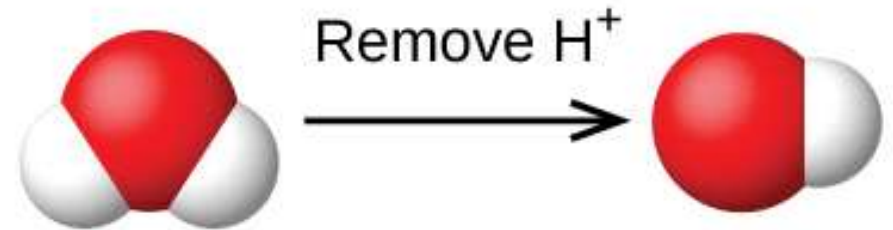
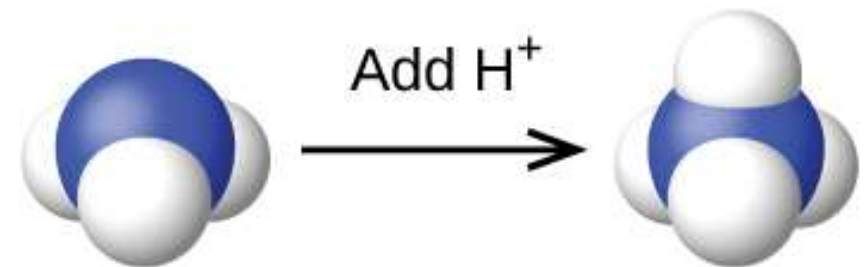


# Οξεοβασική ισορροπία



Αρετή Στρατή, MSc, PhD  
Επίκουρη Καθηγήτρια  
Ιατρική Σχολή Αθηνών  
ΕΚΠΑ



# Εκπαιδευτικά αντικείμενα

- Ορισμός Οξέων και Βάσεων κατά Arrhenius
- Ορισμός Οξέων και Βάσεων κατά Bronsted-Lowry
- Οξέα και βάσεις κατά Lewis
- Κλίμακα pH
- Οξύτητας και βασικότητα διαλυμάτων αλάτων
- Πολυπρωτικά οξέα
- Οξυοξέα
- Καμπύλη pH
- Ρυθμιστικά Διαλύματα
- Μεταβολή pH στα βιολογικά συστήματα

# Η φύση των οξέων

Τα οξέα έχουν ξινή γεύση, ικανότητα να διαλύουν πολλά μέταλλα, την ικανότητα να αλλάζουν το βάμμα ηλιοτροπίου από μπλε σε κόκκινο και την ικανότητα να εξουδετερώνουν βάσεις.

Όνομα Εμφάνιση	Χρήσεις
Υδροχλωρικό οξύ (HCl)	Καθαρισμός μετάλλων- παρασκευή τροφίμων- εξευγενισμός μεταλλευμάτων- πρωτογενές συστατικό του στομαχικού οξέος
Θειικό οξύ (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	Παραγωγή λιπασμάτων και εκρηκτικών- παραγωγή χρωστικών και κόλλας, σε μπαταρίες αυτοκινήτων- ηλεκτρολυτική επιμετάλλωση χαλκού
Νιτρικό οξύ (HNO <sub>3</sub> )	Παραγωγή λιπασμάτων και εκρηκτικών- παραγωγή χρωστικών και κόλλας
Οξικό οξύ (HC <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> )	Παραγωγή πλαστικών και καουτσούκ- συντήρηση τροφίμων- ενεργό συστατικό του ξυδιού
Κιτρικό οξύ (H <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>7</sub> )	Σε εσπεριδοειδή όπως τα λεμόνια και τα λάιμ- χρησιμοποιείται για τη ρύθμιση του pH σε τροφίμων και ποτών
Ανθρακικό οξύ (H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> )	Σε ανθρακούχα ποτά λόγω της αντίδρασης του διοξειδίου του άνθρακα με το νερό
Υδροφθορικό οξύ (HF)	Καθαρισμός μετάλλων- πάγωμα και χάραξη γυαλιού
Φωσφορικό οξύ (H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> )	Παραγωγή λιπασμάτων- βιολογική ρυθμιστική στήλη- ποτά συντήρηση

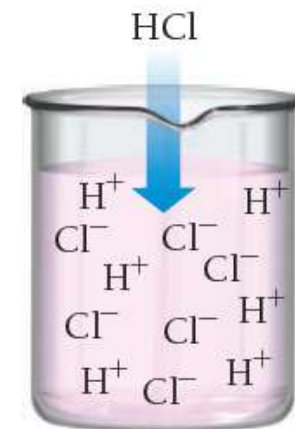
# Η φύση των βάσεων

- Οι βάσεις έχουν πικρή γεύση, γλιστερή αίσθηση, ικανότητα να αλλάζουν το βάμμα ηλιοτροπίου από κόκκινο σε μπλε και έχουν την ικανότητα να εξουδετερώνουν τα οξέα.
- Εξαιτίας της πικράδας τους, οι βάσεις είναι λιγότερο συχνές στα τρόφιμα από ό,τι τα οξέα.
- Αλκαλοειδή: οργανικές ενώσεις αζώτου που διαθέτουν βασικές ιδιότητες. Βρίσκονται στα φυτά και είναι συχνά δηλητηριώδεις.

Όνομα Εμφάνιση	Χρήσεις
Υδροξείδιο του νατρίου (NaOH)	Επεξεργασία πετρελαίου- κατασκευή σαπουνιού και πλαστικών
Υδροξείδιο του καλίου (KOH)	Επεξεργασία βαμβακιού- ηλεκτρολυτική- παραγωγή σαπουνιού, μπαταρίες
Διττανθρακικό νάτριο (NaHCO <sub>3</sub> )	Πωλείται ως μαγειρική σόδα- αντιόξινο- πηγή CO <sub>2</sub>
Ανθρακικό νάτριο (Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> )	Παραγωγή γυαλιού και σαπουνιού- γενικό καθαριστικό- νερό αποσκληρυντικό νερού
Αμμωνία (NH <sub>3</sub> )	Απορρυπαντικό- κατασκευή λιπασμάτων και εκρηκτικών- συνθετικό παραγωγή συνθετικών ινών

# Ορισμός Οξέων κατά Arrhenius

- Ένα οξύ είναι μια ουσία που περιέχει υδρογόνο και διίσταται στο νερό σε  $\text{H}^+$
- Το ιόν  $\text{H}_3\text{O}^+$  είναι το ιόν του υδρονίου (ή υδροξωνίου). Στο νερό, τα ιόντα  $\text{H}^+$  συνδέονται πάντα με το  $\text{H}_2\text{O}$  για να σχηματίσουν ιόντα υδρονίου και άλλα σχετιζόμενα είδη με το γενικό τύπο  $\text{H}(\text{H}_2\text{O})_n$



# Ορισμός Βάσεων κατά Arrhenius

- Μια βάση είναι μια ουσία που περιέχει υδροξύλιο και δίσταται στο νερό σε :  $\text{OH}^-$
- Εξουδετέρωση είναι η αντίδραση ενός  $\text{H}^+$  ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ) από το οξύ και ενός  $\text{OH}^-$  σε νερό  $\text{H}_2\text{O}$ .
- Η εξουδετέρωση είναι εξώθερμη αντίδραση και απελευθερώνει περίπου 56 kJ ανά mole του οξέος και της βάσης.



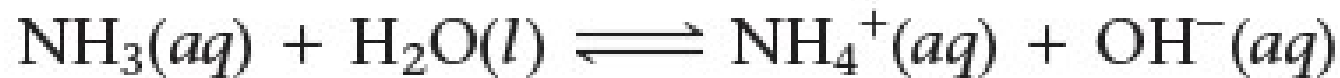
# Ορισμός κατά Bronsted-Lowry

- 1923, μεταφορά ιόντων  $H^+$  σε αντίδραση οξέος-βάσης
- Οξέα: δότες (ιόν  $H^+$ ) πρωτονίων
- Βάσεις: δέκτες (ιόν  $H^+$ ) πρωτονίων

ΟΞΥ

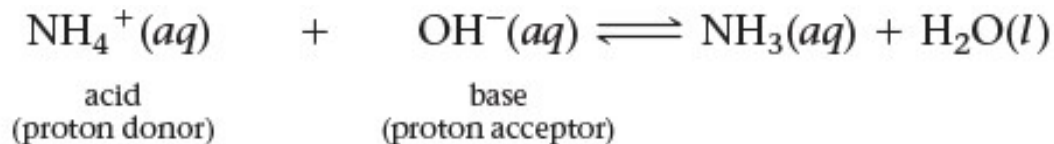
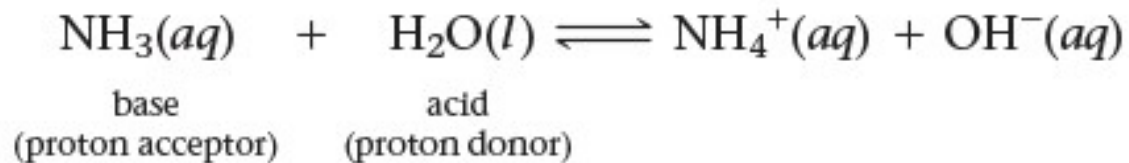
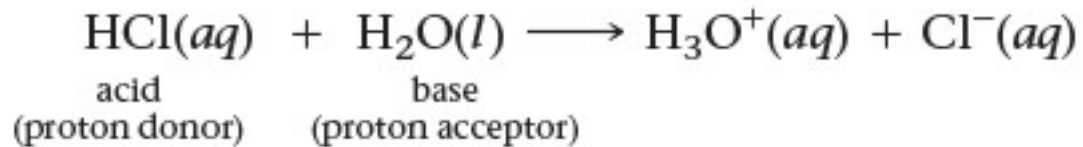


ΒΑΣΗ



# Επαμφοτερίζουσες ουσίες

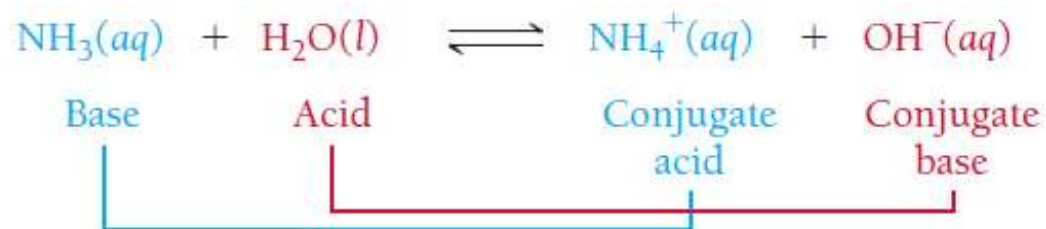
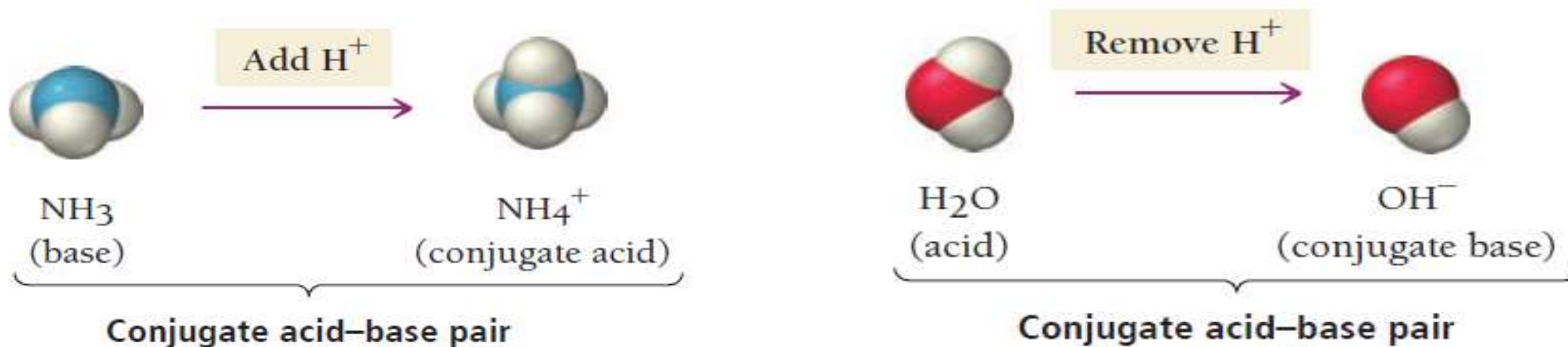
- Ορισμένες ουσίες σύμφωνα με τον ορισμό Brønsted-Lowry, μπορούν να δράσουν είτε ως οξέα ή βάσεις.





# Συζευγμένα ζεύγη οξέος-βάσης

- Συζυγές οξύ: είναι κάθε βάση προς στην οποία έχει προστεθεί ένα πρωτόνιο
- Συζυγής βάση: είναι κάθε οξύ από το οποίο έχει προστεθεί ένα πρωτόνιο



# Ισχυρά και ασθενή οξέα

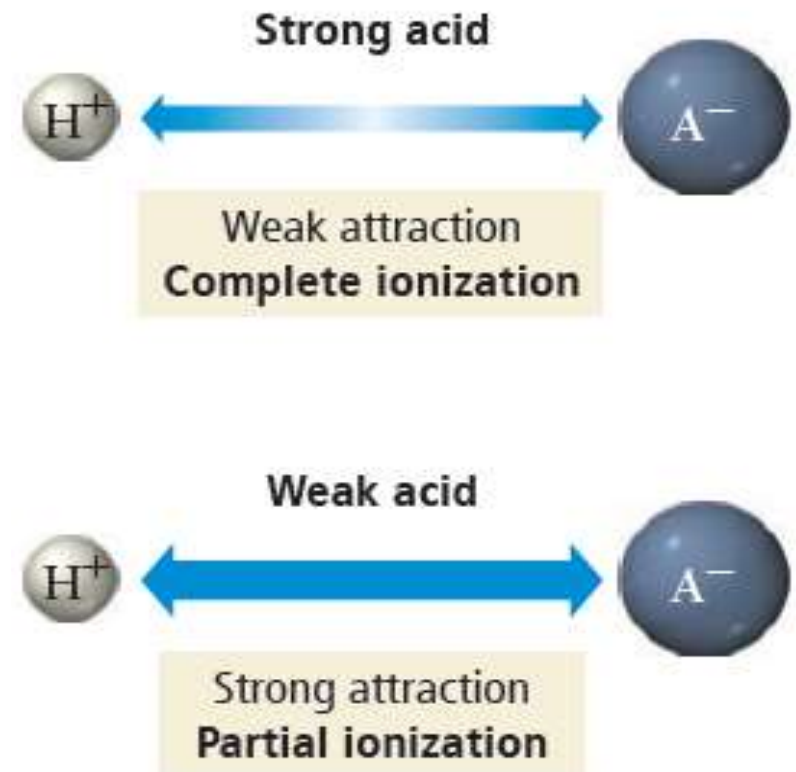
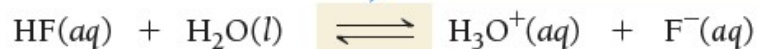
- Ένα ισχυρό οξύ ιονίζεται πλήρως σε διάλυμα
- Ένα ασθενές οξύ ιονίζεται μόνο εν μέρει



Single arrow indicates complete ionization.

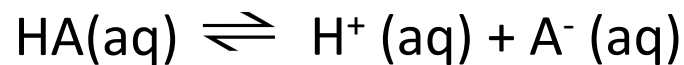
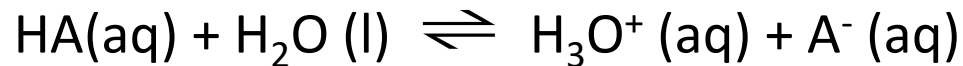


Equilibrium arrow indicates partial ionization.



