

Voda

B. Mildner

Voda ima višu točku mekšanja (taljenja), višu točku vrelišta kao i veću toplinu isparavanja nego većina uobičajenih otapala.

Točke tališta, vrelišta i toplina isparavanja

	talište (°C)	vrelište (°C)	Toplina isparavanja (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

*The heat energy required to convert 1.0 g of a liquid at its boiling point and at atmospheric pressure into its gaseous state at the same temperature. It is a direct measure of the energy required to overcome attractive forces between molecules in the liquid phase.

Table 2-1
Lehninger Principles of Biochemistry, Fifth Edition
© 2008 W.H. Freeman and Company

Biokemijske interakcije se odvijaju u vodenim otopinama

- Većina se biokemijskih interakcija odvija u vodenim otopinama. Voda je polarna molekula i pri tome je kisikov atom djelomično negativno nabijen a vodikovi atomi su djelomično pozitivno nabijeni. Naboji u jednoj molekuli vode reagiraju sa suprotno nabijenim atomima druge molekule vode te nastaju vodikove veze.

Struktura molekule vode (model kuglica i štapića)

Gotovo tetraedarski je raspored parova elektrona u vanjskoj ljusci kisikovog atoma. Dva vodikova atoma imaju djelomično pozitivne naboje (δ^+) a kisikov atom je djelomično negativno nabijen (δ^-).

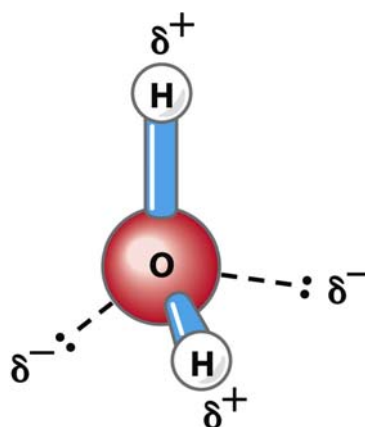
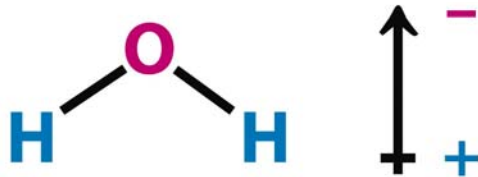


Figure 2-1a
Lehninger Principles of Biochemistry, Fifth Edition
© 2008 W.H. Freeman and Company

Voda je polarna molekula

Voda je električni dipol



Unnumbered figure pg 9
Biochemistry, Sixth Edition
© 2008 W. H. Freeman and Company

Polarne molekule imaju **dipolni moment = umnožak naboja i udaljenosti koja razdvaja naboje**. Dipolni moment predstavljen je strelicom.

Vodikove veze povezuju molekule vode

Vodikove veze su dulje i slabije od kovalentnih veza. Energija disocijacije vodikovih veza je 23 kJ mol^{-1} , a za kovalentnu O – H vezu, energija disocijacije je 470 kJ mol^{-1} .

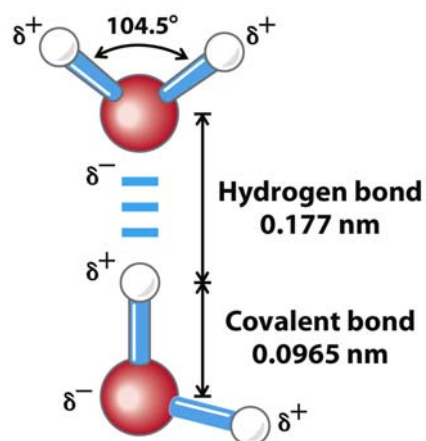
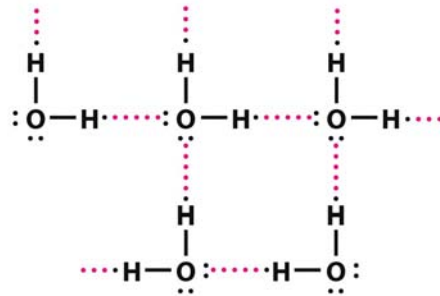


Figure 2-1b
Lehninger Principles of Biochemistry, Fifth Edition
© 2008 W. H. Freeman and Company

Molekule vode međusobno se povezuju vodikovim vezama



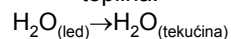
U otopini, svaka molekula vode stvara privremene vodikove veze s nekoliko susjednih molekula vode, te nastaje dinamična povezanost molekula vode vodikovim vezama.

Water-water

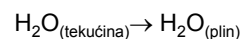
Figure 2-8a
Molecular Cell Biology, Sixth Edition
© 2008 W. H. Freeman and Company

U ledu svaka molekula vode čini četiri vodikove veze s ostalim molekulama vode. To je maksimalan broj veza, pa led ima kristalnu strukturu. U tekućoj vodi, pri sobnoj temperaturi i atmosferskom tlaku, svaka molekula vode stvara u prosjeku 3,4 vodikove veze s ostalim molekulama vode. Kristalna struktura leda ima manju gustoću, pa led pluta na vodi.

