci.* **57**, 1018–1032.

Review of the roles of water in enzyme catalysis as revealed by studies in water-poor solutes. Огляд ролі води в ензимовому каталізі, як виявлено дослідженнями у бідних на воді розчинних речовин.

Record, M.T., Jr., Courtenay, E.S., Cayley, D.S., & Guttman, H.J. (1998) Responses of *E. coli* to osmotic stress: large changes in amounts of cytoplasmic solutes and water. *Trends Biochem. Sci.* **23**, 143–148.

Intermediate-level review of the ways in which a bacterial cell counters changes in the osmolarity of its surroundings. Огляд способів, яким бактеріальна клітина протидіє зміні осмолярності її оточення.

Stillinger, F.H. (1980) Water revisited. *Science* **209**, 451–457.

A short review of the physical structure of water, including the importance of hydrogen bonding and the nature of hydrophobic interactions. Короткий огляд фізичної будови води, включаючи важливість зв'язку водню та характеру гідрофобних взаємодій.

Symons, M.C. (2000) Spectroscopy of aqueous solutions: protein and DNA interactions with water. *Cell. Mol. Life Sci.* **57**, 999–1007.

Westhof, E. (ed.) (1993) *Water and Biological Macromolecules*, CRC Press, Inc., Boca Raton, FL.

Fourteen chapters, each by a different author, cover (at an advanced level) the structure of water and its interactions with proteins, nucleic acids, polysaccharides, and lipids. Чотирнадцять розділів, в кожному автори висвітлюють (на висоеому рівні) структуру води та її взаємодії з білками, нуклеїновими кислотами, полісахаридами та ліпідами.

Wiggins, P.M. (1990) Role of water in some biological processes. *Microbiol. Rev.* **54**, 432–449.

A review of water in biology, including discussion of the physical structure of liquid water, its interaction with biomolecules, and the state of water in living cells.

Огляд води в біології, включаючи обговорення фізичної будови рідкої води, її взаємодії з біомолекулами та стану води в живих клітинах.

Weak Interactions in Aqueous Systems Слабкі взаємодії у водних системах

Fersht, A.R. (1987) The hydrogen bond in molecular recognition. *Trends Biochem. Sci.* **12**, 301–304.

A clear, brief, quantitative discussion of the contribution of hydrogen bonding to molecular recognition and enzyme catalysis. Чітке, коротке, кількісне обговорення внеску водневої зв'язку в молекулярне розпізнавання та ферментний каталіз.

Frieden, E. (1975) Non-covalent interactions: key to biological flexibility and specificity. *J. Chem. Educ.* **52**, 754–761.

Review of the four kinds of weak interactions that stabilize macromolecules and confer biological specificity, with clear examples. Огляд чотирьох видів слабких взаємодій, які стабілізують макромолекули та надають біологічну специфічність, з чіткими прикладами.

Jeffrey, G.A. (1997) *An Introduction to Hydrogen Bonding*, Oxford University Press, New York.

A detailed, advanced discussion of the structure and properties of hydrogen bonds, including those in water and biomolecules. Детальне розширене обговорення структури та властивостей водневих зв'язків, у тому числі у воді та біомолекул.

Martin, T.W. & Derewenda, Z.S. (1999) The name is bondOH– bond. *Nat. Struct. Biol.* **6**, 403–406.

Brief review of the evidence that hydrogen bonds have some covalent character.

Короткий огляд доказів того, що водневі зв'язки мають певний ковалентний характер.

Schwabe, J.W.R. (1997) The role of water in protein-DNA interactions. *Curr. Opin. Struct. Biol.* **7**, 126–134.

An examination of the important role of water in both the specificity and the affinity of protein-DNA interactions.

Дослідження важливої ролі води як у специфічності, так і спорідненості взаємодій білок-ДНК.

Tanford, C. (1978) The hydrophobic effect and the organization of living matter.

Science **200**, 1012–1018. A review of the chemical and energetic bases for hydrophobic interactions between biomolecules in aqueous solutions. Огляд хімічних та енергетичних основ гідрофобних взаємодій між біомолекулами у водних розчинах.

Weak Acids, Weak Bases, and Buffers: Problems for Practice Слабкі кислоти, слабкі основи та буфери: проблеми для практики

Segel, I.H. (1976) *Biochemical Calculations*, 2nd edn, John Wiley & Sons, Inc., New York.