# Η σταθερά ιονισμού οξέος (K<sub>a</sub>)

Σχετική ισχύς ενός ασθενούς οξέος, σταθερά ισορροπίας για την αντίδραση ιονισμού του ασθενούς οξέος



$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

**pK<sub>a</sub>**: λογαριθμική μέτρηση της σταθεράς διάστασης του οξέος.

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

**Όσο μικρότερη είναι η σταθερά, τόσο λιγότερο ιονίζεται το οξύ, και τόσο ασθενέστερο είναι το οξύ.**

# Οξινή ισχύς και pka

**TABLE 2.1 Selected pK<sub>a</sub> Values**

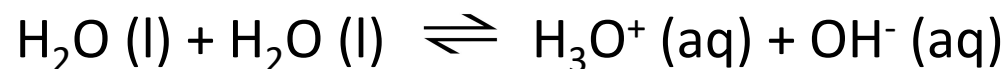
Acid	pK <sub>a</sub>	Conjugate base
H-Cl	-7	Cl <sup>-</sup>
CH <sub>3</sub> COO-H	4.8	CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>
HO-H	15.7	HO <sup>-</sup>
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> O-H	16	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> O <sup>-</sup>
HC≡CH	25	HC≡C <sup>-</sup>
H-H	35	H <sup>-</sup>
H <sub>2</sub> N-H	38	H <sub>2</sub> N <sup>-</sup>
CH <sub>2</sub> =CH <sub>2</sub>	44	CH <sub>2</sub> =C <sup>-</sup> H
CH <sub>3</sub> -H	50	CH <sub>3</sub> <sup>-</sup>

↑ Increasing acidity of the acid

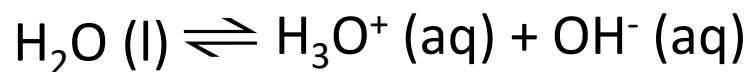
↓ Increasing basicity of the conjugate base

# Αυτοιονισμός του νερού

- Το νερό δρα ως οξύ και ως βάση με τον εαυτό του
- **Σταθερά ισορροπίας:** σταθερά γινομένου ιόντων του νερού ( $K_w$ )
- $K_w = 1.0 \times 10^{-14}$ , 25 °C.



<b>Οξύ</b>	<b>Βάση</b>
Δότης	Δέκτης
πρωτονίων	πρωτονίων

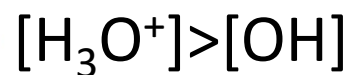


$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+] [\text{OH}^-] = [\text{H}^+] [\text{OH}^-]$$

$$[\text{OH}^-] = [\text{H}^+] = 1.0 \times 10^{-7}$$

# Όξινα, βασικά και ουδέτερα διαλύματα

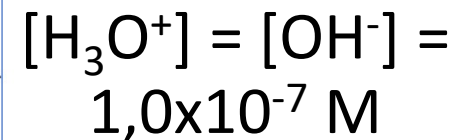
Όξινα  
διαλύματα



Βασικά  
διαλύματα



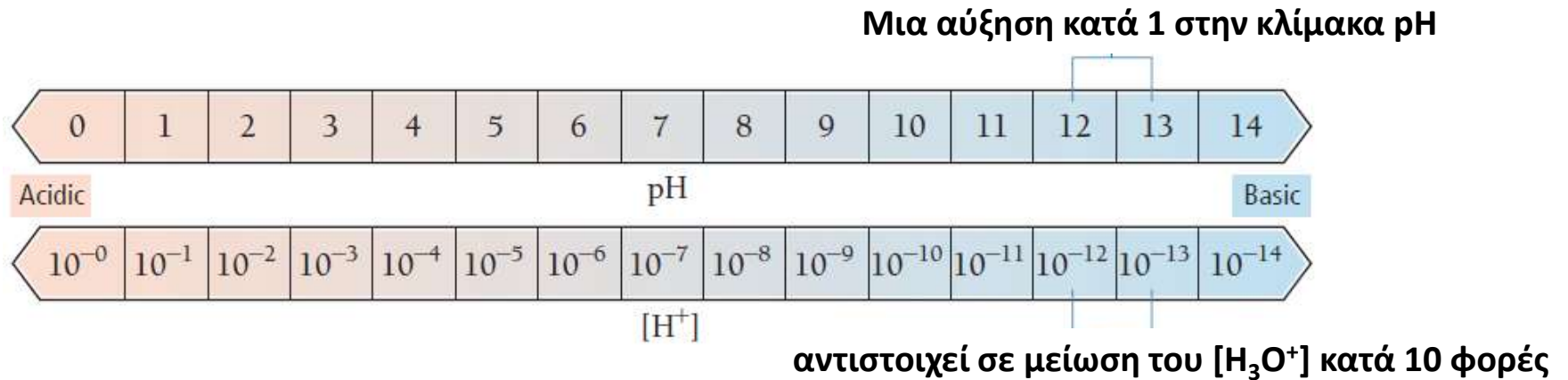
Ουδέτερα  
διαλύματα



# Κλίμακα pH: Οξύτητα και Βασικότητα

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+]$$

- $\text{pH} < 7$ , όξινο διάλυμα
- $\text{pH} > 7$ , βασικό διάλυμα
- $\text{pH} = 7$ , ουδέτερο διάλυμα



# Σημαντικά ψηφία στο pH

- Σημαντικά ψηφία: αριθμός των ψηφίων σε ένα αριθμητικό αποτέλεσμα, που είναι ακριβή.
- Οι αριθμοί στα δεξιά της θέσης της υποδιαστολής είναι σημαντικοί σε ένα λογάριθμο

$$\text{Log } 1,0 \times 10^{-3} = 3,00$$

2 σημαντικά ψηφία

2 σημαντικά ψηφία

$$\text{Log } 1,00 \times 10^{-3} = 3,000$$

3 σημαντικά ψηφία

3 σημαντικά ψηφία



# pH ορισμένων κοινών ουσιών

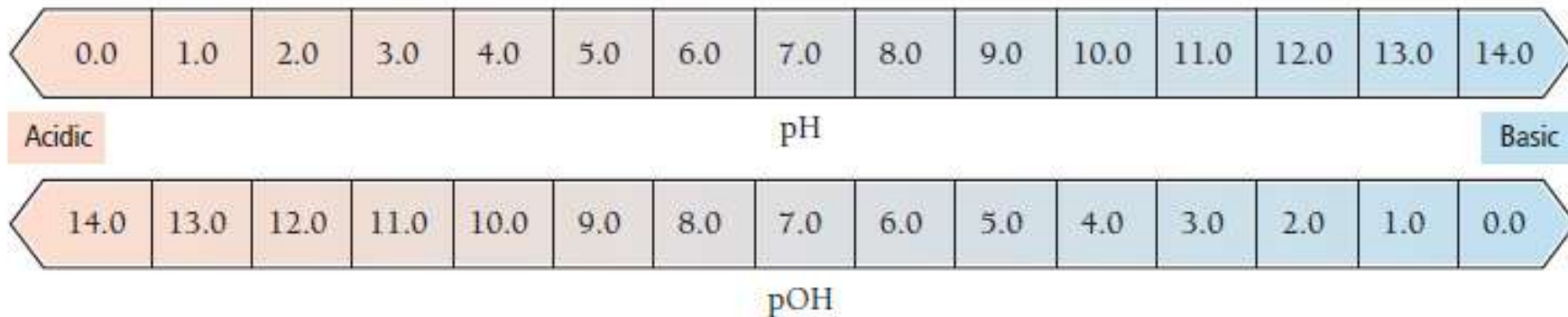
Ουσία	pH
Γαστρικός χυμός (ανθρώπινο στομάχι)	1.0 - 3.0
Λάιμς	1,8 - 2,0
Λεμόνια	2,2 - 2,4
Αναψυκτικά	2.0 - 4.0
Δαμάσκηνα	2,8 - 3,0
Κρασιά	2,8 - 3,8
Μήλα	2,9 - 3,3
Ροδάκινα	3,4 - 3,6
Κεράσια	3,2 - 4,0
Μπύρες	4,0 - 5,0
Νερό βροχής (μη μολυσμένο)	5,6
Ανθρώπινο αίμα	7,3 - 7,4
Ασπράδια αυγών	7,6 - 8,0
Γάλα μαγνησίας	10,5
Οικιακή αμμωνία	10,5 - 11,5
4% διάλυμα NaOH	14

# Κλίμακα pOH

- Η κλίμακα pOH είναι ανάλογη με την κλίμακα pH, αλλά ορίζεται σε σχέση με το  $[\text{OH}^-]$

$$\text{pOH} = -\log[\text{OH}^-]$$

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



# Υπολογισμός του pH ισχυρών και ασθενών οξέων

- Η συγκέντρωση  $\text{H}_3\text{O}^+$  σε διάλυμα ισχυρού οξέος είναι ίση με τη συγκέντρωση του ισχυρού οξέος.

$$0.10 \text{ M HCl} \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 0.10 \text{ M} \Rightarrow \text{pH} = -\log(0.10) = 1.0$$

- Η συγκέντρωση  $\text{H}_3\text{O}^+$  δεν είναι ίση με τη συγκέντρωση του ασθενούς οξέος



	[HA]	[ $\text{H}_3\text{O}^+$ ]	[ $\text{A}^-$ ]
Αρχική	0.10	$\approx 0.00$	0.00
Μεταβολή	-x	+x	+x
Ισορροπία	0.10-x	x	x

$$\begin{aligned} K_a &= \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \\ &= \frac{x^2}{0.10-x} \end{aligned}$$

# Μεταβλητή x



	[A]	[B]
Αρχική	1,0	0.00
Μεταβολή	-x	+2x
Ισορροπία	1,0-x	2x

$$K = \frac{[B]^2}{[A]} = \frac{(2x)^2}{1,0 - x} = 3,3 \times 10^{-5}$$

$$\frac{4x^2}{1,0 - x} = 3,3 \times 10^{-5}$$

$$x = 0,0029$$

- K μικρό, x μικρό
- Έλεγχος αξιοπιστίας προσέγγισης

$$\frac{\text{Υπολογισμένη τιμή } x}{\text{Αριθμός που αφαιρέθηκε το } x} \leq 0,05 \text{ ή } 5\%$$

$$\frac{0.029}{1.0} \times 100 = 0.29\%$$

# Ποσοστό ιονισμού ασθενούς οξέος

$$\text{Ποσοστό ιονισμού (\%)} = \frac{\text{Συγκέντρωση ιονιζόμενου οξέος}}{\text{Αρχική συγκέντρωση οξέος}} \times 100 = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{ισορ.}}}{[\text{HA}]_{\text{αρχ.}}} \times 100$$

- 2.5M HNO<sub>2</sub>



	[HNO <sub>2</sub> ]	[H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> ]	[NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> ]
Αρχική	2.5	≈0.00	0.00
Μεταβολή	-x	+x	+x
Ισορροπία	2.5-x	x	x

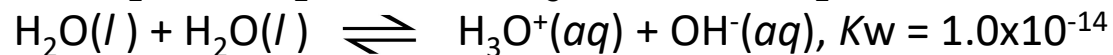
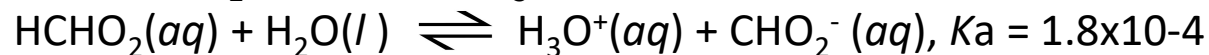
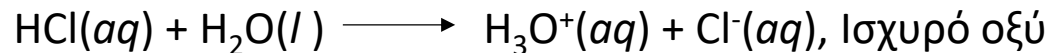
$$\begin{aligned}\text{Ποσοστό ιονισμού (\%)} &= \frac{0.034 \text{ M}}{2.5 \text{ M}} \times 100 \% \\ &= 1.4\%\end{aligned}$$

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{NO}_2^-]}{[\text{HNO}_2]} \Rightarrow \frac{x^2}{2.5-x} = 4.6 \times 10^{-4} \Rightarrow x = 0.034 \text{ M}$$

# Μίξη ενός ασθενούς οξέος με ένα ισχυρό οξύ

➤ Ο σχηματισμός  $\text{H}_3\text{O}^+$  από το ισχυρό οξύ προκαλεί τον ιονισμό του ασθενούς οξέος ακόμη λιγότερο απ' ό,τι θα ιονιζόταν απουσία του ισχυρού οξέος.

➤  $\text{HCl} = 0.10 \text{ M}$ ,  $\text{HCHO}_2 = 0.10 \text{ M}$



$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HCl}] = 0.10 \text{ M}$$

	$[\text{HCHO}_2]$	$[\text{H}_3\text{O}^+]$	$[\text{CHO}_2^-]$
Αρχική	0,10	0.10	0.00
Μεταβολή	-x	+x	+x
Ισορροπία	0.10-x	0.10+x	x

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{CHO}_2^-]}{[\text{HCHO}_2]} \Rightarrow \frac{(0.10+x)x}{(0.10-x)} = \frac{(0.10)x}{0.10} \Rightarrow$$

$$x = 1.8 \times 10^{-4}$$

$$\frac{1.8 \times 10^{-4}}{0.10} \times 100 \% = 0.18\%$$

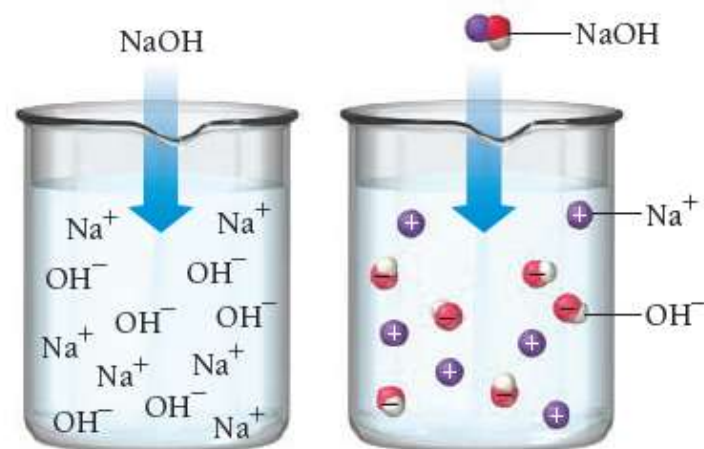
- $\text{HCl}$  συμβάλλει 0,10 M
- Το  $\text{HCHO}_2$  συνεισφέρει 0,00018 M
- $[\text{H}_3\text{O}^+] = 0,10 \text{ M} + 0,00018 \text{ M} = 0,10 \text{ M}$