Kada se led otapa ili voda isparava, sustavu je potrebna toplina.



$$\Delta H = +5,9 \text{ kJ mol}^{-1}$$



$$\Delta H = +44,0 \text{ kJ mol}^{-1}$$

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

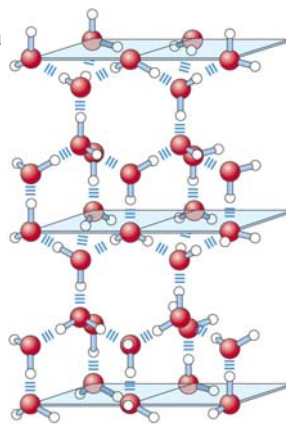


Figure 2-2
Lehninger Principles of Biochemistry, Fifth Edition
© 2008 W. H. Freeman and Company

Kako je za spontane procese $\Delta G < 0$, ΔH je promjena entalpije tj. promjena zbog stvaranja i kidanja veza, a ΔS je promjena nereda. Kako je $\Delta H > 0$ u oba procesa, to je jasno da je povećanje entropije (ΔS) razlog što je ΔG negativna i kod taljenja leda i kod isparavanja vode.

Ionske veze nastaju zbog privlačnosti suprotno nabijenih iona

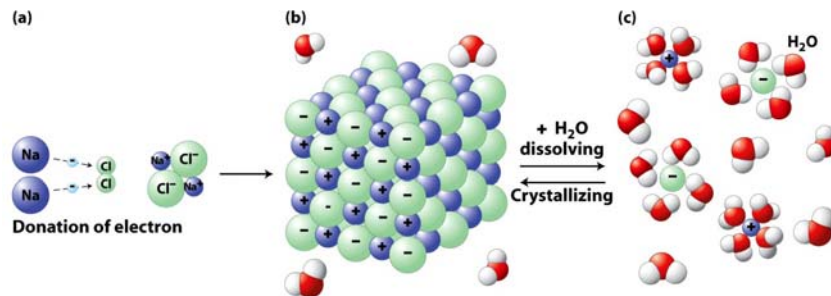


Figure 2-7
Molecular Cell Biology, Sixth Edition
© 2008 W.H. Freeman and Company

Elektrostatske interakcije suprotno nabijenih iona u kristalima molekula kuhinske soli (NaCl). (a) i (b) interakcije u kristalu, (c) interakcije iona soli s molekulama vode. U otopini voda stvara plašt oko svakog iona.

Slabe interakcije (veze) značajne su za odvijanje biokemijskih reakcija

- **Elektrostatske interakcije (ionske veze)**

Nastaju između iona (funkcionalnih skupina) koji imaju suprotne naboje, a njihova jačina ovisi o vrsti otapala.

$$F = \frac{q_1 \times q_2}{\epsilon r^2}$$

ϵ = dielektrična konstanta

Za vodu $\epsilon = 78,5$; (za vakum = 1; za heksan = 1,9; za etanol = 24,3)

Slabe interakcije (veze) značajne su za odvijanje biokemijskih reakcija

Vodikove veze nastaju zbog elektrostatskih interakcija.

Hydrogen-bond donor **Hydrogen-bond acceptor**

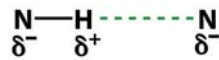


Figure 1-9
Biochemistry, Sixth Edition
© 2008 W. H. Freeman and Company

Uobičajene vodikove veze u biološkim sustavima. Akceptori protona su obično kisik ili dušik, a donor vodika je neki drugi elektronegativni atom.

Voda stvara vodikove veze sa različitim funkcionalnim skupinama

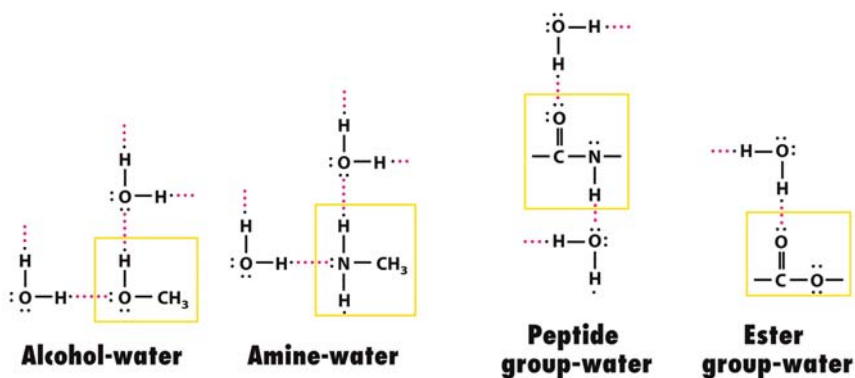
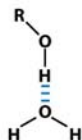


Figure 2-8a
Molecular Cell Biology, Sixth Edition
© 2008 W. H. Freeman and Company

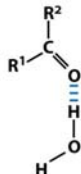
Figure 2-8c
Molecular Cell Biology, Sixth Edition
© 2008 W. H. Freeman and Company

Slabe interakcije (veze) značajne su za odvijanje biokemijskih reakcija

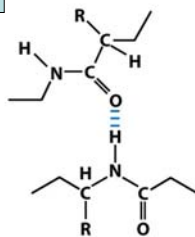
Između hidroksilne skupine alkohola i vode



Između karbonilne skupine ketona i vode



Između peptidnih veza u polipeptidima



Između komplementarnih baza DNA

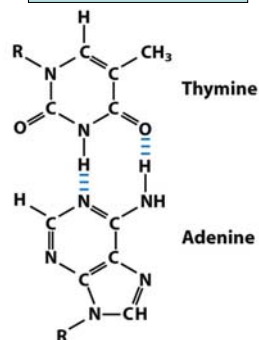


Figure 2-4
Lehninger Principles of Biochemistry, Fifth Edition
© 2008 W.H. Freeman and Company

Neke biološki važne **vodikove veze**

Slabe interakcije (veze) značajne su za odvijanje biokemijskih reakcija

Usmjerenost vodikovih veza. Privlačenje električnih naboja je najveće kada se tri atoma koja su uključena u interakciju nalaze na pravcu. Kada su strukture koje čine vodikove veze strukturno spriječene da budu na pravcu, vodikove veze su slabije.