1. Семенов А. О. Ультрафіолетове знезараження води / А. О. Семенов, Г. М. Кожушко, І. В. Шурдук // Зб. наук. пр. Донецького національного університету ім. Михайла Туган-Барановського «Товарознавство та інновації». – 2011. – № 3. – С. 154–160.
2. Семенов А. О. Способи бактерицидного знезараження питної води / А. О. Семенов, Л. В. Берлінова // Зб. наук. пр. Донецького національного університету ім. Михайла Туган-Барановського «Товарознавство та інновації». – 2012. – № 4., – С. 206–212.
3. Семенов А. О. Використання ультрафіолетового опромінення для бактерицидного знезараження питної води [Електронний ресурс] / Семенов А. О., Берлінова Л. О. // Научные исследования и их практическое применение. Современное состояние и пути их развития : Междунар. науч.-практ. конф., г. Одесса, 2–12 октября 2012 года: тезисы доклада, 9, 25–28. – Режим доступу: <http://dspace.puet.edu.ua/123456789/2006> (дата звернення: 04.08.20). – Назва з екрана.
4. Берлінова Л. Удосконалення технології обеззаражування води в процесі бутелювання / Л. Берлінова, А. Семенов // Світлотехніка й електроенергетика: історія, проблеми, перспективи : тези доповідей IV Міжнар. наук.-тех. конф., м. Тернопіль, 24–26 квітня 2012 р. – Тернопіль : Тернопільський національний технічний університет імені Івана Пулюя, 2012. – С. 36–37.
5. Патент № 71953 UA, МПК (2006.01) C02F 1/32. Установка бактерицидного знезараження питної води / Г. М. Кожушко, А. О. Семенов, Л. В. Берлінова: заявник і патентовласник Вищий навчальний заклад Укоопспілки «Полтавський університет економіки і торгівлі» – u201203392; заявл. 21.03.2012; опубл. 25.07.2012. Бюл. № 14.
6. Патент № 78980 UA, МПК (2006.01) C02F 1/32. Спосіб знезараження питної води в процесі бутелювання / Г. М. Кожушко, А. О. Семенов, Л. В. Берлінова: заявник і патентовласник Вищий навчальний заклад Укоопспілки «Полтавський університет економіки і торгівлі» – u201210456; заявл. 04.09.2012; опубл. 10.04.2013. Бюл. № 7.
7. Семенов А. О. Особливості застосування ультрафіолетового випромінювання для знезараження води / А. О. Семенов // Науковий вісник полтавського університету економіки і торгівлі. – Сер. : Технічні науки. – 2013. – № 1 (57). – С. 104–108.
8. Семенов А. А. Источники ультрафиолетового излучения для бактерицидного обеззараживания воды и воздуха. / А. А. Семенов, Л. О. Берлинова, Н. В. Семенова // Сборник научных трудов SWorld. – 2013. – № 2. – Т. 7. – С. 44–49.
9. Семенов А. А. Моделювання УФ-випромінювання при бактерицидному знезараженні води / А. А. Семенов, Т. В. Сахно, А. Д. Кобищан // Вісник Національного технічного університету «ХПІ» – Сер. : Нові рішення в сучасних технологіях. – 2014. – № 48 (1090). – С. 122–128.
10. Semenov A. A., Kozhushko G. M., Sakhno T. V. (2015) Device for germicidal disinfection of drinking water. Spectroscopy of Molecules and Crystals: XXII