# Ισχυρές βάσεις

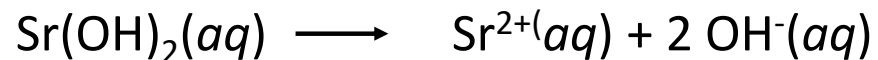
- Βάση που διαλύεται πλήρως σε διάλυμα



1.0 M NaOH  $[\text{OH}^-] = 1.0 \text{ M}$ ,  $[\text{Na}^+] = 1.0 \text{ M}$ .

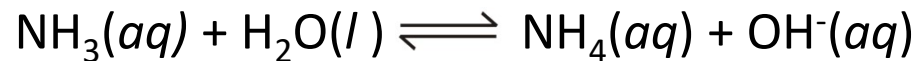


- Οι βάσεις που περιέχουν δύο ιόντα OH<sup>-</sup> διαχωρίζονται σε ένα βήμα

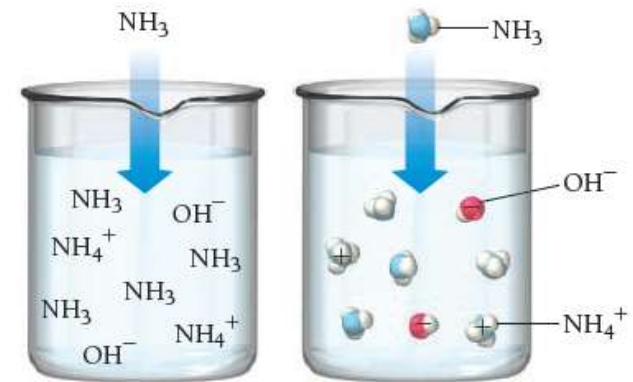


# Ασθενείς βάσεις

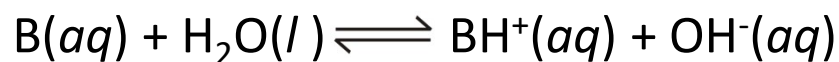
- Παράγουν  $\text{OH}^-$  δεχόμενοι ένα πρωτόνιο από το νερό, ιονίζοντας το νερό για να σχηματίσουν  $\text{OH}^-$



$$1.0 \text{ M NH}_3, [\text{OH}^-] < 1.0 \text{ M}$$



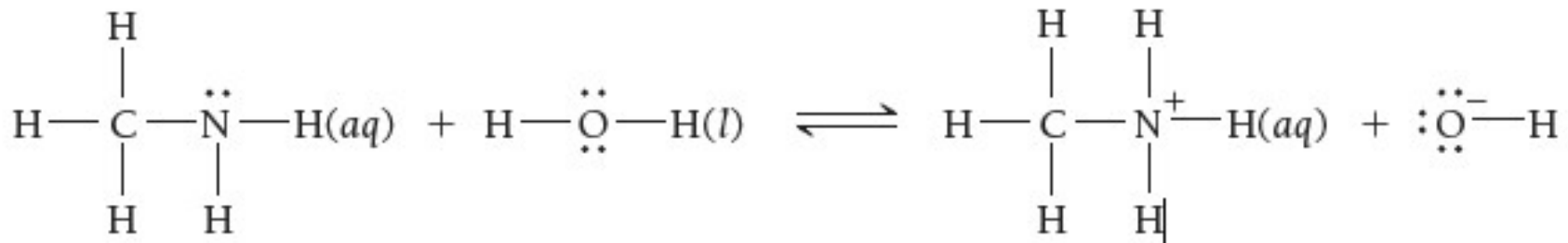
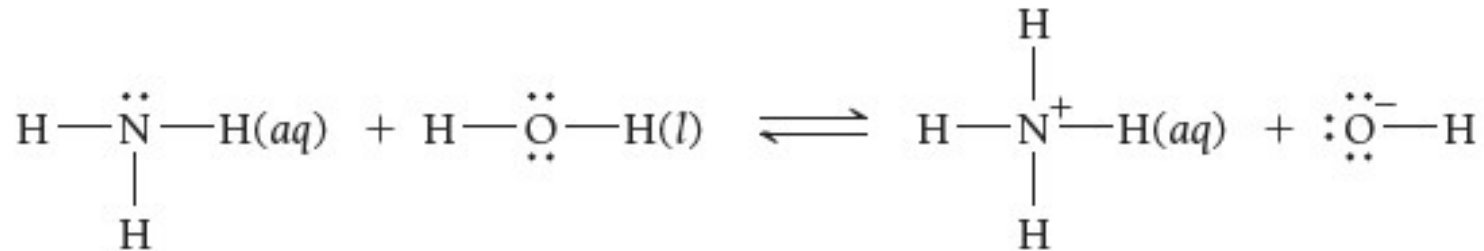
- Η έκταση του ιονισμού μιας ασθενούς βάσης προσδιορίζεται ποσοτικά με τον ιονισμό της σταθεράς βάσης ( $K_b$ ).



$$K_b = \frac{[\text{BH}^+][\text{OH}^-]}{[\text{B}]}$$



# Μονήρη ζεύγη ηλεκτρονίων στις ασθενείς βάσεις

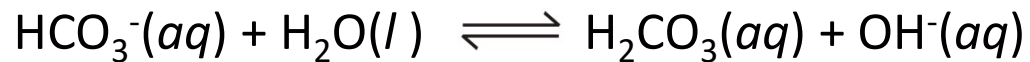


Γιατί το KOH ή NaOH- οι οποίες είναι πλήρως διαλυτές και δρουν ως ισχυρές βάσεις- δεν χρησιμοποιούνται στα αντιόξινα;

- Διάλυμα που περιέχει KOH ή NaOH για να εξουδετερώσει το οξύ του στομάχου θα έκαιγε επίσης το στόμα και το λαιμό.
- Εναιωρήματα από  $Mg(OH)_2$  και  $Al(OH)_3$  που η συγκέντρωση των  $OH^-$  είναι σχετικά μικρή σε σύγκριση με αυτήν που θα ήταν με ένα υδροξείδιο μετάλλων της ομάδας 1A.
- Το στερεό  $Mg(OH)_2$  ή  $Al(OH)_3$  συνεχίζει να διαλύεται όσο το  $OH^-$  εξουδετερώνει το οξύ του στομάχου
- Το εναιώρημα  $Mg(OH)_2$  παρέχει μια σταθερή συγκέντρωση διαλυμένων ιόντων  $OH^-$  για την εξουδετέρωση του στομαχικού οξέος.



# Οξεοβασικές ιδιότητες Ιόντων και Αλάτων

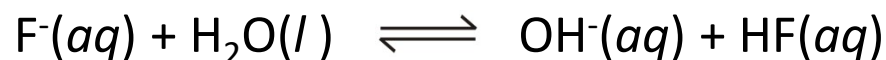


- Το διττανθρακικό ιόν, δεν υπάρχει από μόνο του, αλλά πρέπει να συνδεθεί με ένα αντισταθμιστικό ιόν για να σχηματίσει μια ιοντική ένωση, που ονομάζεται **άλας**.
- Το διττανθρακικό ιόν, δρα ως ασθενής βάση, ιονίζοντας το νερό για να σχηματίσει ένα βασικό διάλυμα.
- Το pH ενός διττανθρακικού νατρίου είναι πάνω από 7

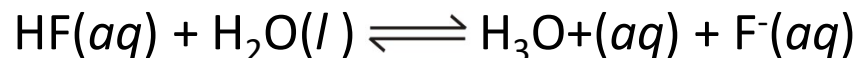
# Ανιόντα ως ασθενείς βάσεις

- Το ανιόν  $A^-$  είναι η συζυγής βάση του οξέος  $HA$
- Δεν δρα κάθε ανιόν ως βάση - εξαρτάται από την ισχύ του αντίστοιχου οξέος.
  1. Ένα ανιόν που είναι η συζυγής βάση ενός ασθενούς οξέος είναι το ίδιο μια ασθενής βάση.
  2. Ένα ανιόν που είναι η συζυγής βάση ενός ισχυρού οξέος είναι ουδέτερο ως προς το pH (σχηματίζει διαλύματα που δεν είναι ούτε όξινα ούτε βασικά).

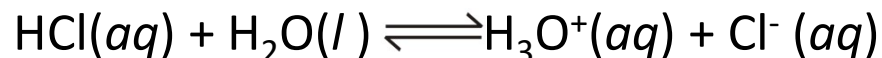
**Ασθενής βάση**



**Ισορροπία προς τα αριστερά**



**Ισορροπία προς τα δεξιά**

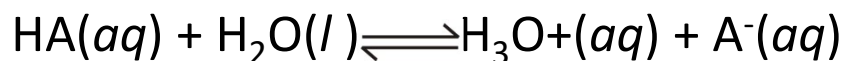


# Ισχύς συζυγών οξεοβασικών ζευγών

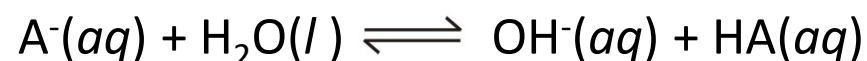
	Acid	Base		
Acid Strength ↑	<b>Strong</b>	HCl	Cl <sup>-</sup>	<b>Neutral</b>
		H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	
		HNO <sub>3</sub>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	
		H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	H <sub>2</sub> O	
	<b>Weak</b>	HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	<b>Weak</b>
		H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	HSO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	
		H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	
		HF	F <sup>-</sup>	
		HC <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> <sup>-</sup>	
		H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	
		H <sub>2</sub> S	HS <sup>-</sup>	
		HSO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	
		H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	
		HCN	CN <sup>-</sup>	
		NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	NH <sub>3</sub>	
		HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	
	HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>		
<b>Negligible</b>	H <sub>2</sub> O	OH <sup>-</sup>	<b>Strong</b>	
	HS <sup>-</sup>	S <sup>2-</sup>		
	OH <sup>-</sup>	O <sup>2-</sup>		
			Base Strength ↓	

# Προσδιορισμός pH ενός διαλύματος που περιέχει ένα ανιόν που δρα ως ασθενής βάση

- Υπολογισμός  $K_b$  για το ανιόν που δρα ως βάση
- $K_a$  του αντίστοιχου οξέος



$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$



$$K_b = \frac{[\text{OH}^-][\text{HA}]}{[\text{A}^-]}$$

$$\frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \times \frac{[\text{OH}^-][\text{HA}]}{[\text{A}^-]}$$

$$K_a \times K_b = K_w$$

$$K_b = \frac{K_w}{K_a} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{1.8 \times 10^{-5}} = 5.6 \times 10^{-10}$$

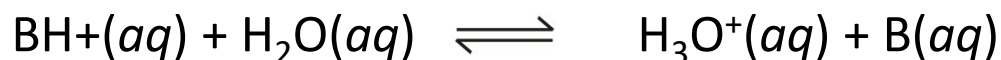
# Κατιόντα ως ασθενή οξέα

➤ Τα κατιόντα μπορούν να δρουν ως ασθενή οξέα

1. Κατιόντα που είναι τα αντισταθμιστικά ιόντα ισχυρών βάσεων

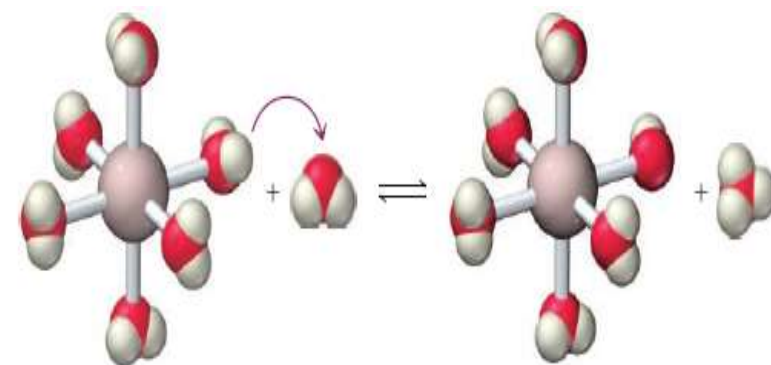
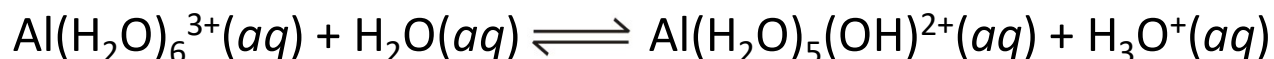
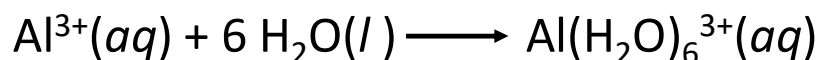
τα κατιόντα που είναι τα αντισταθμιστικά ιόντα των ισχυρών βάσεων είναι τα ίδια ουδέτερο pH π.χ  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  και  $\text{Ca}^{2+}$  είναι τα αντισταθμιστικά ιόντα των ισχυρών βάσεων  $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$  και  $\text{Ca}(\text{OH})_2$

2. κατιόντα που είναι τα συζυγή οξέα ασθενών βάσεων



ένα κατιόν που είναι το συζυγές οξύ μιας ασθενούς βάσης είναι ένα ασθενές οξύ.

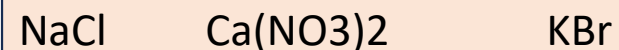
3. κατιόντα που είναι μικρά, ισχυρά φορτισμένα μέταλλα.



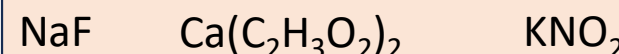
Τα μικρά, υψηλά φορτισμένα μεταλλικά κατιόντα, όπως τα  $\text{Al}^{3+}$  και  $\text{Fe}^{3+}$ , σχηματίζουν ασθενώς όξινα διαλύματα.

# Όξινα, βασικά ή ουδέτερα διαλύματα αλάτων

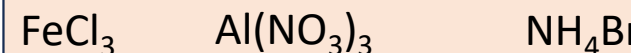
1. Άλατα στα οποία ούτε το κατιόν ούτε το ανιόν δρα ως οξύ ή βάση σχηματίζουν διαλύματα με ουδέτερο pH



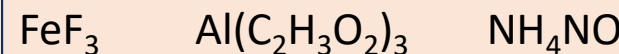
2. Άλατα στα οποία το κατιόν δεν δρα ως οξύ και το ανιόν δρα ως βάση σχηματίζουν βασικά διαλύματα



3. Άλατα στα οποία το κατιόν δρα ως οξύ και το ανιόν δεν δρα ως βάση σχηματίζουν όξινα διαλύματα



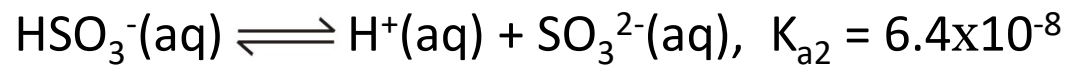
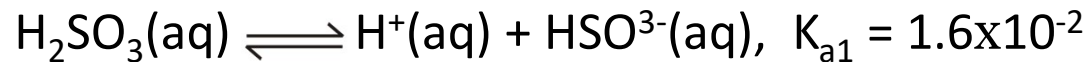
4. Άλατα στα οποία το κατιόν δρα ως οξύ και το ανιόν ως βάση σχηματίζουν διαλύματα στα οποία το pH εξαρτάται από τη σχετική ισχύ του οξέος και της βάσης.





# Πολυπρωτικά οξέα

- Περιέχουν δύο ή περισσότερα ιοντιζόμενα πρωτόνια
- Τυπικά, ένα πολυπρωτικό οξύ ιονίζεται σε διαδοχικά στάδια, το καθένα με το δικό του  $K_a$ .



$$K_{a1} > K_{a2}$$

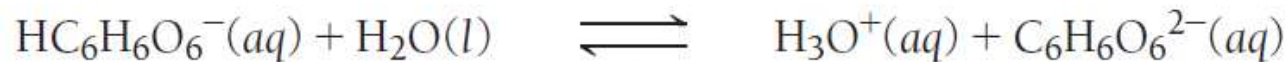
# Κοινά πολυπρωτικά οξέα και σταθερές ιονισμού

Name (Formula)	Structure	Space-Filling Model	$K_{a1}$	$K_{a2}$	$K_{a3}$
Sulfuric Acid ( $H_2SO_4$ )			Strong	$1.2 \times 10^{-2}$	
Oxalic Acid ( $H_2C_2O_4$ )			$6.0 \times 10^{-2}$	$6.1 \times 10^{-5}$	
Sulfurous Acid ( $H_2SO_3$ )			$1.6 \times 10^{-2}$	$6.4 \times 10^{-8}$	
Phosphoric Acid ( $H_3PO_4$ )			$7.5 \times 10^{-3}$	$6.2 \times 10^{-8}$	$4.2 \times 10^{-13}$
Citric Acid ( $H_3C_6H_5O_7$ )			$7.4 \times 10^{-4}$	$1.7 \times 10^{-5}$	$4.0 \times 10^{-7}$
Ascorbic Acid ( $H_2C_6H_6O_6$ )			$8.0 \times 10^{-5}$	$1.6 \times 10^{-12}$	
Carbonic Acid ( $H_2CO_3$ )			$4.3 \times 10^{-7}$	$5.6 \times 10^{-11}$	

# Διάσπαση ενός πολυπρωτικού οξέος



$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 2.8 \times 10^{-3} \text{ M}$$



$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 1.6 \times 10^{-12} \text{ M}$$

$$\text{Total } [\text{H}_3\text{O}^+] = 2.8 \times 10^{-3} \text{ M} + 1.6 \times 10^{-12} \text{ M}$$

$$= 2.8 \times 10^{-3} \text{ M}$$



0.100 M  $\text{H}_2\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6$

## Διαδικά οξέα: Πολικότητα δεσμού

- Οι παράγοντες που επηρεάζουν την ευκολία με την οποία θα δοθεί αυτό το υδρογόνο (όξινο) είναι η πολικότητα του δεσμού και η ισχύς του δεσμού.
- Ο δεσμός H-Y πρέπει να είναι πολωμένος με το άτομο του υδρογόνου να είναι ο θετικός πόλος για να είναι το HY όξινο.
- Το άτομο υδρογόνου πρέπει να απολεσθεί ως θετικά φορτισμένο ιόν (H<sup>+</sup>).
- Ένα θετικό μερικό φορτίο στο άτομο του υδρογόνου διευκολύνει την απώλεια.