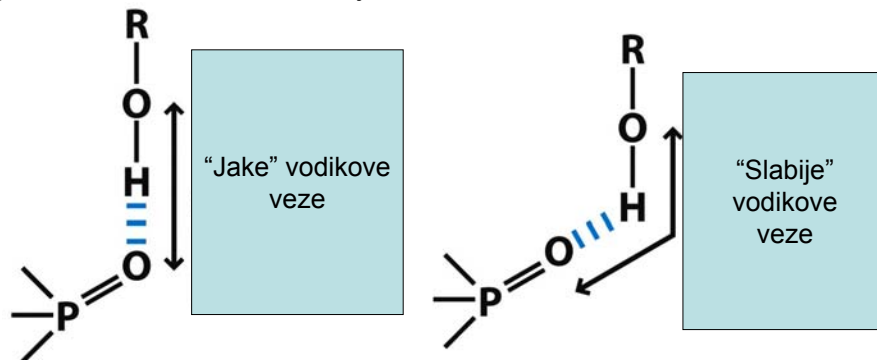
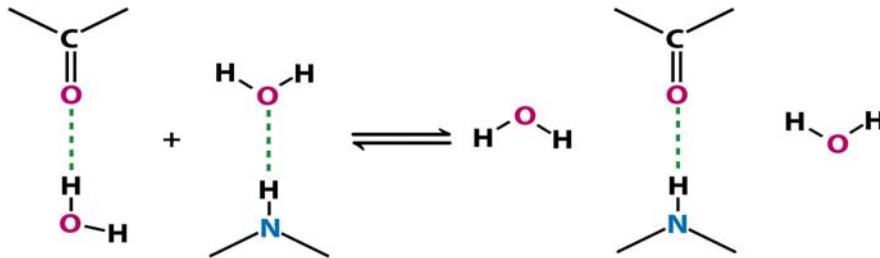


Figure 2-5
Lehninger Principles of Biochemistry, Fifth Edition
© 2008 W.H. Freeman and Company

Slabe interakcije (veze) značajne su za odvijanje biokemijskih reakcija



Unnumbered figure pg 10
Biochemistry, Sixth Edition
© 2007 W. H. Freeman and Company

U biološkim molekulama koje su u vodenom mediju, **vodikove veze** su slabe budući da molekule vode stvaraju vodikove veze s elektronegativnim ionima odnosno s protonima.

Slabe interakcije (veze) značajne su za odvijanje biokemijskih reakcija

- Van der Waalsove veze nastaju zbog prolazne asimetrije naboja na molekuli te induciraju komplementarnu asimetriju na susjednim molekulama.

Dvije molekule kisika koje se povezuju van der Waalsovima silama

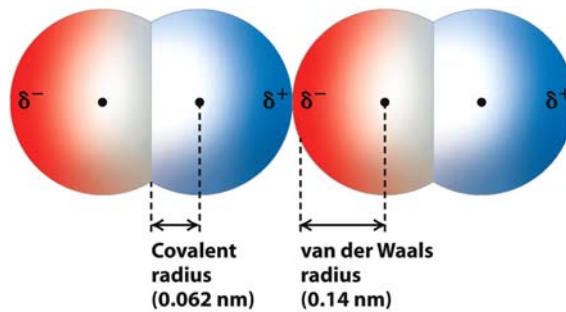


Figure 2-10
Molecular Cell Biology, Sixth Edition
© 2008 W. H. Freeman and Company

Prolazno nastali dipoli u elektronskom oblaku svih atoma dovode do stvaranja privlačnih sila. Svaki atom ima karakterističan van der Waalsov radijus u kojem dolazi do optimalne privlačnosti s drugim atomima. Kovalentni radijus na slici je radijus za dvostruku O=O vezu.

Slabe interakcije (veze) značajne su za odvijanje biokemijskih reakcija

Promjene u energiji van der Waalsovih interakcija kako se dva atoma međusobno približavaju. Privlačenje dva atoma je najjače na van der Waalsovoj udaljenosti (radijusu).

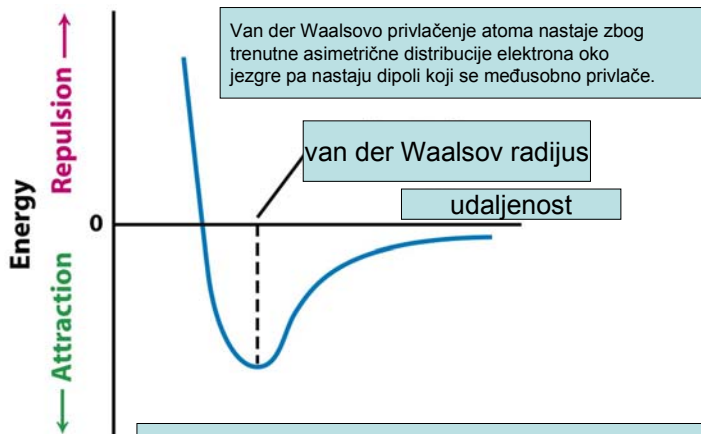


Figure 1-10
Biochemistry, Sixth Edition
© 2007 W. H. Freeman and Company

Energija veze nastale van der Waalsovima interakcijama obično su 2-4 kJ mol⁻¹ po paru atoma. Kada se površine dvaju velikih molekula približe, veliki broj atoma dolazi u van der Waalsovu udaljenost, tako da je ukupna energija veze značajna.