- Galyna Puchkovska International School-Seminar (XXII ISSSMC), village in Chynadiyovo, Zakarpattia, Ukraine, September 27 – October 4, 150.
11. Semenov A. A., Sakhno T. V. (2015) A germicidal ultraviolet disinfection of drinking water. *Nanobiophysics 2015: Fundamental and Applied Aspects (to the memory of prof. Valery Kharkyanen): IV International conference*, Kyiv, Ukraine, 1–4 October, 58.
 12. Семенов А. А. Качество питьевой воды и методы обеззараживания / А. А. Семенов, Л. В. Дугнист // Развитие бухгалтерского учета, анализа и аудита в условиях международной экономической интеграции: теория, методология, методики : тезисы докладов Междунар. науч.-практ. конф., г. Гомель, 15–16 октября, 2015 года. – Гомель : БТЭУПК, 2015. – Ч. 2. – С. 148–155.
 13. Семенов А. О. Знезараження води комбінованими методами – УФ-випромінювання в поєднанні з іншими технологіями / А. О. Семенов, Г. М. Кожушко, Т. В. Сахно // Технологический аудит и резервы производства. – 2016. – № 3/3 (29). – С. 67–71.
 14. Семенов А. О. Особливості технології при УФ-знезараженні питної води в харчовій промисловості / А. О. Семенов // Сборник научных трудов SWorld. – 2014. – № 2 (9). – С. 75–80.
 15. Semenov A. A. Device for germicidal disinfection of drinking water by using ultraviolet radiation / A. A. Semenov, G. M. Kozhushko, T. V. Sakhno // Вестник Карагандинского университета. Сер. : Физика. – 2016. – № 1 (81). – С. 77–80.
 16. Semenov Anatoliy. (2016) Ultraviolet disinfection of drinking water: Role of the camera's geometry and degree of mixing water during irradiation in laminar flow. / Anatoliy Semenov, Tamara Sakhno, Nikolay Barashkov // Division of Environmental Chemistry: 251st American Chemical Society National Meeting and Exposition, San Diego, CA, 13–17 March 2016 – ENVR 429.
 17. Семенов А. О. Використання УФ-опромінення в поєднанні з озонуванням для знезараження води / А. О. Семенов // Сучасне матеріалознавство та товарознавство: теорія, практика, освіта : IV Міжнар. наук.-практ. інтернет-конф., м. Полтава, 14–15 березня 2017 року. Полтава : ПУЕТ, 2017. – С. 33–35.
 18. Семенов А. О. Бактерицидне знезараження води в басейнах комплексною дією озону та УФ-опроміненням / А. О. Семенов, Г. М. Кожушко, Т. В. Сахно // Комунальне господарство міст. Сер. : Технічні науки та архітектура. – 2018. – Вип. 7 (146). – С. 264–270.
 19. Semenov A. Device for disinfection of water by using ultraviolet radiation [Електронний ресурс] / A. Semenov // Physics of Liquid Matter: Modern Problems (PLMMP 2018) : 8-th International Conference, Kyiv, Ukraine, 18–22 May 2018. – Режим доступу: http://dSPACE.pdaa.edu.ua:8080/bitstream/123456789/5683/1/04_Book%20of%20Abstracts%20PLMMP2018.pdf (дата звернення: 03.08.20) – Назва з екрана.
 20. Сахно Т. В. Знезараження води в басейнах УФ-опроміненням / [Т. В. Сахно, А. О. Семенов, Г. М. Кожушко, А. о. Б. Сабир]. // Інноваційний потен-

ціал та правове забезпечення соціально-економічного розвитку України: виклик глобального світу : матеріали Міжнар. наук.-практ. конф., м. Полтава, 22–23 травня 2019 року. – (2019) 1, 326–329.

21. Semenov Anatoly Disinfection of water in swimming pools by combined action of UV-light and ozone [Електронний ресурс] / [Anatoly Semenov, Tamara Sakhno, Irina Korotkova, Nikolay Barashkov]. Division of Environmental Chemistry : 258st American Chemical Society National Meeting and Exposition, San Diego, CA, 25–29 August 2019, ENVR 394 – Режим доступу: <http://dspace.puet.edu.ua/handle/123456789/8428> (дата звернення: 03.08.20) – Назва з екрана.
22. Semenov A. A. The combined effect of ultraviolet radiation and ozone in disinfecting pool water / A. A. Semenov, G. M. Kozhusko, T. V. Sakhno, I. V. Korotkova. // Spectroscopy of Molecules and Crystals : XXIV Galyna Puchkovska International School-Seminar (XXIV ISSSMC), Odesa, Ukraine, August 25–30, 210.

Tasks

1. Simulated Vinegar One way to make vinegar (*not* the preferred way) is to prepare a solution of acetic acid, the sole acid component of vinegar, at the proper pH (see Fig. 15) and add appropriate flavoring agents. Acetic acid (M_r 60) is a liquid at 25°C, with a density of 1.049 g/mL. Calculate the volume that must be added to distilled water to make 1 L of simulated vinegar (see Fig. 16).

2. Acidity of Gastric HCl

In a hospital laboratory, a 10.0 mL sample of gastric juice, obtained several hours after a meal, was titrated with 0.1 M NaOH– to neutrality; 7.2 mL of NaOH– was required. The patient’s stomach contained no ingested food or drink, thus assume that no buffers were present. What was the pH of the gastric juice?