Μη όξινο



Μη όξινο



Όξινο


## Διαδικά οξέα: Ισχύς δεσμού

- Όσο ισχυρότερος είναι ο δεσμός, τόσο πιο ασθενές είναι το οξύ— όσο πιο ισχυρά συγκρατείται το άτομο υδρογόνου, τόσο λιγότερο πιθανό είναι να αποσπαστεί.

Οξύ	Ενέργεια δεσμού (kJ , mol)	Τύπος οξέος
H-F	565	Ασθενές
H-Cl	431	Ισχυρό
H-Br	364	Ισχυρό


# Πολικότητα και Ισχύς δεσμού

Αύξηση της ηλεκτραρνητικότητας  
Αύξηση της οξύτητας



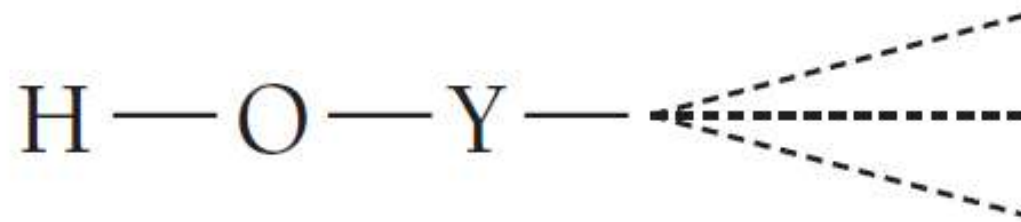
	6A	7A
	H <sub>2</sub> O	HF
	H <sub>2</sub> S	HCl
	H <sub>2</sub> Se	HBr
	H <sub>2</sub> Te	HI

Μείωση της ισχύς δεσμού  
Αύξηση της οξύτητας



# Οξυοξέα

- Τα οξυοξέα περιέχουν ένα άτομο υδρογόνου συνδεδεμένο με ένα άτομο οξυγόνου.
- Το άτομο του οξυγόνου βρίσκεται συνδεδεμένο με ένα άλλο άτομο
- Οι παράγοντες που επηρεάζουν την ευκολία με την οποία θα δοθεί αυτό το υδρογόνο (και επομένως είναι όξινο) είναι η ηλεκτραρνητικότητα του στοιχείου Y και ο αριθμός των ατόμων οξυγόνου που συνδέονται με το στοιχείο Y.



## Η ηλεκτραρνητικότητα του Y

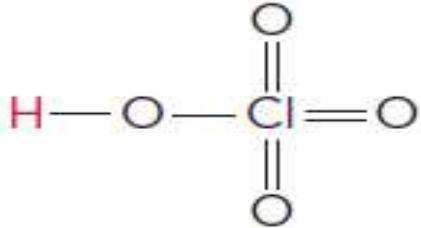
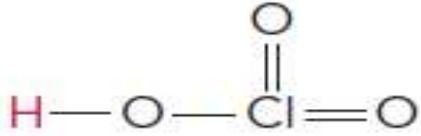

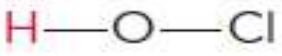
Όσο πιο ηλεκτραρνητικό είναι το στοιχείο Y, τόσο περισσότερο εξασθενεί και πολώνει το H-O δεσμό και τόσο πιο όξινο είναι το οξυξύ.

Οξύ	Ηλεκτραρνητικότητα	$K_a$
H—O—I	2.5	$2.3 \times 10^{-11}$
H—O—Br	2.8	$2.0 \times 10^{-9}$
H—O—Cl	3.0	$2.9 \times 10^{-8}$

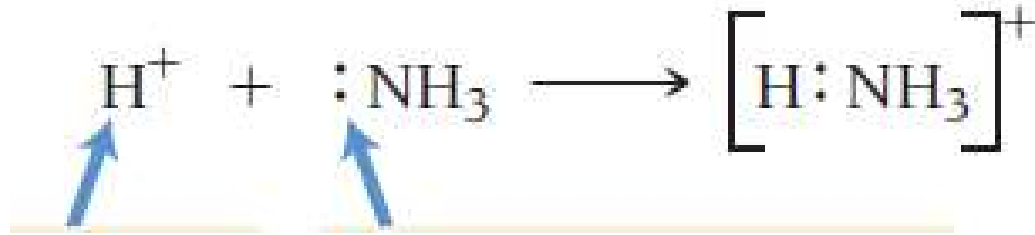


# Ο αριθμός των ατόμων οξυγόνου που συνδέονται με το Υ

Όσο μεγαλύτερος είναι ο αριθμός των ατόμων οξυγόνου που συνδέονται με το Υ, τόσο ισχυρότερο είναι το οξύ.

Acid	Structure	$K_a$
$\text{HClO}_4$		Strong
$\text{HClO}_3$		1
$\text{HClO}_2$		$1.1 \times 10^{-2}$
$\text{HClO}$		$2.9 \times 10^{-8}$

# Οξέα και βάσεις κατά Lewis



Μοντέλο Brønsted-Lowry  
εστιάζει στο πρωτόνιο

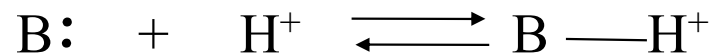
Το μοντέλο Lewis  
εστιάζει στο ζεύγος  
ηλεκτρονίων

Οξύ = δέκτης ζεύγους e (ηλεκτρονιόφιλο)

Βάση = δότης ζεύγους e (πυρηνόφιλο ή νουκλεόφιλο)

# Η εισφορά του Ηλεκτρονικού Ζεύγους

Τα πρωτόνια δρούν ως οξέα κατά Lewis δεδομένου ότι δέχονται ένα ζεύγος ηλεκτρονίων σε όλες τις αντιδράσεις:

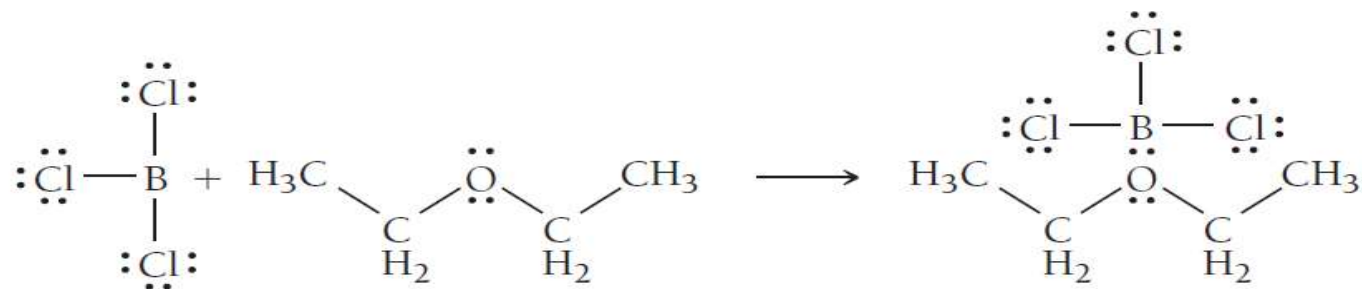
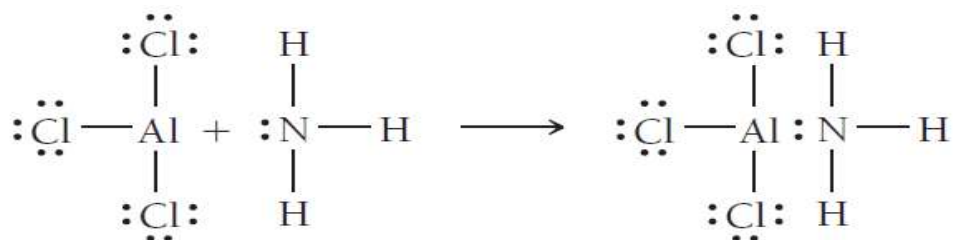
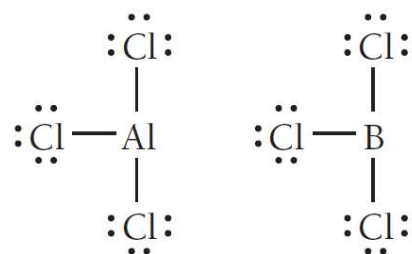


Το προϊόν οποιασδήποτε αντίδρασης οξέος-βάσεως κατά Lewis ονομάζεται προϊόν προσθήκης (adduct), και περιέχει έναν νέον ομοιοπολικό δεσμό

- Ένα βασικό χαρακτηριστικό μιας βάσης κατά Lewis είναι εισφορά ενός μονήρους ζεύγους e.
- Ένα βασικό χαρακτηριστικό ενός οξέος κατά Lewis είναι ένα κενό τροχιακό που δέχεται το μονήρες ζεύγος e

# Μόρια που δρουν ως οξέα Lewis

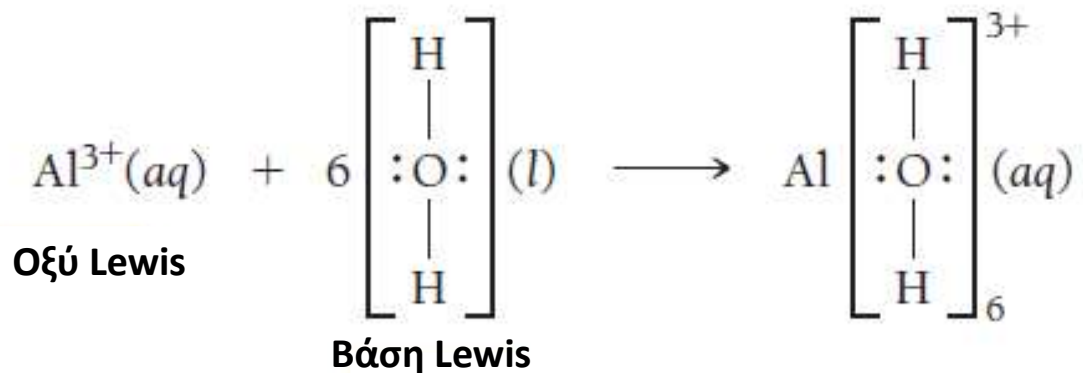
**Lewis οξέα:** μόρια με μη συμπληρωμένες οκτάδες έχουν κενά τροχιακά





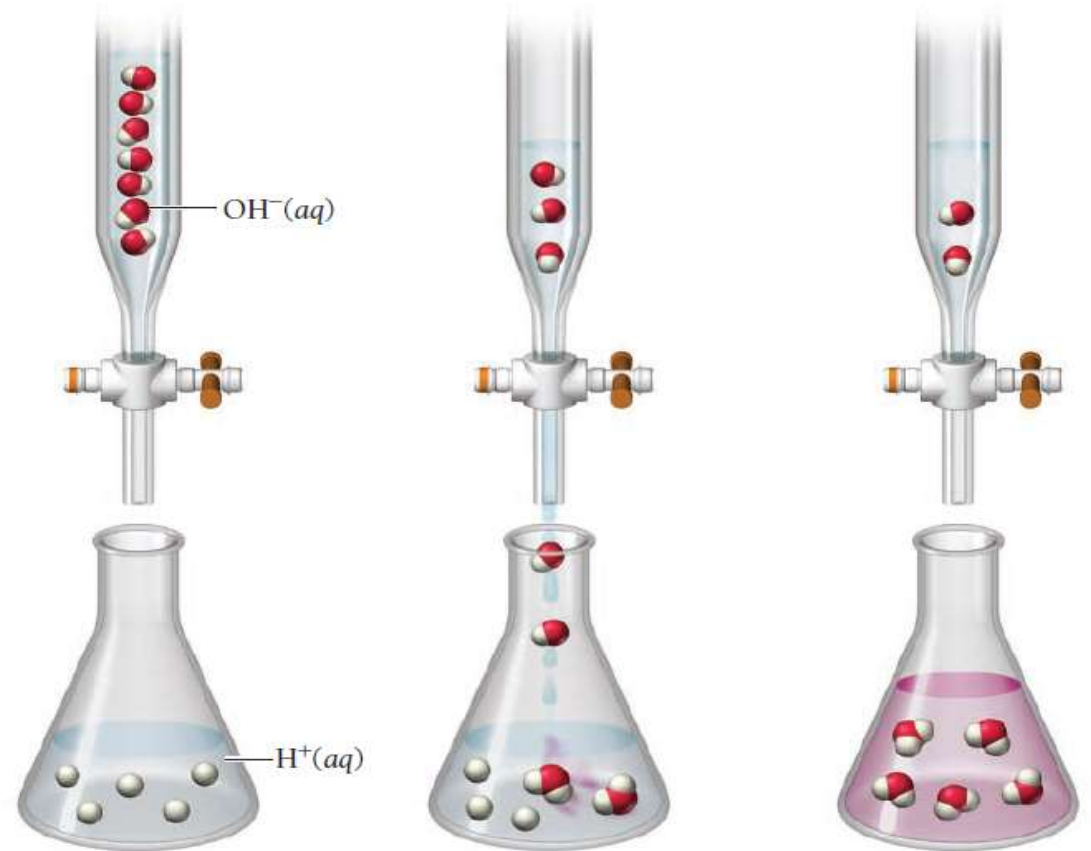
# Κατιόντα που δρουν ως οξέα Lewis

- Ορισμένα κατιόντα, επειδή είναι θετικά φορτισμένα και έχουν χάσει κάποια ηλεκτρόνια, έχουν κενά τροχιακά που τους επιτρέπουν να δρουν επίσης ως οξέα Lewis.

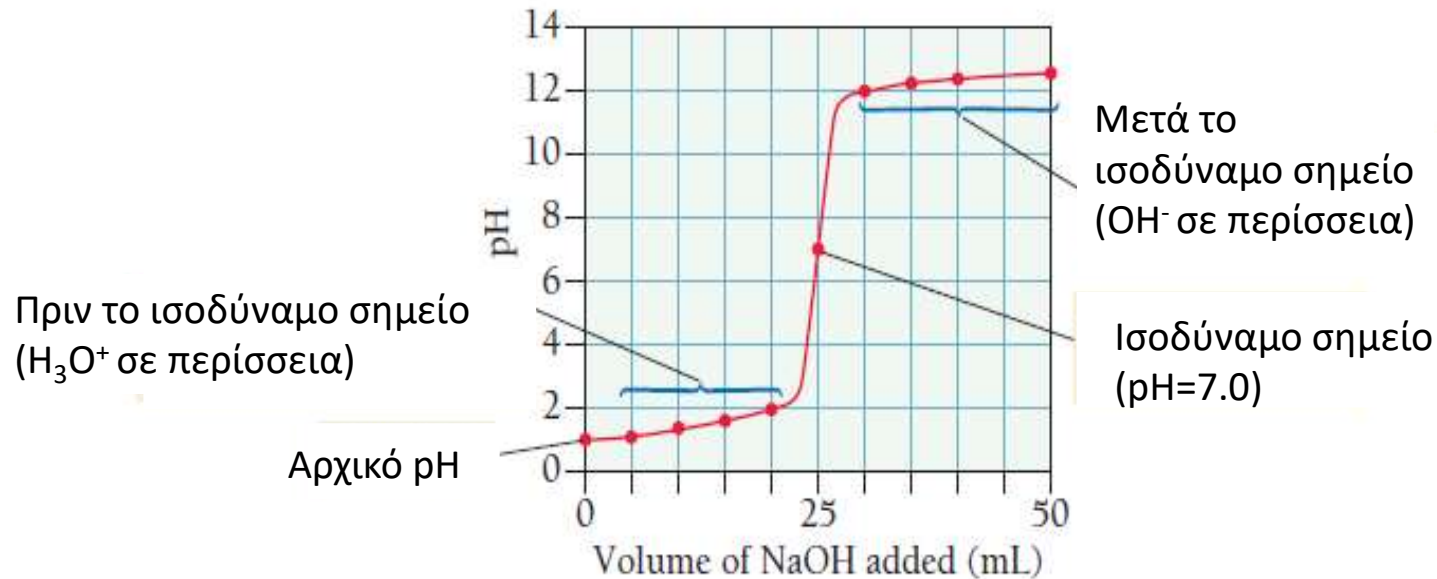


# Οξεοβασική ογκομέτρηση

- Σε μια τιτλοδότηση, μια ουσία σε ένα διάλυμα γνωστής συγκέντρωσης αντιδρά με μια άλλη ουσία σε διάλυμα άγνωστης συγκέντρωσης.
- Κατά την τιτλοδότηση HCl, προσθέτουμε αργά ένα διάλυμα γνωστής συγκέντρωσης OH<sup>-</sup>.
- Στο ισοδύναμο σημείο - ο αριθμός των μορίων των OH<sup>-</sup> που προστίθενται ισούται με τον αριθμό των μορίων των H<sup>+</sup> - η τιτλοδότηση έχει ολοκληρωθεί.
- Το ισοδύναμο σημείο συνήθως παρακολουθείται με έναν δείκτη, μια χρωστική της οποίας το χρώμα εξαρτάται από την οξύτητα ή τη βασικότητα του διαλύματος.