Slabe interakcije (veze) značajne su za odvijanje biokemijskih reakcija

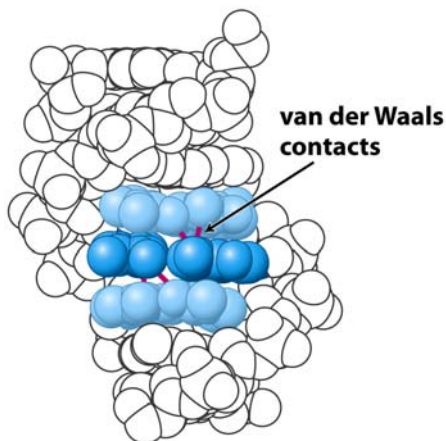


Figure 1-14
Biochemistry, Sixth Edition
© 2007 W. H. Freeman and Company

U dvostrukoj uzvojnici DNA susjedni parovi baza naslagani su gotovo jedan na drugoga pa je udaljenost između parova baza na van der Waalsovoj udaljenosti.

Slabe interakcije (veze) značajne su za odvijanje biokemijskih reakcija

- **Hidrofobne molekule se međusobno povezuju**

Drugi zakon termodinamike govori da se entropija Svemira uvijek povećava. Ovaj zakon je osnova hidrofobnog efekta: nepolarne molekule u vodenim otopinama se nagomilavaju kao posljedica povećanja entropije molekula vode. Hidrofobni efekt je jedan od najznačajnijih energetske čimbenika u biološkim sustavima budući da utječe na stvaranje različitih struktura kao što su to proteini, i biološke membrane.

Slabe interakcije (veze) značajne su za odvijanje biokemijskih reakcija

Hidrofobni efekt. Agregacijom nepolarnih molekula dolazi do istiskivanja molekula vode koje su početno okruživale nepolarne spojeve. Istiskivanjem molekula vode dolazi do povoljne agregacije (strukture) nepolarnih skupina.

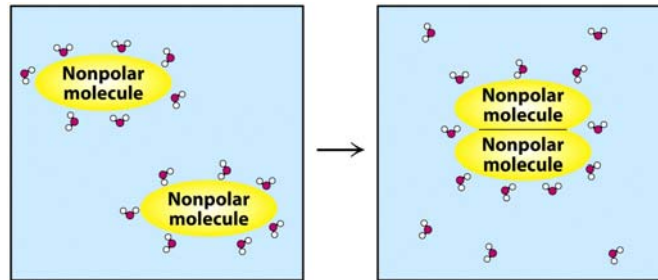


Figure 1-12

Jačina hidrofobne interakcije ne nastaje zbog intrinzične privlačnosti nepolarnih molekula. To je rezultat smanjenog broja molekula vode koje moraju okruživati hidrofobni dio strukture, pa je sustav termodinamički stabilniji.

Shematski prikaz hidrofobnog efekta

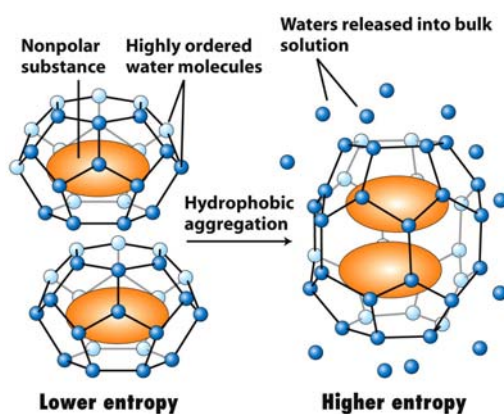
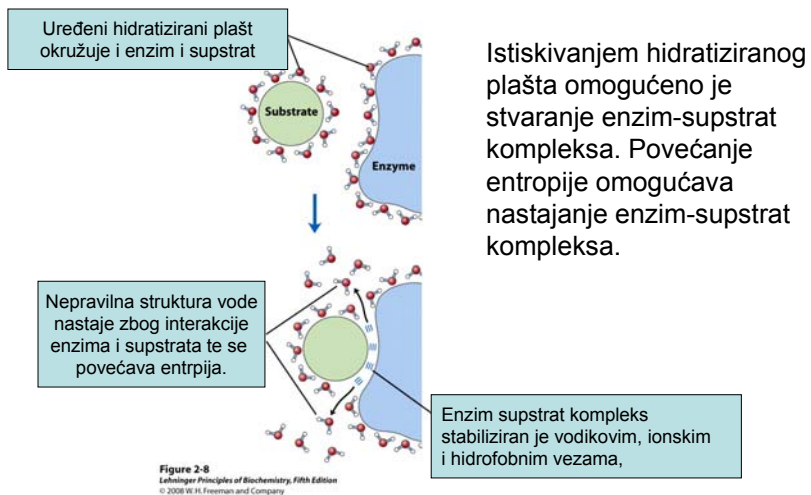


Figure 2-13
Molecular Cell Biology, Sixth Edition
© 2008 W.H. Freeman and Company

Hidratizirani plaševi koji okružuju nepolarne molekule urednije su povezani nego molekule vode koje nisu u blizini nepolarnih molekula. Agregacijom nepolarnih molekula smanjuje se broj molekula vode u plaštu što dovodi do povećanja entropije. Hidrofobi efekt direktna je posljedica drugog zakona termodinamike, odnosno povećanja entropije.