3. Measurement of Acetylcholine Levels by pH Changes

The concentration of acetylcholine (a neurotransmitter) in a sample can be determined from the pH changes that accompany its hydrolysis. When the sample is incubated with the enzyme acetylcholinesterase, acetylcholine is quantitatively converted into choline and acetic acid, which dissociates to yield acetate and a hydrogen ion:

Задачі

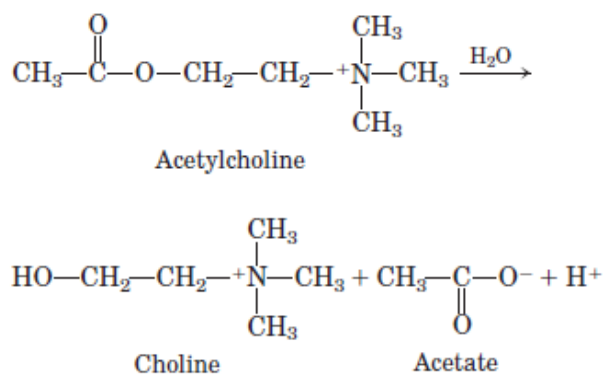
1. Імітація Оцту Одним із способів приготування оцту (не кращим способом) є приготування розчину оцтової кислоти, єдиного кислотного компонента оцту, при правильному рН (див. Рис. 15) та додавання відповідних ароматизаторів. Оцтова кислота (M_r 60) - це рідина при температурі 25 ° С, щільність 1,049 г/мл. Обчисліть об’єм, який необхідно додати до дистильованої води, щоб зробити 1 л імітованого оцту (див. Рис. 16).

2. Кислотність шлункової НСІ

У лікарняній лабораторії 10,0 мл зразка шлункового соку, отриманого через кілька годин після їжі, титрували 0,1 М NaOH до нейтральної реакції. Потрібно було 7,2 мл NaOH. У шлунку пацієнта не було вживаної їжі та напоїв, тому припускають, що буферів не було. Яким був рН шлункового соку?

3. Вимірювання рівнів ацетилхоліну за зміною рН

Концентрація ацетилхоліну (нейротрансмітера) у зразку може бути визначена за зміною рН, що супроводжує його гідроліз. Коли проба інкубується з ферментом ацетилхолінестеразою, ацетилхолін кількісно перетворюється на холін та оцтову кислоту, яка дисоціює з отриманням ацетату та іона водню:



In a typical analysis, 15 mL of an aqueous solution containing an unknown amount of acetylcholine had a pH of 7.65. When incubated with acetylcholinesterase, the pH of the solution decreased to 6.87. Assuming that there was no buffer in the assay mixture, determine the number of moles of acetylcholine in the 15 mL sample.

4. Osmotic Balance in a Marine Frog

The crab-eating frog of Southeast Asia, *Rana cancrivora*, develops and matures in fresh water but searches for its food in coastal mangrove swamps (composed of 80% to full-strength seawater). When the frog moves from its freshwater home to seawater it experiences a large change in the osmolarity of its environment (from hypotonic to hypertonic).

(a) Eighty percent seawater contains 460 mM NaCl, 10 mM KCl, 10 mM CaCl₂, and 50 mM MgCl₂. What are the concentrations of the various ionic species in this seawater? Assuming that these salts account for nearly all the solutes in seawater, calculate the osmolarity of the seawater.

(b) The chart below lists the cytoplasmic concentrations of ions in *R. cancrivora*. Ignoring dissolved proteins, amino acids, nucleic acids, and other small metabolites, calculate the osmolarity of the frog's cells based solely on the ionic concentrations given below.

У типовому аналізі 15 мл водного розчину, що містить невідому кількість ацетилхоліну, мали рН 7,65. При інкубації з ацетилхоліністеразою рН розчину знизився до 6,87. Припускаючи, що в досліджуваній суміші не було буфера, визначте кількість молей ацетилхоліну в зразку 15 мл.

4. Осмотичний баланс у морській жабі

Жаба, яка їсть крабів Південно-Східної Азії, *Rana cancrivora*, розвивається та дозріває у прісній воді, але шукає їжу в прибережних болотах мангрових болотах (складаються з 80% до повноцінної морської води). Коли жаба переходить зі своєї прісноводної до морської води, вона відчуває велику зміну осмолярності свого середовища (від гіпотонічної до гіпертонічної).

(a) Вісімдесят відсотків морської води містить 460 mM NaCl, 10 mM KCl, 10 mM CaCl₂ та 50 mM MgCl₂. Які концентрації різних видів іонів у цій морській воді? Якщо припустити, що ці солі складають майже всі розчинені речовини в морській воді, обчисліть осмолярність морської води.

(b) На графіку нижче наведено концентрації цитоплазматичних іонів у *R. cancrivora*. Ігноруючи розчинені

білки, амінокислоти, нуклеїнові кислоти та інші дрібні метаболіти, обчислюють осмолярність клітин жаби виходячи виключно з іонних концентрацій, наведених нижче.