# Καμπύλη pH κατά την τιτλοδότηση ενός ισχυρού οξέος με μια ισχυρή βάση

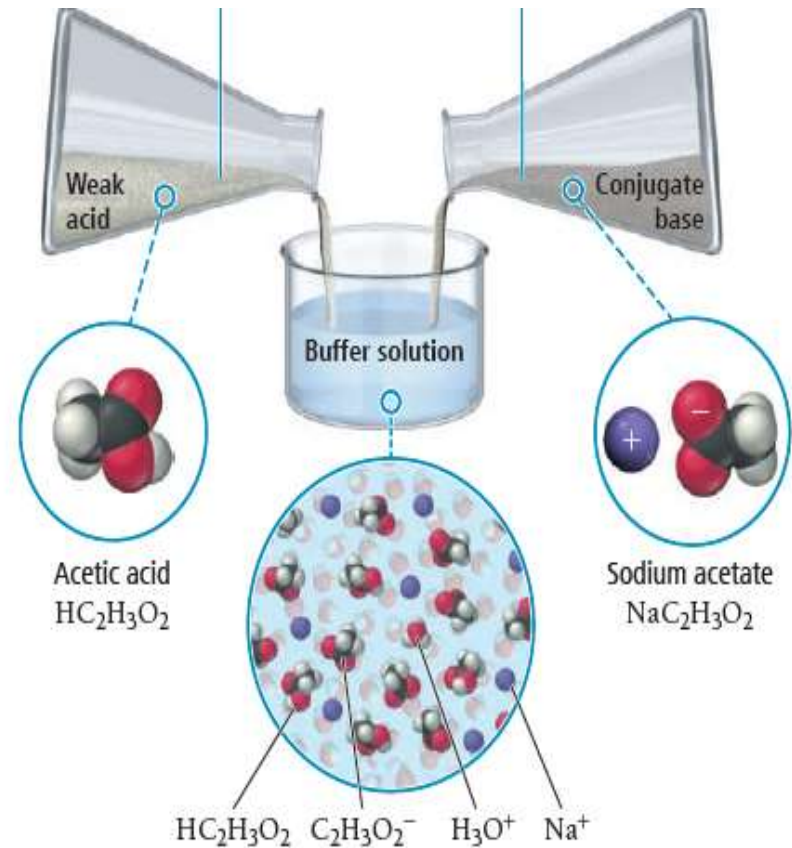


- Το αρχικό pH είναι απλώς το pH του διαλύματος ισχυρού οξέος που ογκομετρείται.
- Πριν από το ισοδύναμο σημείο, το  $H_3O^+$  βρίσκεται σε περίσσεια.
- Στο ισοδύναμο σημείο, κανένα αντιδρών δεν βρίσκεται σε περίσσεια και το pH = 7,00.
- Πέρα από το ισοδύναμο σημείο, υπάρχει περίσσεια  $OH^-$ .



# Ρυθμιστικά Διαλύματα

- Τα ρυθμιστικά διαλύματα αντιστέκονται στην αλλαγή του pH.
- Ένα ρυθμιστικό διάλυμα περιέχει σημαντικές ποσότητες είτε
  - (1) ενός ασθενούς οξέος και της συζυγούς του βάσης, είτε
  - (2) μιας ασθενούς βάσης και του συζυγούς της οξέος.
- Το ασθενές οξύ εξουδετερώνει την προστιθέμενη βάση.
- Η συζυγής βάση εξουδετερώνει το προστιθέμενο οξύ.



# Επίδραση κοινού ιόντος

- Υπολογισμός pH ενός διαλύματος που περιέχει ένα ασθενές οξύ και τη συζυγή του βάση π.χ  $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ ,  $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$



- Η παρουσία  $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$  μετατοπίζει την ισορροπία προς τα αριστερά
- Το διάλυμα περιέχει δύο ουσίες ( $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$  και  $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ ) που μοιράζονται ένα κοινό ιόν ( $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$ ).



0.100 M  
 $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$



0.100 M  
 $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$



0.100 M  $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$   
0.100 M  $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$

# Η εξίσωση Henderson Hasselbalch

- Υπολογίζει το pH ενός ρυθμιστικού διαλύματος από τις αρχικές συγκεντρώσεις των συστατικών του ρυθμιστικού διαλύματος



$$K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]}$$

$$[H_3O^+] = K_a \frac{[HA]}{[A^-]}$$

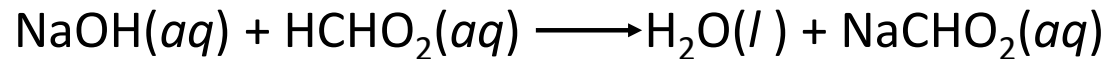
$$-\log[H_3O^+] = -\log K_a - \log \frac{[HA]}{[A^-]}$$

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

$$pH = pK_a + \log \frac{[ΒΑΣΗ]}{[ΟΞΥ]}$$

# Η τιτλοδότηση ενός ασθενούς οξέος με μια ισχυρή βάση

π.χ τιτλοδότηση 25,0 mL 0,100 M HCHO<sub>2</sub> με 0,100 M NaOH



$$\text{Αρχικά mol HCHO}_2 = 0.0250 \text{ L} \times \frac{0.100 \text{ mol}}{1\text{L}} = 0.00250 \text{ mol HCHO}_2$$

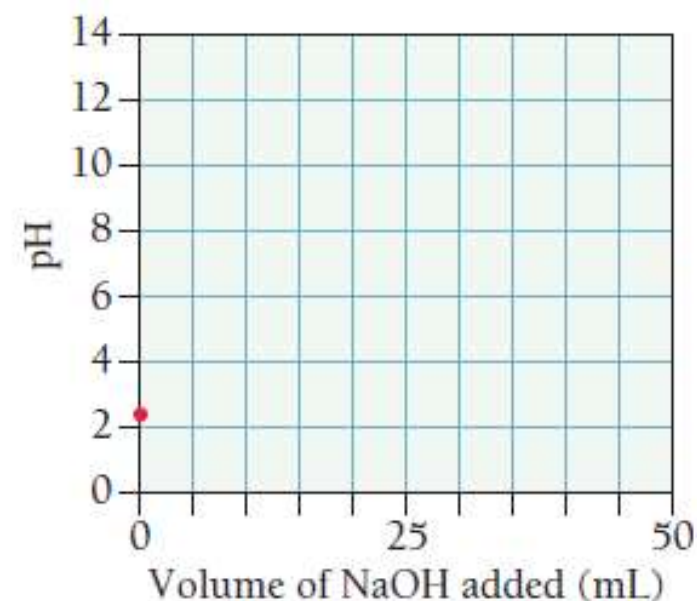
$$\text{Όγκος διαλύματος NaOH} = 0.00250 \text{ mol} \times \frac{1\text{L}}{0.100 \text{ mol}} = 0.0250 \text{ L}$$

# Υπολογισμός pH πριν την προσθήκη οποιασδήποτε βάσης

	HCHO <sub>2</sub>	[H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> ]	[CHO <sub>2</sub> <sup>-</sup> ]
Αρχική	0.100	≈0.00	0.00
Μεταβολή	-x	+x	+x
Ισορροπία	0.100-x	x	x

$$K_a = \frac{[H_3O^+][CHO_2^-]}{[HCHO_2]} = \frac{x^2}{0.100-x} = 1.8 \times 10^{-4}$$
$$x = 4.24 \times 10^{-3}$$

$$[H_3O^+] = 4.24 \times 10^{-3} \text{ M.}$$
$$pH = -\log(4.24 \times 10^{-3})$$
$$= 2.37$$

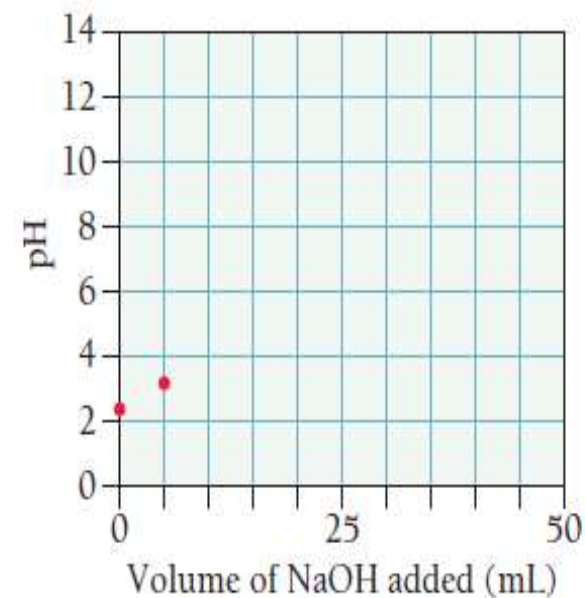


## A. pH μετά την προσθήκη 5,00 mL NaOH

- το διάλυμα περιέχει σημαντικές ποσότητες τόσο του οξέος (HCHO<sub>2</sub>) όσο και της συζυγούς βάσης του (CHO<sub>2</sub><sup>-</sup>) - το διάλυμα είναι πλέον ρυθμιστικό διάλυμα

	OH <sup>-</sup>	HCHO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	CHO <sub>2</sub> <sup>-</sup>
Πριν την προσθήκη	≈0.00	0.00250 mol	-	0.0 mol
Προσθήκη	0.000500 mol	-	-	
Μετά την προσθήκη	≈0.00	0.00200 mol	-	0.000500 mol

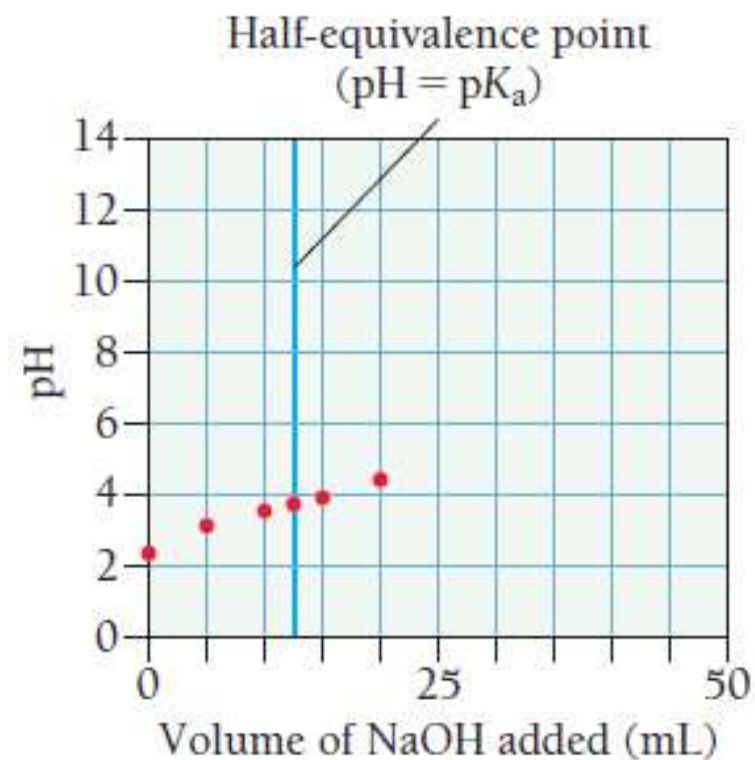
$$\begin{aligned} \text{pH} &= \text{pK}_a + \log \frac{[\text{base}]}{[\text{acid}]} \\ &= 3.74 + \log \frac{0.000500}{0.00200} \\ &= 3.74 - 0.60 \\ &= 3.14 \end{aligned}$$



## B. pH μετά την προσθήκη 10.0, 12.5, 15.0 και 20.0 mL NaOH

➤ Προστιθέμενος όγκος 12,5 mL NaOH αντιστοιχεί στο μισό από το ισοδύναμο σημείο

Όγκος (mL)	mol HCHO <sub>2</sub>	mol CHO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	pH
10.0	0.00150	0.00100	3.56
12.5	0.00125	0.00125	3.74
15.0	0.00100	0.00150	3.92
20.0	0.00050	0.00200	4.34



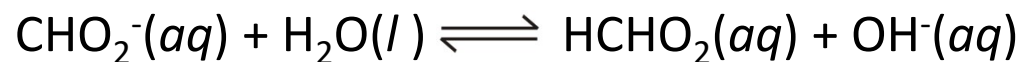
### Γ. pH μετά την προσθήκη 25.0 mL NaOH

- Το διάλυμα δεν είναι πλέον ρυθμιστικό διάλυμα (δεν περιέχει πλέον σημαντικές ποσότητες ενός ασθενούς οξέος και της συζυγούς βάσης του)
- Αντίθετα, το διάλυμα περιέχει ένα ιόν ( $\text{CHO}_2^-$ ) που δρα ως ασθενή βάση

	$\text{OH}^-$	$\text{HCHO}_2$	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{CHO}_2^-$
Πριν την προσθήκη	$\approx 0.00$	0.00250 mol	-	0.0 mol
Προσθήκη	0.00250 mol	-	-	
Μετά την προσθήκη	$\approx 0.00$	0.00 mol	-	0.00250 mol

$$[\text{CHO}_2^-] = \frac{0.00250 \text{ mol}}{0.0250\text{L} + 0.0250\text{L}} = 0.0500\text{M}$$