Slabe interakcije (veze) značajne su za odvijanje biokemijskih reakcija



Slabe veze bitne su i za strukture i za funkcije makromolekula

Četiri vrste ("slabih") nekovalentnih veza između biomolekula u vodenom mediju

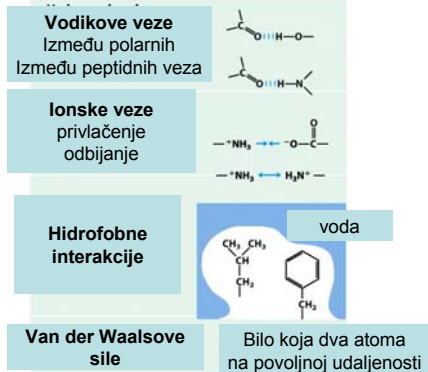


Table 2-5
Lehninger Principles of Biochemistry, Fifth Edition
© 2008 W. H. Freeman and Company

Voda kao otapalo

- Voda je dobro otapalo za polarne (hidrofilne) tvari i ione s kojima može stvarati vodikove veze.
- Nepolarne (hidrofobne) tvari slabo se otapaju u vodi. Nepolarne tvari ne mogu stvarati vodikove veze s otapalom (vodom) na svojoj površini.

Voda kao otapalo. Voda otapa mnoge kristale soli jer hidratizira ione kristala. Kristal NaCl se otapa jer se voda nakuplja oko Na^+ i Cl^- iona. Naboji iona se djelomično neutraliziraju pa slabi elektrostatska privlačnost koja je neophodna za stvaranje kristala.

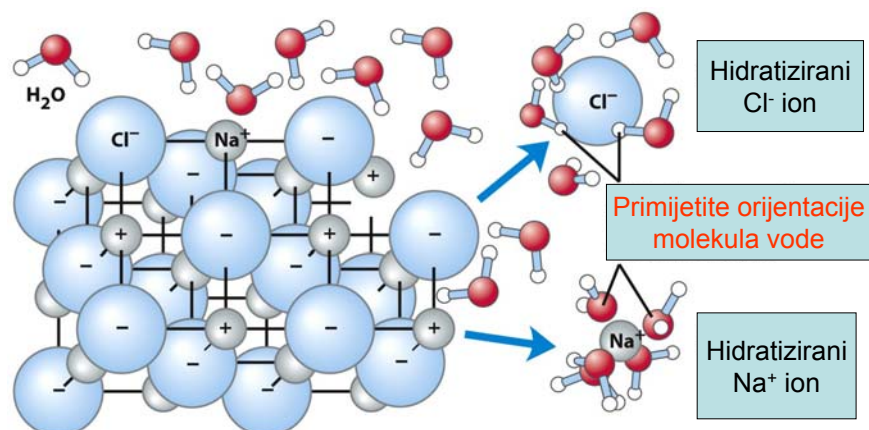


Figure 2-6

Otapanje kristala termodinamički je povoljno, tj. $\Delta G < 0$, ΔH je mala pozitivna vrijednost a $T\Delta S$ je velika pozitivna vrijednost; ($\Delta G = \Delta H - T\Delta S$).

Voda je polarno otapalo i hidrofilni spojevi se dobro otapaju u vodi. Za razliku od vode, nepolarna otapala kao što su kloroform ili benzen slaba su otapala za polarne spojeve ali u njima se dobro otapaju hidrofobni – nepolarni spojevi kao što su lipidi i voskovi.

Primjeri polarnih, nepolarnih i amfipatskih biomolekula

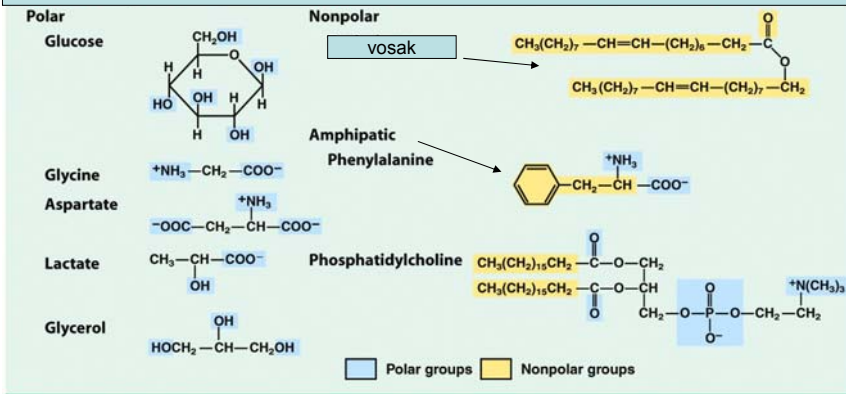


Table 2-2
Lehninger Principles of Biochemistry, Fifth Edition
© 2008 W.H. Freeman and Company

Za razliku od polarnih plinova, nepolarni plinovi slabo su topljivi u vodi

Topljivost plinova u vodi			
plin	struktura	polarnost	Topljivost u vodi g dm ⁻³
Nitrogen	$\text{N}\equiv\text{N}$	Nonpolar	0.018 (40 °C)
Oxygen	$\text{O}=\text{O}$	Nonpolar	0.035 (50 °C)
Carbon dioxide	$\begin{array}{c} \delta^- \quad \delta^- \\ \text{O}=\text{C}=\text{O} \end{array}$	Nonpolar	0.97 (45 °C)
Ammonia	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \\ \diagdown \quad \quad / \\ \text{N} \\ \diagup \quad \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \delta^- \end{array}$	Polar	900 (10 °C)
Hydrogen sulfide	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \diagdown \quad / \\ \text{S} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \delta^- \end{array}$	Polar	1,860 (40 °C)

*The arrows represent electric dipoles; there is a partial negative charge (δ^-) at the head of the arrow, a partial positive charge (δ^+ ; 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.