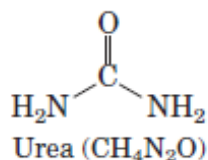
	Na^+ (mM)	K^+ (mM)	Cl^- (mM)	Ca^{2+} (mM)	Mg^{2+} (mM)
<i>R. cancrivora</i>	122	10	100	2	1

(c) Like all frogs, the crab-eating frog can exchange gases through its permeable skin, allowing it to stay underwater for long periods of time without breathing. How does the high permeability of frog skin affect the frog's cells when it moves from fresh water to seawater?

(d) The crab-eating frog uses two mechanisms to maintain its cells in osmotic balance with its environment. First, it allows the Na^+ and Cl^- concentrations in its cells to increase slowly as the ions diffuse down their concentration gradients. Second, like many elasmobranchs (sharks), it retains the waste product urea in its cells.

(c) Як і всі жаби, жаба, яка їсть крабів, може обмінюватися газами через свою проникну шкіру, дозволяючи їй тривалий час перебувати під водою, не дихаючи. Як висока проникність шкіри впливає на клітини жаби, коли вона переходить від прісної води до морської води?

(d) Жаба, яка їсть крабів, використовує два механізми, щоб підтримувати клітини в осмотичному балансі з навколишнім середовищем. По-перше, це дозволяє концентрації Na^+ і Cl^- в його клітинах повільно збільшуватися, оскільки іони дифундують вниз по градієнтам їх концентрації. По-друге, як і багато пластинозубових (акули), вона зберігає в своїх клітинах відходи продукту сечовини.



The addition of both NaCl and urea increases the osmolarity of the cytosol to a level nearly equal to that of the surrounding environment. Assuming the volume of water in a typical frog is 100 mL, calculate how many grams of NaCl (formula weight (FW) 58.44) the frog must take up to make its tissues isotonic with seawater.

Додавання як NaCl, так і сечовини збільшує осмолярність цитозолу до рівня, майже рівного рівню навколишнього середовища. Припускаючи, що об'єм води у типової жаби становить 100 мл, обчисліть, скільки грамів NaCl (мол.маса 58,44) жаба повинна

(e) How many grams of urea (FW 60) must it retain to accomplish the same thing?

5. Properties of a Buffer

The amino acid glycine is often used as the main ingredient of a buffer in biochemical experiments. The amino group of glycine, which has a pKa of 9.6, can exist either in the protonated form ($-\text{NH}_3^+$) or as the free base ($-\text{NH}_2$), because of the reversible equilibrium



- In what pH range can glycine be used as an effective buffer due to its amino group?
- In a 0.1 M solution of glycine at pH 9.0, what fraction of glycine has its amino group in the $-\text{NH}_3^+$ form?
- How much 5 M KOH must be added to 1.0 L of 0.1 M glycine at pH 9.0 to bring its pH to exactly 10.0?
- When 99% of the glycine is in its $-\text{NH}_3^+$ form, what is the numerical relation between the pH of the solution and the pKa of the amino group?

6. The Effect of pH on Solubility

The strongly polar, hydrogen-bonding properties of water make it an excellent solvent for ionic (charged) species. By contrast, nonionized, nonpolar organic molecules, such as benzene, are relatively insoluble in water.

прийняти, щоб зробити її тканини ізотонічними з морською водою.

(e) Скільки грамів сечовини (FW 60) вона повинна зберегти, щоб виконати те саме?

5. Властивості буфера

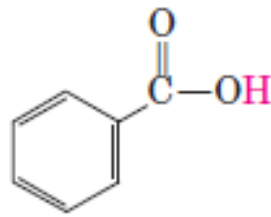
Амінокислотний гліцин часто використовується як основний інгредієнт буфера в біохімічних експериментах. Аміногрупа гліцину, що має pKa 9,6, може існувати або в протонізованому вигляді ($-\text{NH}_3^+$), або у вигляді вільної групи ($-\text{NH}_2$) через рівновагу



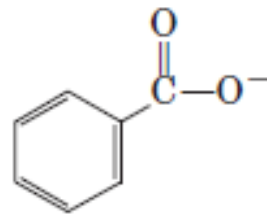
- У якому діапазоні pH може бути використаний гліцин як ефективний буфер завдяки своїй аміногрупі?
- Яка частка фракції гліцину у 0,1 M розчині гліцину при pH 9,0 має свою аміногрупу у формі $-\text{NH}_3^+$?
- Скільки 5 M KOH необхідно додати до 1,0 л 0,1 M гліцину при pH 9,0, щоб довести його pH точно до 10,0?
- Коли 99% гліцину перебуває у формі $-\text{NH}_3^+$, яке числове співвідношення між pH розчину та pKa аміногрупи?