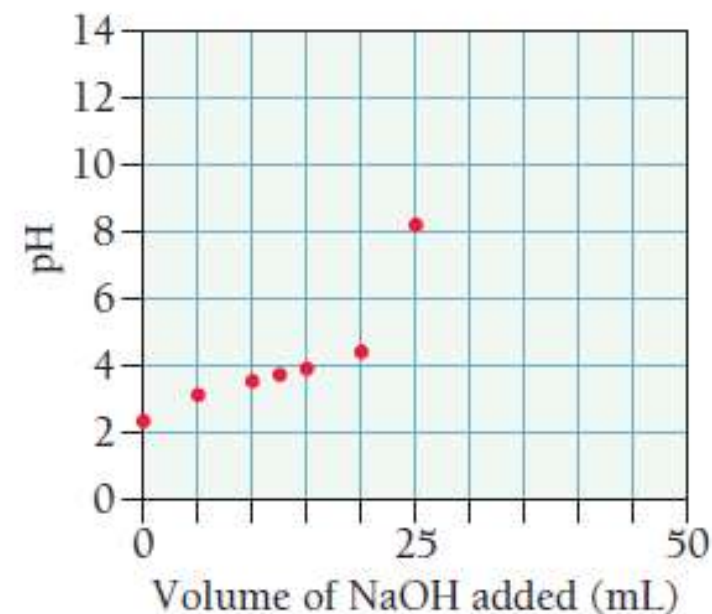
	$[\text{CHO}_2^-]$	$[\text{HCHO}_2]$	$[\text{OH}^-]$
Αρχική	0.0500	0.00	$\approx 0.00$
Μεταβολή	-x	+x	+x
Ισορροπία	$0.0500-x$	x	x

$$K_b = \frac{[\text{OH}^-][\text{HCHO}_2^-]}{[\text{CHO}_2^-]} = \frac{x^2}{0.0500-x} = 5.6 \times 10^{-11}$$

$$x = 1.7 \times 10^{-6}$$

$$K_b = \frac{K_w}{K_a}$$

$$\frac{1.0 \times 10^{-14}}{1.8 \times 10^{-4}} = 5.6 \times 10^{-11}$$



$$[\text{OH}^-] = 1.7 \times 10^{-6} \text{ M}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = K_w = 1.0 \times 10^{-14}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+](1.7 \times 10^{-6}) = 1.0 \times 10^{-14}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 5.9 \times 10^{-9} \text{ M}$$

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+]$$

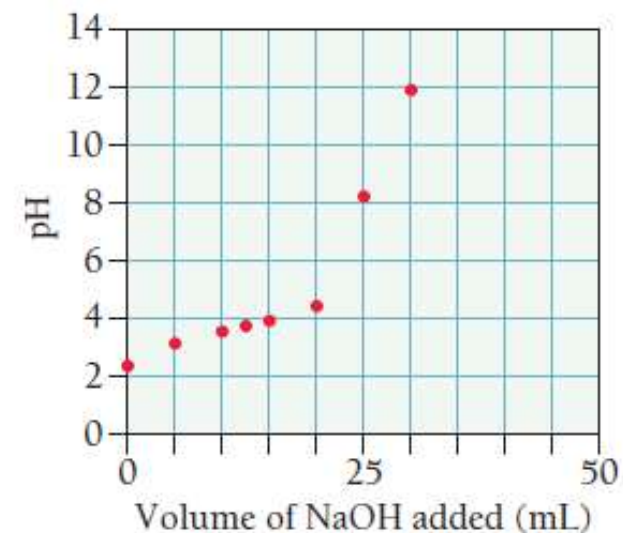
$$= -\log(5.9 \times 10^{-9})$$

$$= 8.23$$

### Δ. pH μετά την προσθήκη 30.0 mL NaOH

- Το διάλυμα είναι τώρα ένα μίγμα μιας ισχυρής βάσης (NaOH) και μιας ασθενούς βάσης ( $\text{CHO}_2^-$ ).
- Η ισχυρή βάση υπερκαλύπτει πλήρως την ασθενή βάση

	$\text{OH}^-$	$\text{HCHO}_2$	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{CHO}_2^-$
Πριν την προσθήκη	$\approx 0.00$	0.00250 mol	-	0.0 mol
Προσθήκη	0.00300 mol	-	-	
Μετά την προσθήκη	0.00050 mol	$\approx 0.00$ mol	-	0.00250 mol



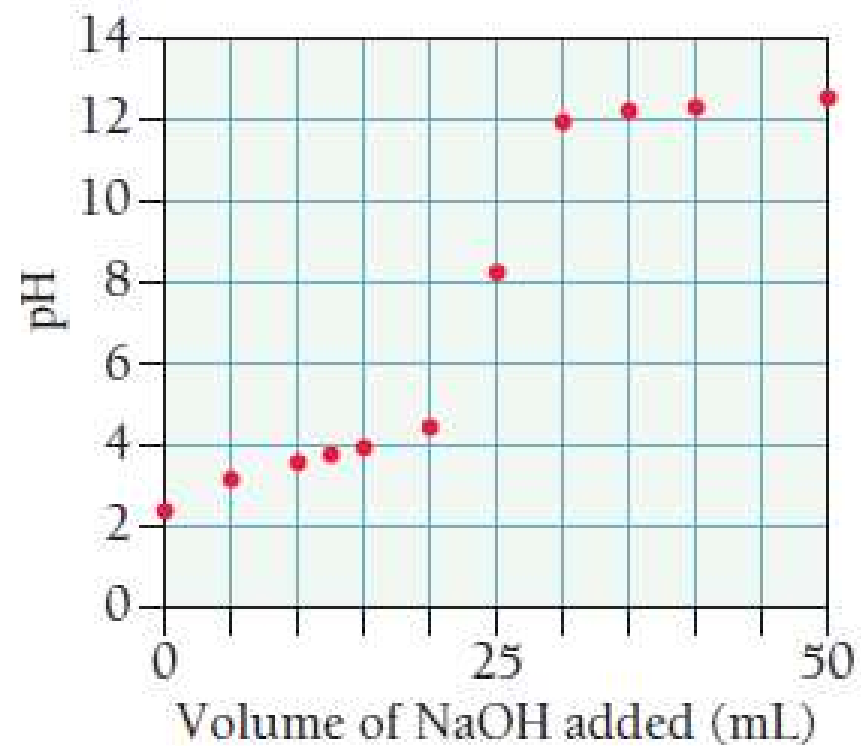
$$[\text{OH}^-] = \frac{0.00050 \text{ mol}}{0.0250\text{L} + 0.0300\text{L}} = 0.0091\text{M}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14} \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{10^{-14}}{[\text{OH}^-]} = 1.10 \times 10^{-12}\text{M}$$

$$\text{pH} = -\log(1.10 \times 10^{-12}) = 11.96$$

Ε. pH μετά την προσθήκη 35.0, 40.0 και 50.0 mL NaOH

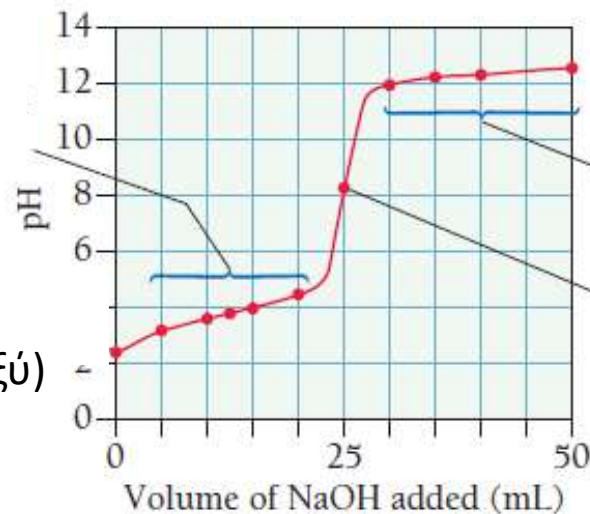
Όγκος (mL)	pH
35	12.22
40	12.36
50	12.52



# Συνολική καμπύλη pH

Πριν από το σημείο  
ισοδυναμίας  
(εύρος ρυθμιστικού  
διαστήματος)

Αρχικό pH  
(ασθενές οξύ)



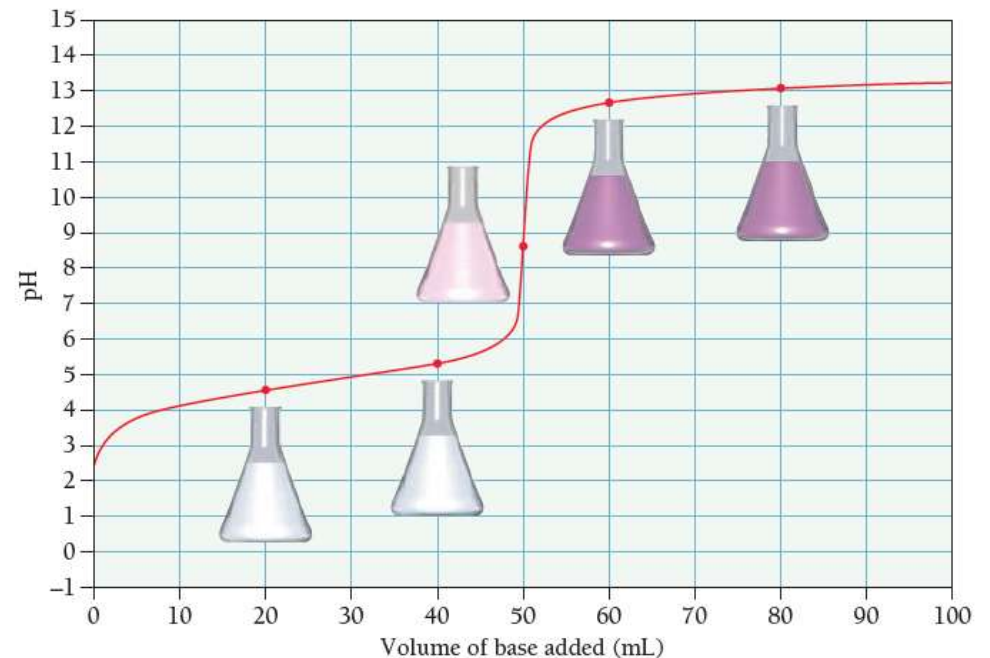
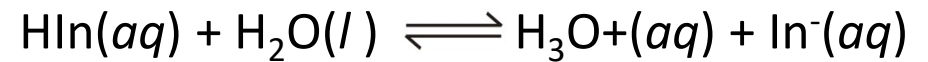
Μετά το ισοδύναμο σημείο  
(OH<sup>-</sup> σε περίσσεια)

Ισοδύναμο σημείο  
(ασθενής συζυγής βάση)

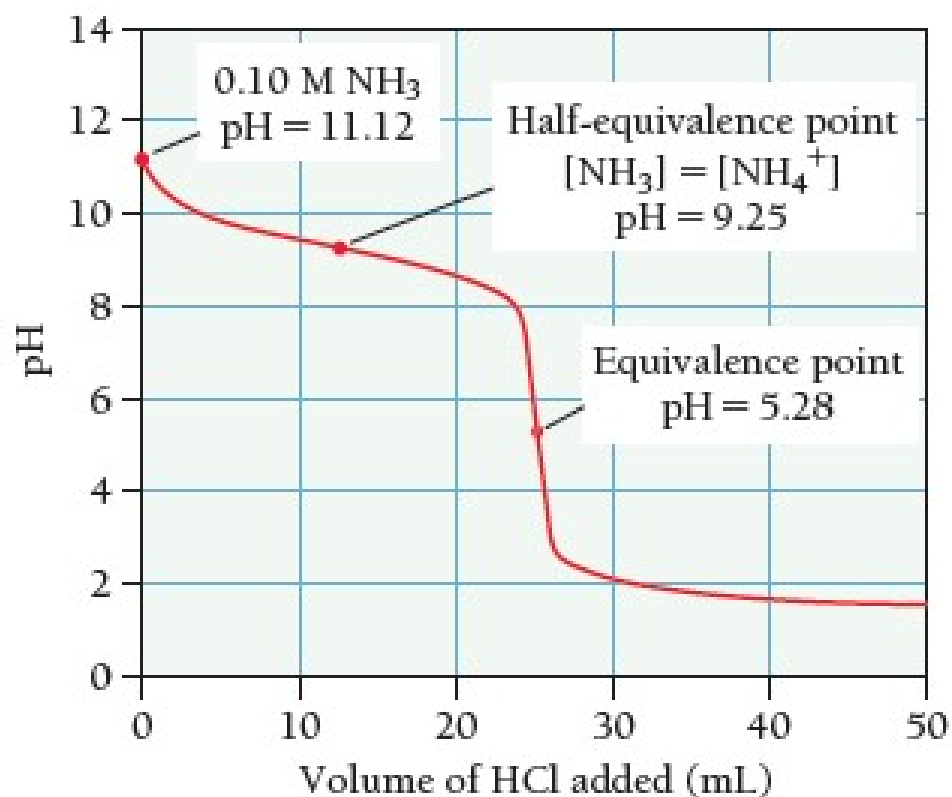
- Το αρχικό pH είναι αυτό του διαλύματος ασθενούς οξέος που πρόκειται να τιτλοδοτηθεί.
- Μεταξύ του αρχικού pH και του ισοδύναμου σημείου, το διάλυμα μετατρέπεται σε ρυθμιστικό διάλυμα.
- Στα μισά της απόστασης από το ισοδύναμο σημείο, τα συστατικά του ρυθμιστικού διαλύματος είναι ακριβώς ίσα και  $\text{pH} = \text{pK}_a$
- Στο ισοδύναμο σημείο, το οξύ έχει μετατραπεί όλο στη συζυγή βάση του.
- Πέρα από το ισοδύναμο σημείο, το OH<sup>-</sup> βρίσκεται σε περίσσεια.

# Δείκτες: Χρώματα εξαρτώμενα από το pH

- Παρακολούθηση του pH μιας τιτλοδότησης
- Το σημείο όπου ο δείκτης αλλάζει χρώμα-ονομάζεται τελικό σημείο
- Ο δείκτης είναι το ίδιο ένα ασθενές οργανικό οξύ που έχει διαφορετικό χρώμα από αυτό της συζυγούς βάσης του.



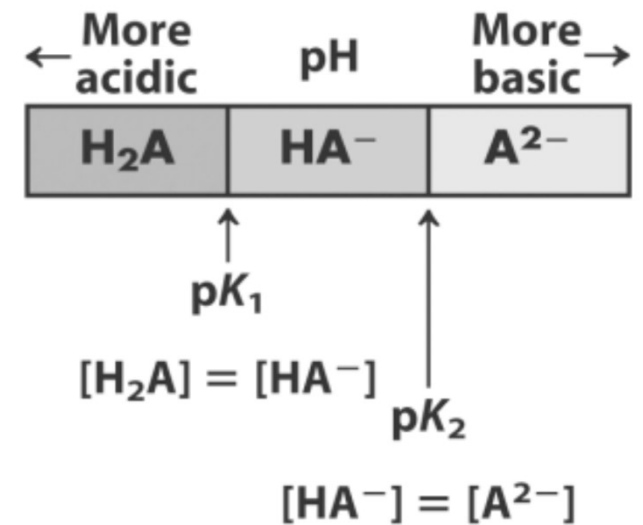
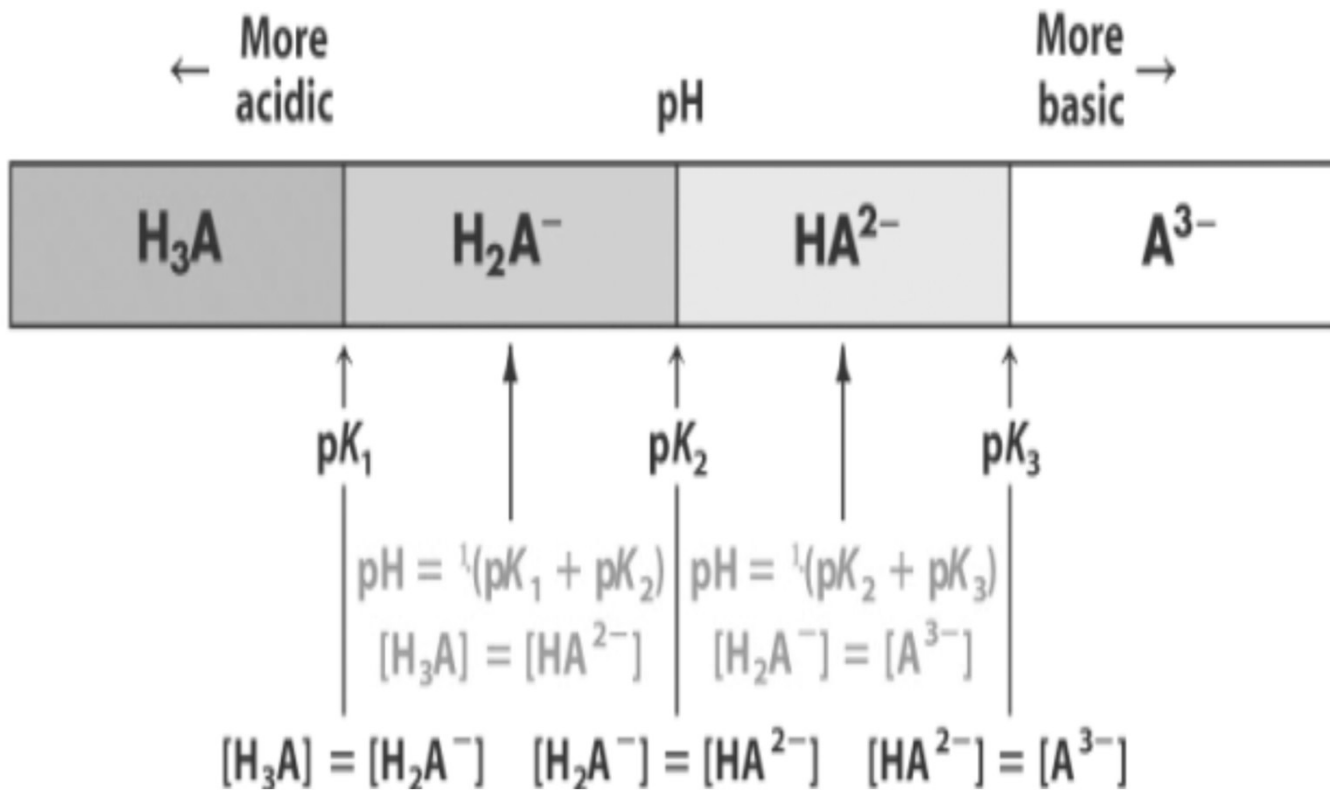
# Η τιτλοδότηση μιας ασθενούς βάσης με ένα ισχυρό οξύ