Table 2-3
Lehninger Principles of Biochemistry, Fifth Edition
© 2008 W.H. Freeman and Company

Otopljene tvari utječu na koligativna svojstva vodenih otopina

- Bilo koja otopljena tvar mijenja fizikalna svojstva vode: tlak para, točku vrelišta, točku tališta (ledišta) i osmotski tlak. Ova koligativna svojstva ovise isključivo o **broju** otopljenih tvari (molekula ili iona) u određenoj količini vode.

Otopljene tvari bilo koje vrste mijenjaju fizikalna svojstva otapala (vode). To se očituje u promjeni tlaka para, točki vrelišta, točki ledišta kao i u promjeni **osmotskog tlaka**. Sve ove promjene imaju istu osnovu – **koncentracija vode u otopinama je manja nego što je koncentracija čiste vode**. Efekti otopljenih tvari na fizikalne promjene ne ovise o kemijskoj prirodi otopljenih tvari nego ovise **isključivo o broju otopljenih čestica (molekula, iona) u određenoj količini vode**.

Molekule vode gibaju se iz područja gdje je njihova koncentracija veća, u područje gdje je koncentracija vode manja (tendencija da sustav postane neuređen). Kada se dvije vodene otopine odijele polupropusnom membranom, molekule vode prelaze (difundiraju) iz otopine koja ima veću koncentraciju vode u otopinu gdje je koncentracija vode manja i pri tome nastaje osmotski tlak. Ovaj tlak, koji je mjera otpora gibanja vode može se izraziti van't Hoffovom jednadžbom:

$\Pi = icRT$ pri čemu je R=plinska konstanta; T=apsolutna temperatura;
ic= osmolarnost otopine; i=van't Hoffov faktor tj. mjera na koliko ionskih vrsta je disocirala otopljena tvar (razrijeđena otopina NaCl disocira u potpunosti na Na^+ i Cl^- , pa je i=2; neioniziranim otopljenim tvarima i=1); c je množinska koncentracija (mol dm^{-3}).

Za otopine koje imaju nekoliko (n) otopljenih tvari, Π je suma koncentracija svih otopljenih (vrsta) tvari:

$$\Pi = (ic_1 + ic_2 + \dots + ic_n)$$

Osmoza, gibanje vode kroz polupropusnu membranu koje nastaje zbog razlike u osmotskim tlakovima, važan je čimbenik za život većine stanica.

Osmoza i mjerenje osmotskog tlaka

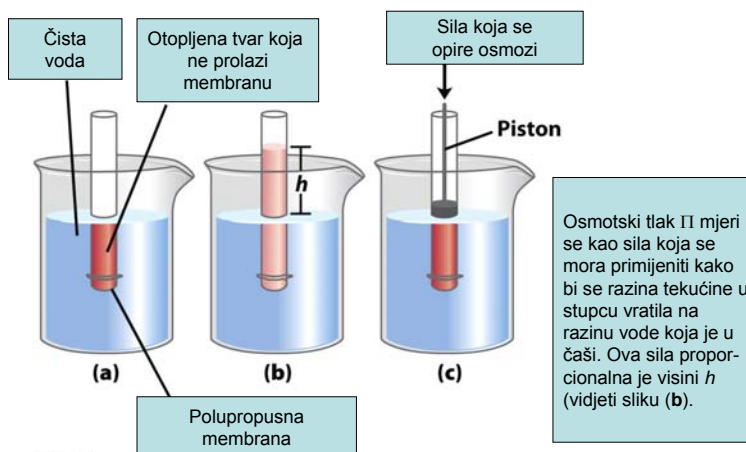
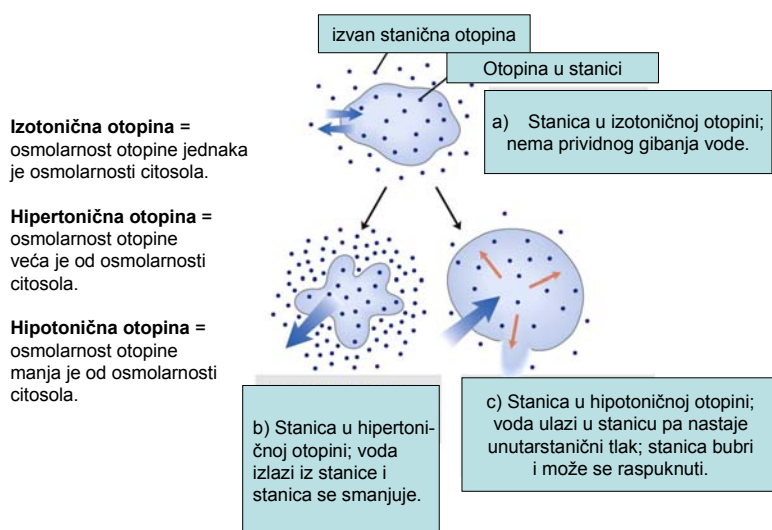


Figure 2-11
Lehninger Principles of Biochemistry, Fifth Edition
© 2008 W. H. Freeman and Company

Utjecaj osmolarnosti otopina na gibanje vode kroz staničnu membranu



Ionizacija vode

“Skakanje protona” – ionizacija vode. Kratki skokovi protona između molekula vode povezanih vodikovim vezama vrlo je brzo i kao konačni rezultat vodikov atom se seli na veliku udaljenost. Skakanje protona je mnogo brže od difuzije i objašnjava zašto je ionska pokretljivost H^+ daleko veća od mobilnosti Na^+ i K^+ iona.