6. Вплив pH на розчинність

Сильно полярні властивості води, що зв'язують воду, роблять її прекрасним розчинником для іонних (заряджених) видів. Навпаки, неіонізовані неполярні органічні молекули, такі як бензол, відносно нерозчинні у воді.



Benzoic acid
 $pK_a = 5$



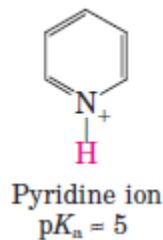
Benzoate ion

In principle, the aqueous solubility of any organic acid or base can be increased by converting the molecules to charged species. For example, the solubility of benzoic acid in water is low. The addition of sodium bicarbonate to a mixture of water and benzoic acid raises the pH and deprotonates the benzoic acid to form benzoate ion, which is quite soluble in water.

Are the following compounds more soluble in an aqueous solution of 0.1 M NaOH or 0.1 M HCl? (The dissociable protons are shown in red.)

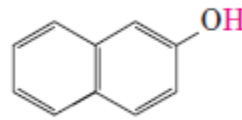
В принципі, розчинність у воді будь-якої органічної кислоти або основи може бути збільшена шляхом перетворення молекул у заряджені види. Наприклад, розчинність бензойної кислоти у воді низька. Додавання бікарбонату натрію до суміші води та бензойної кислоти підвищує рН та депротонує бензойну кислоту з утворенням бензоат-іона, який досить розчинний у воді.

Чи є такі сполуки більш розчинними у водному розчині 0,1 М NaOH або 0,1 М HCl? (Дисоційовані протони показані червоним кольором.)



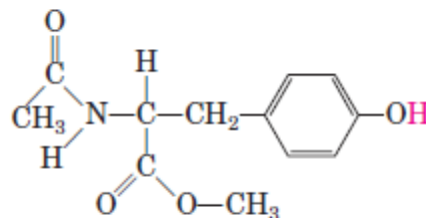
Pyridine ion
 $pK_a = 5$

(a)



β -Naphthol
 $pK_a = 10$

(b)



N-Acetyltyrosine methyl ester
 $pK_a = 10$

(c)

7. Treatment of Poison Ivy Rash

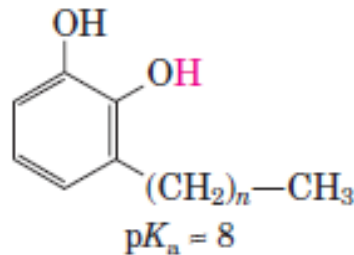
The components of poison ivy and poison oak that produce the characteristic itchy rash

7. Лікування отруйного плющевого висипу

Компонентами отруйного плюща та отруйного дуба, які дають

are catechols substituted with longchain alkyl groups.

характерний сверблячий висип, є катехоли, заміщені довголанцюговими алкільними групами.



If you were exposed to poison ivy, which of the treatments below would you apply to the affected area? Justify your choice.

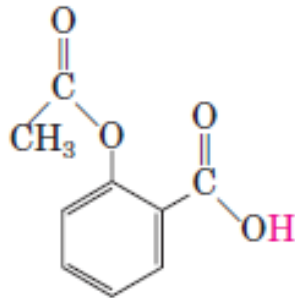
- (a) Wash the area with cold water.
- (b) Wash the area with dilute vinegar or lemon juice.
- (c) Wash the area with soap and water.
- (d) Wash the area with soap, water, and baking soda (sodium bicarbonate).

Якби ви потрапили до отруйного плюща, яке з методів лікування нижче ви застосували до ураженої ділянки? Обґрунтуйте свій вибір.

- (a) Вимийте ділянку холодною водою.
- (b) Вимийте ділянку розведеним оцтом або лимонним соком.
- (c) Вимийте ділянку милом та водою.
- (d) Вимийте ділянку милом, водою та харчовою содою (бікарбонат натрію).

8. pH and Drug Absorption

Aspirin is a weak acid with a pK_a of 3.5.