# Αμφοτερισμός-Αμφολύτες

- Κάποιες ουσίες δρουν και ως οξέα και ως βάσεις ανάλογα με την περίπτωση  
πχ.  $\text{H}_2\text{O}$
- $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{O}^+ + \text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$   
οξύ      βάση    οξύ      βάση
- $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$   
βάση οξύ      οξύ      βάση
- **pH αμφολύτη?**

# Πολυπρωτικά συστήματα pH αμφολύτη-(ενδιάμεσης μορφής)





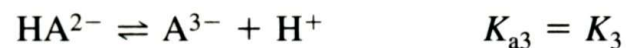
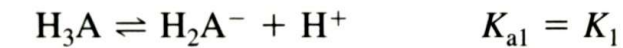
# Πολυπρωτικές ισορροπίες Οξέων-Βάσεων

## Πολυπρωτικά Οξέα και Βάσεις

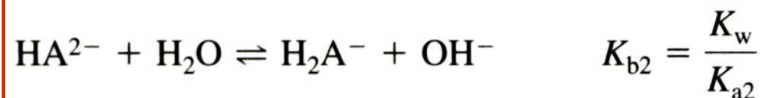
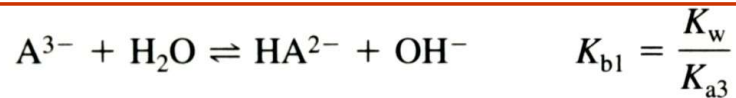
Επέκταση της επεξεργασίας των Διπρωτικών Οξέων και Βάσεων σε Πολυπρωτικά συστήματα

> Ισορροπίες για τριπρωτικό σύστημα

Ισορροπίες οξέων:

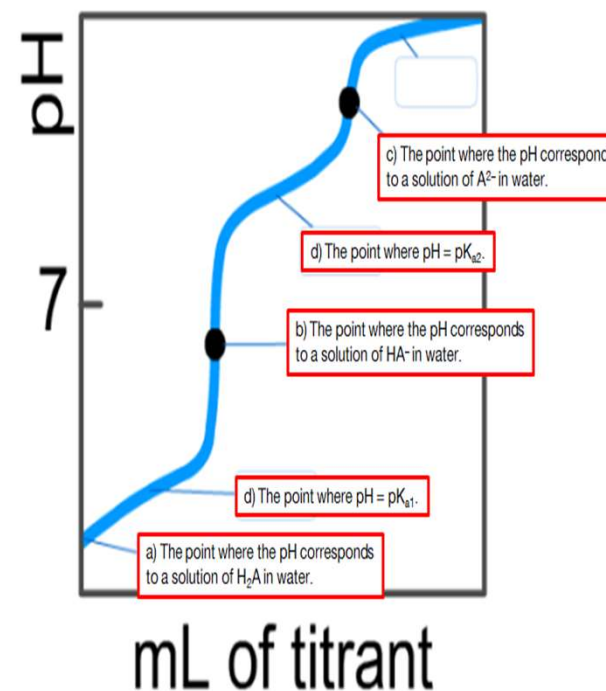
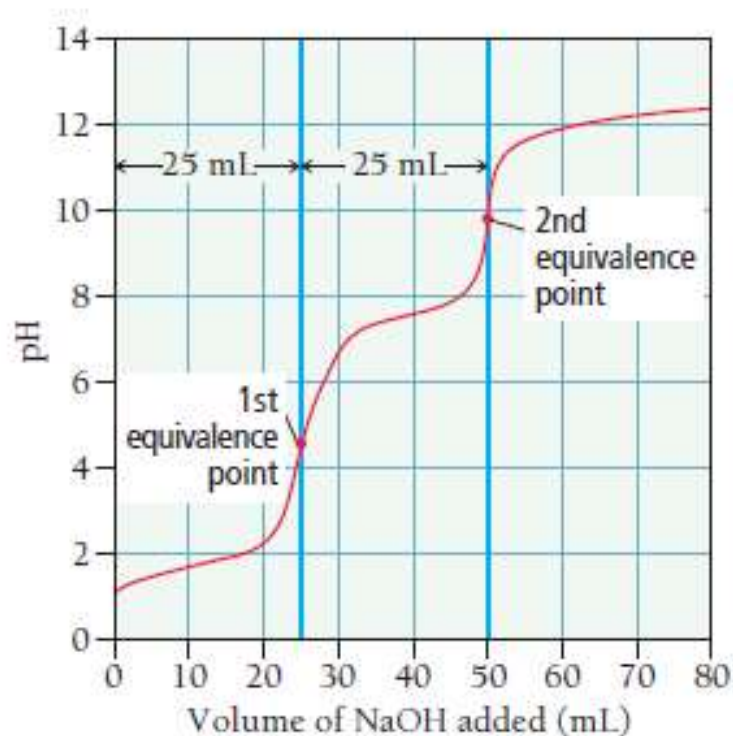
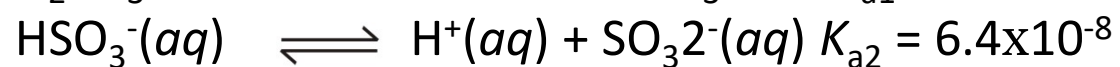
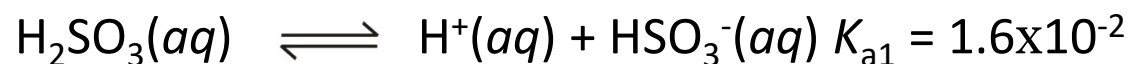


Ισορροπίες βάσεων:

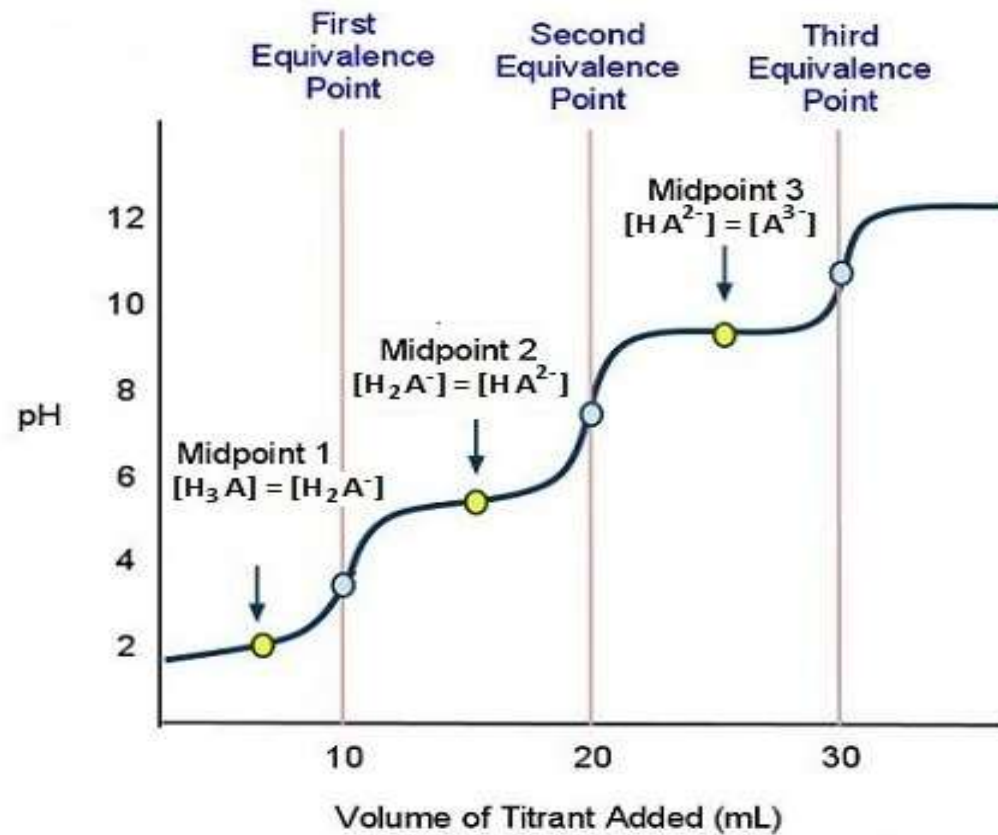
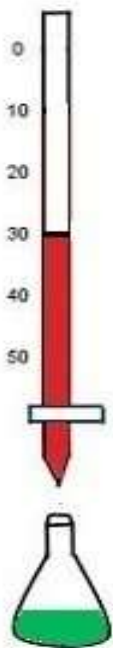


> Για ένα πολυπρωτικό σύστημα θα είχαμε  $n$  τέτοιες ισορροπίες

# Η τιτλοδότηση ενός πολυπρωτικού οξέος



# Καμπύλη ογκομέτρησης $H_3A$



Heather Yee

# Πολυπρωτικές ισορροπίες Οξέων-Βάσεων

*Ρυθμιστικά διπρωτικών οξέων*

Ισχύει η ίδια προσέγγιση με τα ρυθμιστικά των μονοπρωτικών οξέων

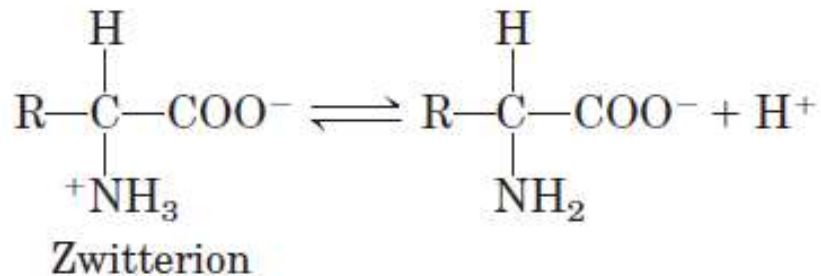
➤ Γράφουμε τις δύο εξισώσεις Henderson-Hasselbalch

$$pH = pK_1 + \log \left( \frac{[HA^-]}{[H_2A]} \right) \qquad pH = pK_2 + \log \left( \frac{[A^{2-}]}{[HA^-]} \right)$$

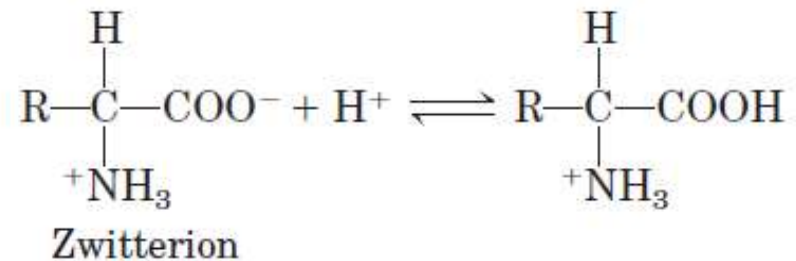
- Και οι δύο εξισώσεις είναι πάντα αληθείς
- Η λύση αναφέρεται σε ένα μόνο pH
- Η επιλογή της κατάλληλης εξίσωσης (ανάλογα με το pH) βασίζεται στο τι είναι γνωστό
  - $[H_2A]$  και  $[HA^-]$  γνωστά - χρήση της εξίσωσης  $pK_1$
  - $[HA^-]$  και  $[A^{2-}]$  γνωστά - χρήση της εξίσωσης  $pK_2$

# Αμφοτερική δράση αμινοξέων

➤ Όταν ένα αμινοξύ διαλύεται στο νερό, υπάρχει σε διάλυμα ως διπολικό ιόν, ή zwitterion (γερμανικά για το "υβριδικό ιόν").



**Οξύ (δότης πρωτονίων)**



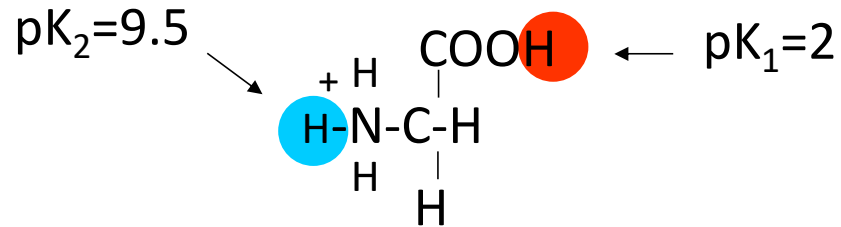
**Βάση (δέκτης πρωτονίων)**

# Υπολογισμός του ισοηλεκτρικού σημείου pI ενός αμινοξέος

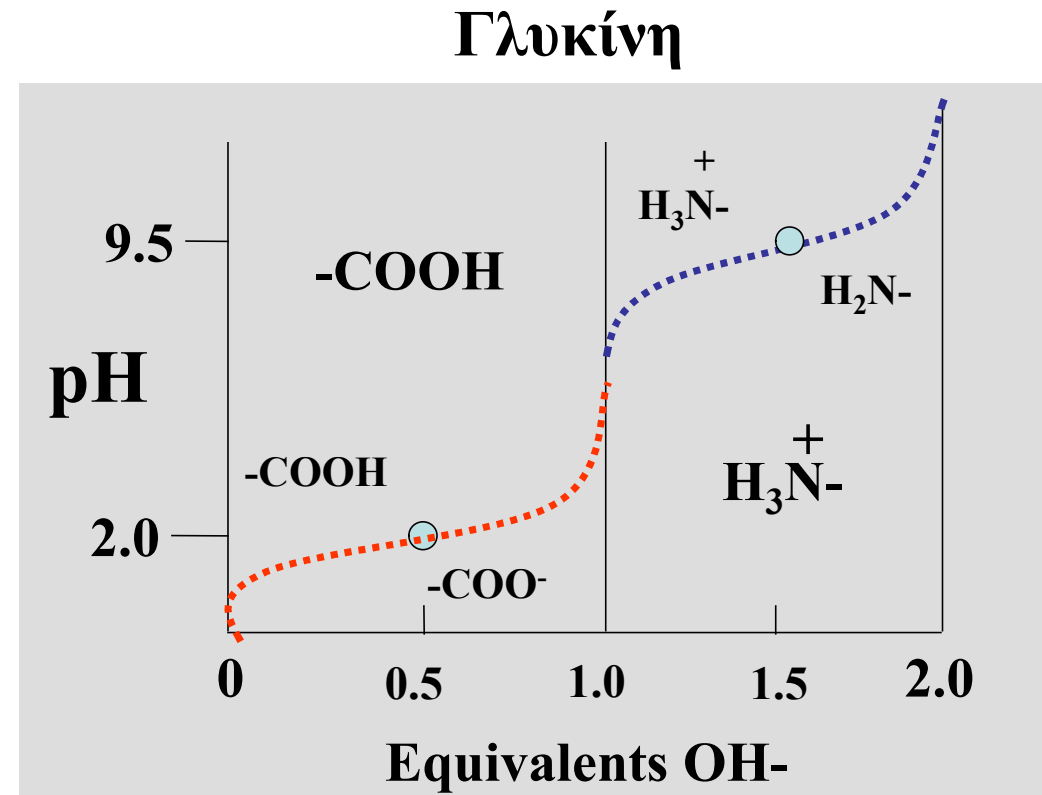
- Σχέση μεταξύ του καθαρού ηλεκτρικού φορτίου του και του pH του διαλύματος.
- Το χαρακτηριστικό pH στο οποίο το καθαρό ηλεκτρικό φορτίο είναι μηδέν ονομάζεται ισοηλεκτρικό σημείο ή ισοηλεκτρικό pH, το οποίο χαρακτηρίζεται ως pI.
- Όσο πιο μακριά το pH ενός διαλύματος γλυκίνης από το ισοηλεκτρικό του σημείο, τόσο μεγαλύτερη είναι το καθαρό ηλεκτρικό φορτίο των μορίων της γλυκίνης.