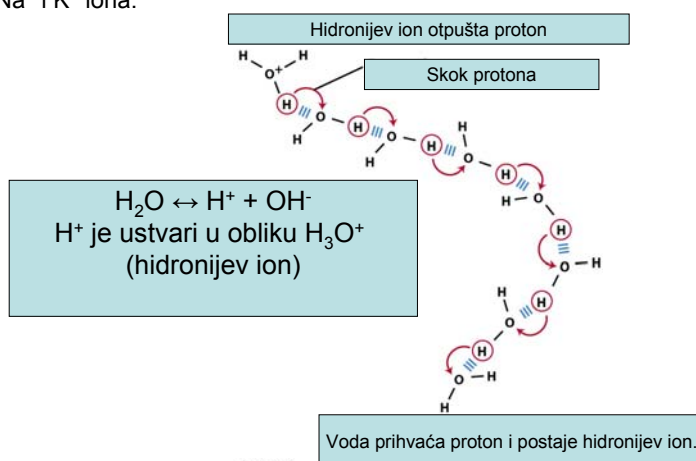


Figure 2-13
Lehninger Principles of Biochemistry, Fifth Edition
© 2008 W. H. Freeman and Company

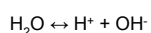
Ionizacija vode

- Čista voda je slabo ionizirana, pri čemu nastaje jednaki broj protona (hidronijevih iona, H_3O^+) i hidroksidnih iona OH^- . Ionizaciju vode opisuje ravnotežna konstanta:

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

Iz ove jednadžbe može se izvesti **ionski produkt vode K_w** .
Pri 25°C, $K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14} \text{ (mol dm}^{-3}\text{)}^2$.

Čista voda je slabo ionizirana



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

K_{eq} vode određena je elektrokemijskim mjerenjima i pri 25°C $K_{\text{eq}} = 1,8 \times 10^{-16} \text{ mol dm}^{-3}$. Isto tako je poznato da je koncentracija vode $55,5 \text{ mol dm}^{-3}$ ($1000 \text{ g dm}^{-3} / 18,015 \text{ g mol}^{-1}$). Ako se uvrste ove vrijednosti:

$$1,8 \times 10^{-16} = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[55,5 \text{ mol dm}^{-3}]} \quad \text{odnosno}$$

$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = (55,5 \text{ mol dm}^{-3})(1,8 \times 10^{-16} \text{ mol dm}^{-3}) = 1,0 \times 10^{-14} \text{ (mol dm}^{-3}\text{)}^2$$

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = (K_w)^{1/2} = (1,0 \times 10^{-14})^{1/2} = 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$$

K_w je konstanta, pa kada god je $[\text{H}^+]$ veća od $10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$, $[\text{OH}^-]$ mora biti manja od $10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$ i obratno.

pH je važna mjera u biokemiji

- pH otopina odražava koncentraciju vodikovih iona te je to važna mjera u biokemijskim sustavima kako *in vivo* tako i *in vitro*.

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

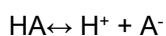
pH skala			
[H ⁺] (M)	pH	[OH ⁻] (M)	pOH*
10 ⁰ (1)	0	10 ⁻¹⁴	14
10 ⁻¹	1	10 ⁻¹³	13
10 ⁻²	2	10 ⁻¹²	12
10 ⁻³	3	10 ⁻¹¹	11
10 ⁻⁴	4	10 ⁻¹⁰	10
10 ⁻⁵	5	10 ⁻⁹	9
10 ⁻⁶	6	10 ⁻⁸	8
10 ⁻⁷	7	10 ⁻⁷	7
10 ⁻⁸	8	10 ⁻⁶	6
10 ⁻⁹	9	10 ⁻⁵	5
10 ⁻¹⁰	10	10 ⁻⁴	4
10 ⁻¹¹	11	10 ⁻³	3
10 ⁻¹²	12	10 ⁻²	2
10 ⁻¹³	13	10 ⁻¹	1
10 ⁻¹⁴	14	10 ⁰ (1)	0

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

Table 2-6
Lehninger Principles of Biochemistry, Fifth Edition
© 2008 W. H. Freeman and Company

Slabe kiseline imaju karakteristične konstante disocijacije

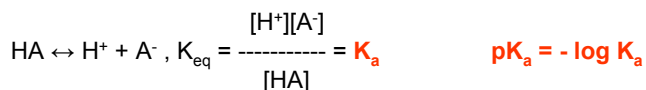
- Kiseline se mogu definirati kao donori protona, a baze kao akceptori protona.
- Donor protona i odgovarajući akceptor protona čine konjugirani kiselobazni par. Tendencija bilo koje kiseline (HA) da izgubi (donira) proton (H^+) te da napravi konjugiranu bazu (A^-) definirana je ravnotežnom konstantom za ovu reverzibilnu reakciju:



Pri čemu $[H^+][A^-]$

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

K_a se naziva konstantom ionizacije ili konstantom disocijacije.