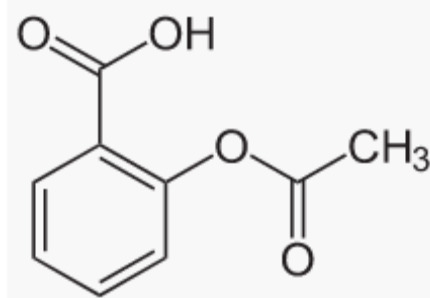


It is absorbed into the blood through the cells lining the stomach and the small intestine. Absorption requires passage through the plasma membrane, the rate of which is determined by the polarity of the molecule: charged and highly polar molecules pass slowly, whereas neutral hydrophobic ones pass rapidly. The pH of the stomach contents is about 1.5, and the pH of the contents of the small intestine is about 6.

Is more aspirin absorbed into the

8. pH та абсорбція ліків

Аспірин - це слабка кислота з pK_a 3,5.



Він всмоктується в кров через клітини, що вистилають шлунок і тонкий кишечник. Поглинання вимагає проходження через плазматичну мембрану, швидкість якої визначається полярністю молекули: заряджені та високополярні молекули проходять повільно, тоді як нейтральні гідрофобні проходять швидко. pH вмісту шлунка - близько 1,5, а pH вмісту тонкої кишки - близько 6.

Чи більше аспірину всмоктується в кров із шлунку чи з тонкої кишки?

bloodstream from the stomach or from the small intestine?

Clearly justify your choice.

9. Preparation of Standard Buffer for Calibration of a pH Meter

The glass electrode used in commercial pH meters gives an electrical response proportional to the concentration of hydrogen ion. To convert these responses into pH, glass electrodes must be calibrated against standard solutions of known H^+ concentration.

Determine the weight in grams of sodium dihydrogen phosphate ($NaH_2PO_4 \cdot x H_2O$; FW 138.01) and disodium hydrogen phosphate (Na_2HPO_4 ; FW 141.98) needed to prepare 1 L of a standard buffer at pH 7.00 with a total phosphate concentration of 0.100 M (see Fig. 16).

10. Calculating pH from Hydrogen Ion Concentration

What is the pH of a solution that has an H^+ concentration of

- (a) $1.75 \cdot 10^{-5}$ mol/L;
- (b) $6.5 \cdot 10^{-10}$ mol/L;
- (c) $1.0 \cdot 10^{-4}$ mol/L;
- (d) $1.5 \cdot 10^{-5}$ mol/L?

11. Calculating Hydrogen Ion Concentration from pH

What is the H^+ concentration of a solution with pH of

- (a) 3.82;
- (b) 6.52;
- (c) 11.11?

12. Calculating pH from Molar Ratios

Calculate the pH of a dilute solution that contains a molar ratio of potassium acetate to acetic acid ($pK_a = 4.76$) of

- (a) 2:1; (b) 1:3;
- (c) 5:1; (d) 1:1;
- (e) 1:10.

Чітко обґрунтуйте свій вибір.

9. Підготовка стандартного буфера для калібрування вимірювача рН

Скляний електрод, що використовується в комерційних вимірювачах рН, дає електричну характеристику, пропорційну концентрації іона водню. Для перетворення цих реакцій у рН скляні електроди повинні бути відкалібровані у відповідності зі стандартними розчинами відомої концентрації H^+ .

Визначте вагу в грамах дигідрофосфату натрію ($NaH_2PO_4 \cdot x H_2O$; FW 138.01) та гідрофосфату натрію (Na_2HPO_4 ; FW 141,98), необхідних для приготування 1 л стандартного буфера при рН 7,00 із загальною концентрацією фосфату 0,100 М (див. Рис. 16).

10. Розрахунок рН від концентрації іонів водню

Який рН розчину, який має концентрацію H^+

- (a) $1,75 \cdot 10^{-5}$ моль/л;
- (b) $6,5 \cdot 10^{-10}$ моль/л;
- (c) $1,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л;
- (d) $1,5 \cdot 10^{-5}$ моль/л?

11. Обчислення концентрації іону водню при рН

Яка концентрація H^+ розчину з рН

- (a) 3,82;
- (b) 6,52;
- (c) 11.11?

12. Обчислення рН від молярних коефіцієнтів

Обчисліть рН розведеного розчину, який містить молярне відношення ацетату калію до оцтової кислоти ($pK_a = 4,76$)

- (a) 2: 1; (b) 1: 3;
- (c) 5: 1; (d) 1: 1;
- (e) 1:10.

13. Working with Buffers

A buffer contains 0.010 mol of lactic acid ($pK_a = 3.86$) and 0.050 mol of sodium lactate per liter.

- Calculate the pH of the buffer.
- Calculate the change in pH when 5 mL of 0.5 M HCl is added to 1 L of the buffer.
- What pH change would you expect if you added the same quantity of HCl to 1 L of pure water?

14. Calculating pH from Concentrations

What is the pH of a solution containing 0.12 mol/L of NH_4Cl and 0.03 mol/L of NaOH (pK_a of NH_4^+/NH_3 is 9.25)?

15. Calculating pK_a

An unknown compound, X, is thought to have a carboxyl group with a pK_a of 2.0 and another ionizable group with a pK_a between 5 and 8.

When 75 mL of 0.1 M NaOH was added to 100 mL of a 0.1 M solution of X at pH 2.0, the pH increased to 6.72.

Calculate the pK_a of the second ionizable group of X.

16. Control of Blood pH by Respiration Rate

- The partial pressure of CO_2 in the lungs can be varied rapidly by the rate and depth of breathing. For example, a common remedy to alleviate hiccups is to increase the concentration of CO_2 in the lungs. This can be achieved by holding one's breath, by very slow and shallow breathing (hypoventilation), or by breathing in and out of a paper bag. Under such conditions, the partial pressure of CO_2 in the air space of the lungs rises above normal. Qualitatively explain the effect of these procedures on the blood pH.

13. Робота з буферами

Буфер містить 0,010 моль молочної кислоти ($pK_a = 3,86$) та 0,050 моль лактату натрію на літр.

- Обчисліть рН буфера.
- Обчисліть зміну рН, коли до 1 л буфера додають 5 мл 0,5 М НСІ.
- Якої зміни рН ви очікували, якби до 1 л чистої води додали ту саму кількість НСІ?

14. Обчислення рН від концентрацій

Який рН розчину, що містить 0,12 моль/л NH_4Cl та 0,03 моль/л NaOH (pK_a of NH_4^+/NH_3 is 9.25)?

15. Розрахунок pK_a

Невідома сполука X вважається сполукою з карбоксильною групою з pK_a 2,0 та іншою іонізуючою групою з pK_a між 5 і 8. Коли 75 мл 0,1 М NaOH додавали до 100 мл 0,1 М розчину X при рН 2,0 рН підвищувався до 6,72.

Обчисліть pK_a другої іонізуючої групи X.

16. Контроль рН крові за допомогою швидкості дихання

- Парціальний тиск CO_2 в легенях може швидко змінюватися залежно від швидкості та глибини дихання. Наприклад, поширеним засобом для полегшення гикавки є підвищення концентрації CO_2 в легенях. Цього можна досягти, затримуючи дихання, дуже повільним і неглибоким диханням (гіповентиляція) або вдихаючи і виймаючи паперовий пакет. За таких умов парціальний тиск CO_2 у повітряному просторі легенів піднімається вище норми. Якісно поясніть вплив цих процедур на рН крові.

(b) A common practice of competitive short-distance runners is to breathe rapidly and deeply (hyperventilate) for about half a minute to remove CO_2 from their lungs just before running in, say, a 100 m dash.

Blood pH may rise to 7.60. Explain why the blood pH increases.

(c) During a short-distance run the muscles produce a large amount of lactic acid ($\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$, $K_a = 1.38 \cdot 10^{-4}$) from their glucose stores. In view of this fact, why might hyperventilation before a dash be useful?

(b) Поширена практика змагальних бігунів на коротких дистанціях - дихати швидко і глибоко (гіпервентилувати) протягом приблизно півхвилини, щоб видалити CO_2 з легенів безпосередньо перед бігом у скажімо 100 м. рН крові може піднятися до 7,60. Поясніть, чому підвищується рН крові.

(c) Під час бігу на невеликій відстані м'язи виробляють велику кількість молочної кислоти ($\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$, $K_a = 1.38 \cdot 10^{-4}$) зі своїх запасів глюкози. Зважаючи на цей факт, чому може бути корисною гіпервентиляція перед тире?

Наукове видання

**САХНО ТАМАРА ВІКТОРІВНА
СЕМЕНОВ АНАТОЛІЙ ОЛЕКСІЙОВИЧ**

БІОТЕХНОЛОГІЯ ВОДИ

НАВЧАЛЬНИЙ ПОСІБНИК

Оригінал-макет надано авторами

Ум. друк. арк. 10.
Зам. № 141/1846.

Записано на диск
Вищий навчальний заклад Укоопспілки
«Полтавський університет економіки і торгівлі» (ПУЕТ),
к. 115, вул. Ковалю, 3, м. Полтава, 36014; ((0532) 50-24-81

Свідоцтво суб'єкта видавничої справи ДК № 3827 від 08.07.2010 р.