Parovi konjugiranih kiselina i baza:

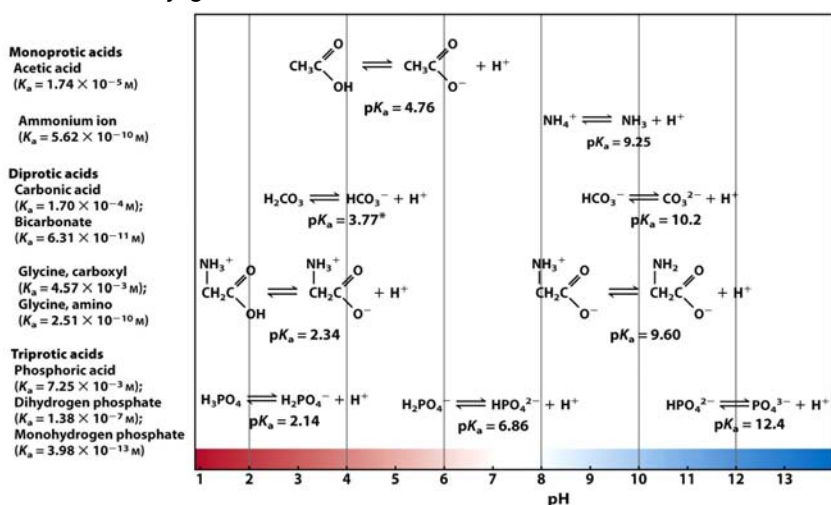


Figure 2-15
Lehninger Principles of Biochemistry, Fifth Edition
© 2008 W.H. Freeman and Company

Puferi

- Puferi su parovi slabih kiselina i njihovih konjugiranih baza koji se opiru promjeni pH.
- Puferi su značajni za biološke sustave budući da promjene u pH imaju drastične efekte na strukture bioloških molekula a drastične promjene u pH dovode i do smrti.

Henderson-Hasselbalchova jednađžba

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

Iz čega možemo izvesti Henderson-Hasselbalchovu jednađžbu:

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

Titracijska krivulja octene kiseline

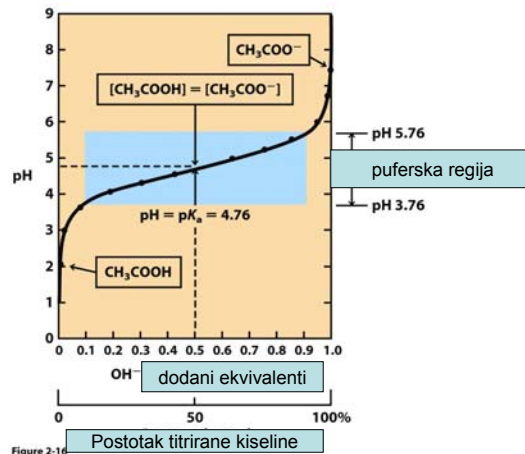


Figure 2-16
Lehninger Principles of Biochemistry, Fifth Edition
© 2008 W. H. Freeman and Company

Titracijska krivulja fosfatne kiseline

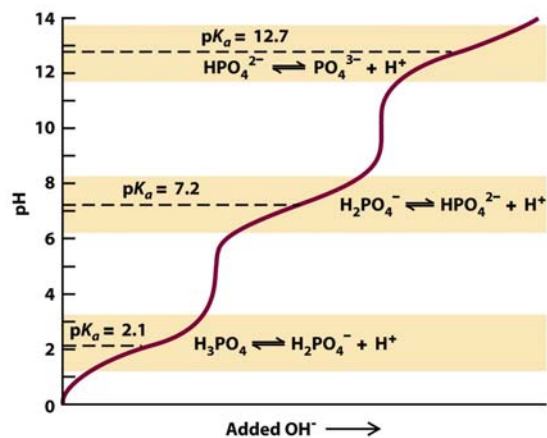


Figure 2-28
Molecular Cell Biology, Sixth Edition
© 2008 W. H. Freeman and Company

Usporedba titracijskih krivulja tri slabe kiseline

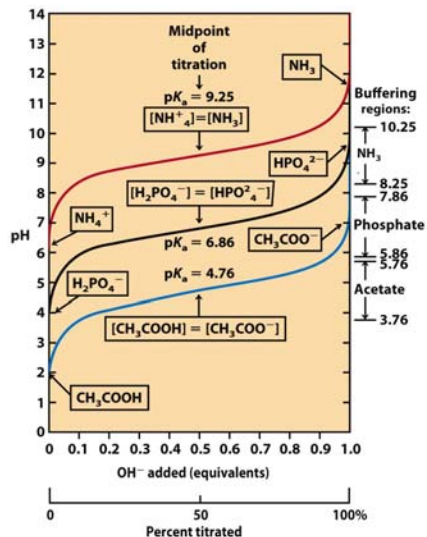


Figure 2-17
Lehninger Principles of Biochemistry, Fifth Edition
© 2008 W. H. Freeman and Company

Puferski par: octena kiselina - acetat

Djelovanje pufera posljedica je dvaju reverzibilnih reakcija koje se odvijaju simultano i dostižu trenutne ravnoteže jer u svakom trenutku moraju biti zadovoljene konstante K_w i K_a .

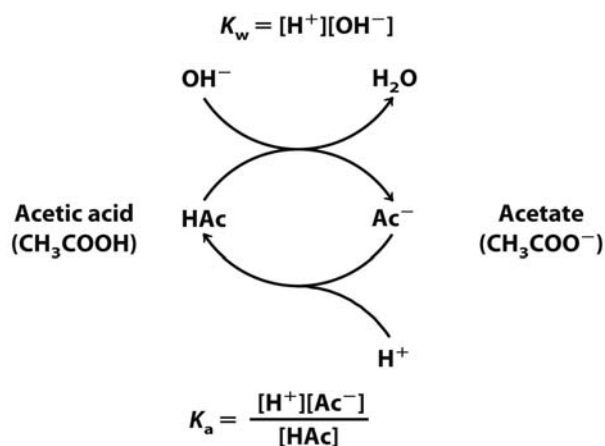


Figure 2-18
Lehninger Principles of Biochemistry, Fifth Edition
© 2008 W. H. Freeman and Company