$$pI = \frac{1}{2} (pK1 + pK2) = \frac{1}{2} (2.34 + 9.60) = 5.97$$

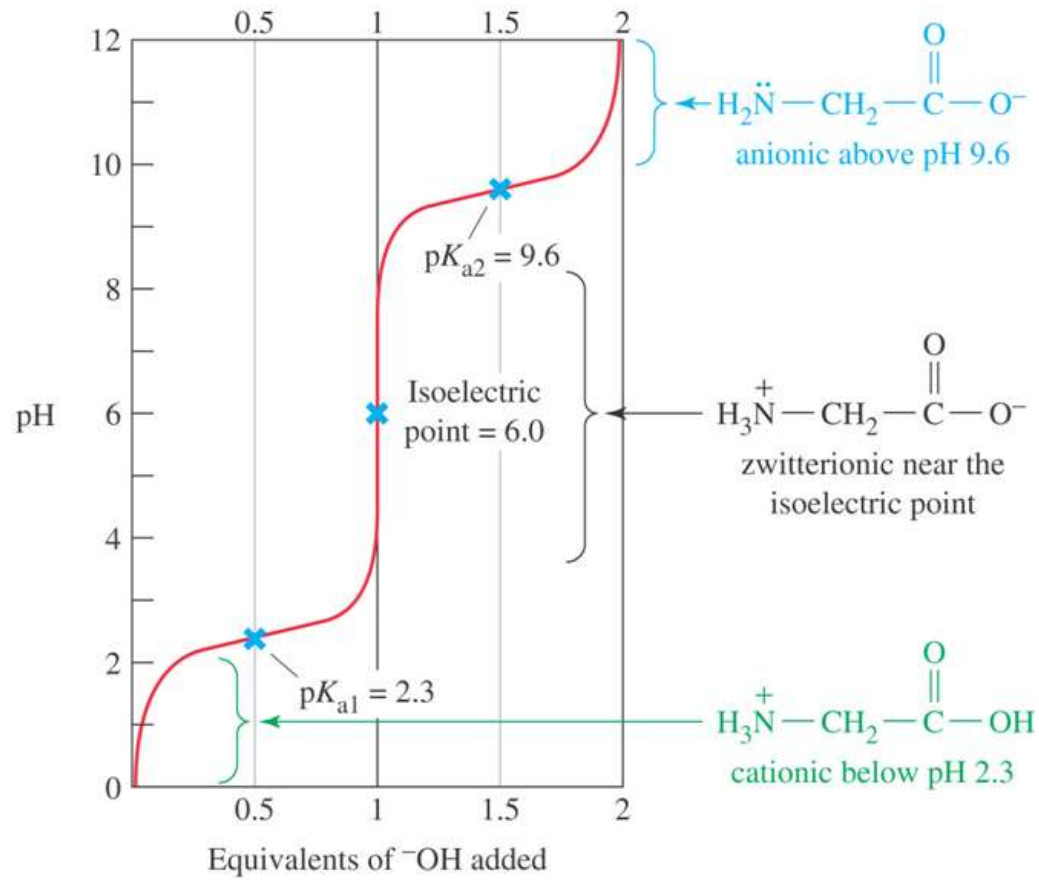
# Καμπύλη ογκομέτρησης ενός αμινοξέος



- Για να χαράξουμε μια καμπύλη ογκομέτρησης,
- (1) προσδιορίζουμε τον αριθμό των ιονιζόμενων ομάδων,
  - (2) τοποθετούμε τις τιμές  $pK$
  - (3) σχεδιάζουμε την καμπύλη.

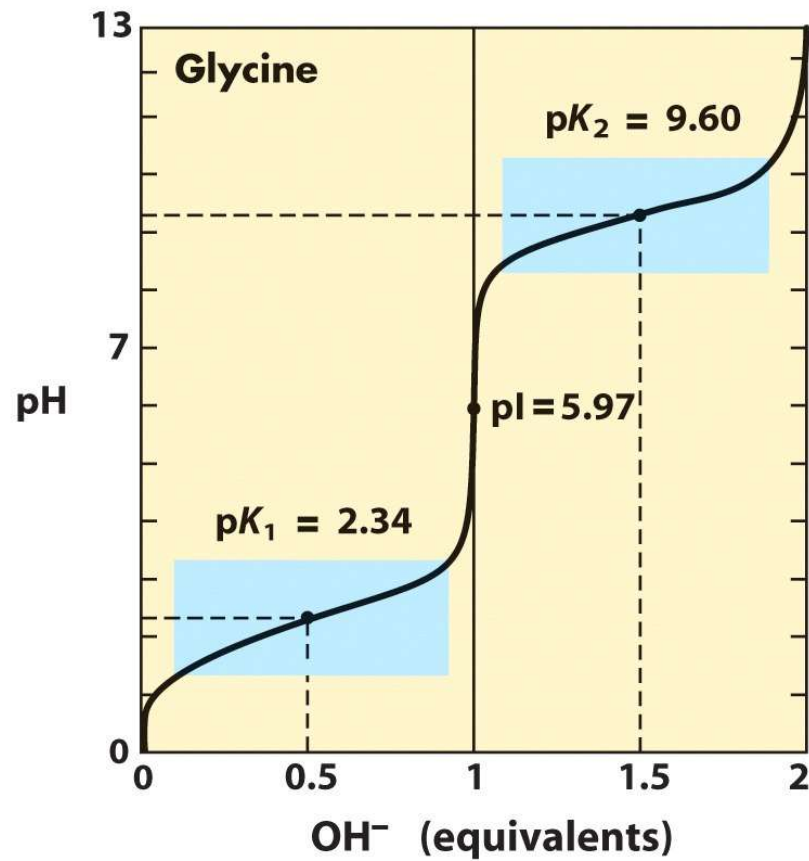
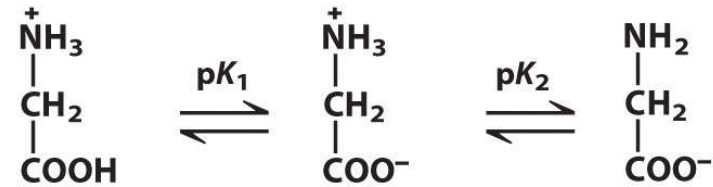


# Μορφή αμινοξέος και pH

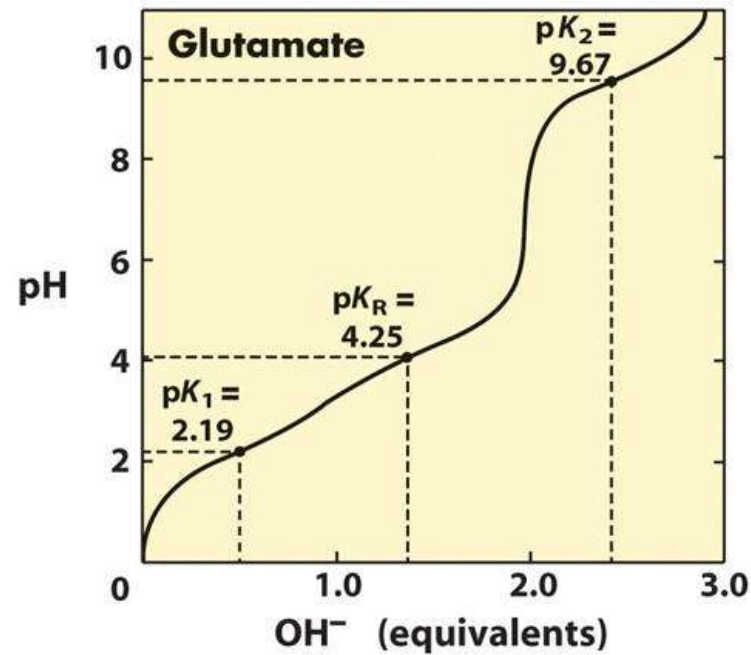
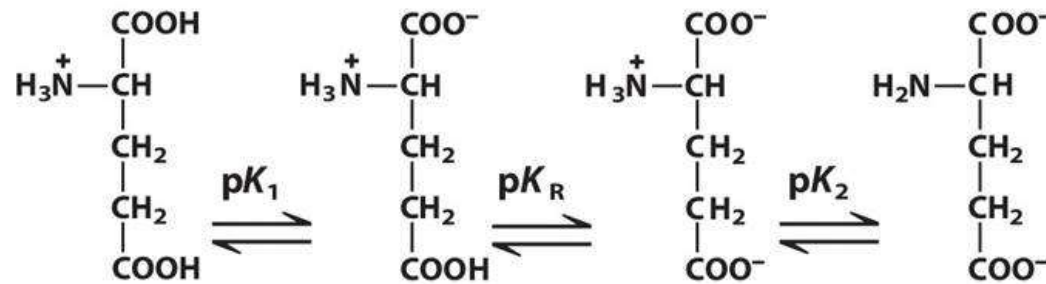




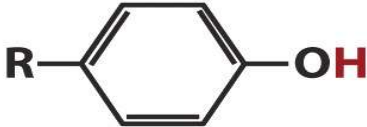

# Καμπύλη ογκομέτρησης της γλυκίνης



# Καμπύλη ογκομέτρησης γλουταμικού



# Ρόλος των αμινοξέων στην γενική οξεοβασική κατάλυση

Amino acid residues	General acid form (proton donor)	General base form (proton acceptor)
<b>Glu, Asp</b>	$R-COOH$	$R-COO^-$
<b>Lys, Arg</b>	$R-\overset{+}{N}H_2$	$R-\ddot{N}H_2$
<b>Cys</b>	$R-SH$	$R-S^-$
<b>His</b>	$  \begin{array}{c}  R-C=CH \\  \diagdown \quad \diagup \\  HN \quad NH \\  \diagup \quad \diagdown \\  C \\    \\  H  \end{array}  $	$  \begin{array}{c}  R-C=CH \\  \diagdown \quad \diagup \\  HN \quad N: \\  \diagup \quad \diagdown \\  C \\    \\  H  \end{array}  $
<b>Ser</b>	$R-OH$	$R-O^-$
<b>Tyr</b>		

## $pK_a$ Αμινοξέων με μια ιονιζόμενη ομάδα -R

Amino Acid	$\alpha$ -COOH $pK_{a1}$	$\alpha$ -NH <sub>3</sub> <sup>+</sup> $pK_{a2}$	Πλευρική αλυσίδα $pK_{a3}$	pI
Arginine	2.00	9.00	13.20	11.15
Histidine	1.82	9.17	6.04	7.59
Lysine	2.17	9.00	10.80	9.65
Aspartic Acid	2.01	9.82	3.83	2.80
Cysteine	1.71	10.78	8.33	5.02
Glutamic Acid	2.19	9.67	4.25	3.22
Tyrosine	2.20	9.11	10.07	5.66

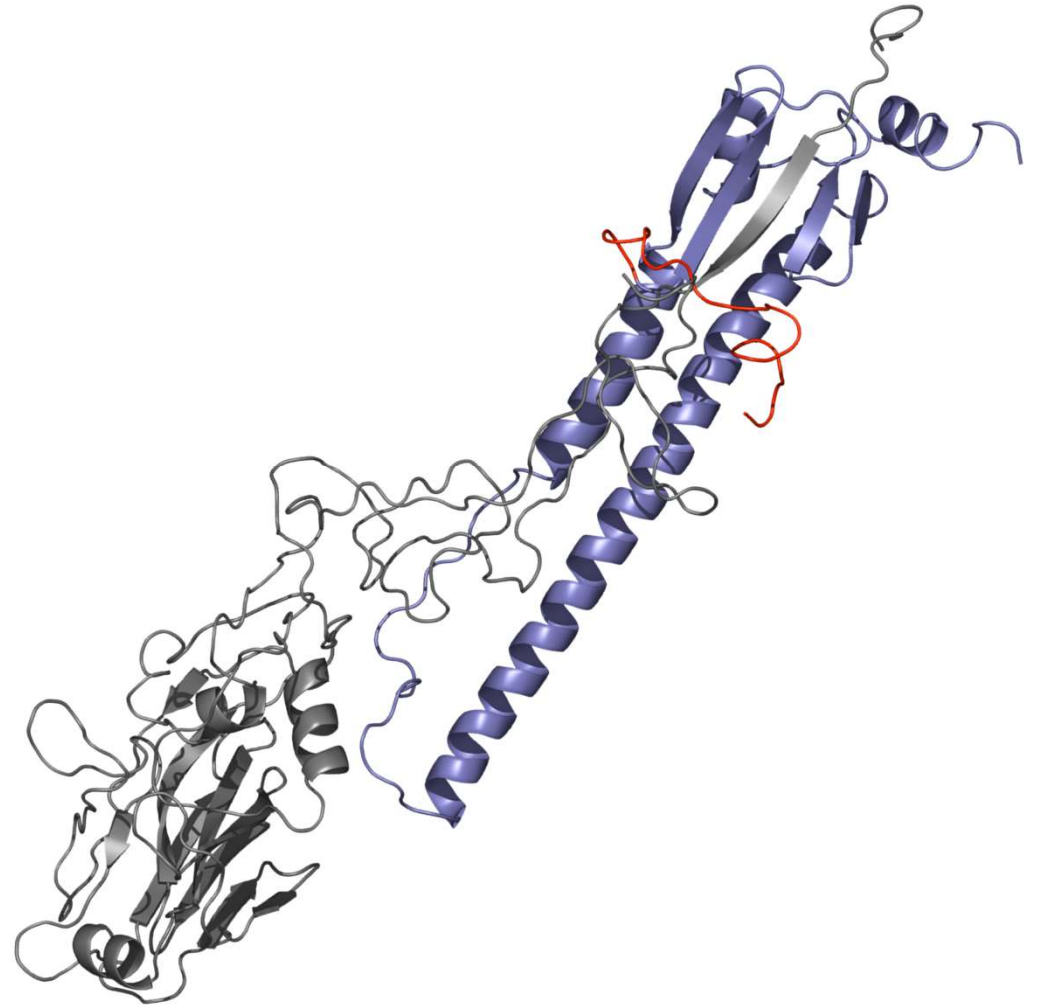
# pH στα βιολογικά συστήματα

## ***Η σπουδαιότητα του pH στα βιολογικά συστήματα***

- α. ομάδες που διίσταται σε πρωτόνια ανευρίσκονται σε μακρομόρια, όπως οι πρωτεΐνες.
- β. το κυτταρικό περιβάλλον είναι πάντοτε ρυθμισμένο σε pH κατά προσέγγιση γύρω στο 7.
- γ. η ενζυμική δραστηριότητα είναι εξαρτώμενη από το pH

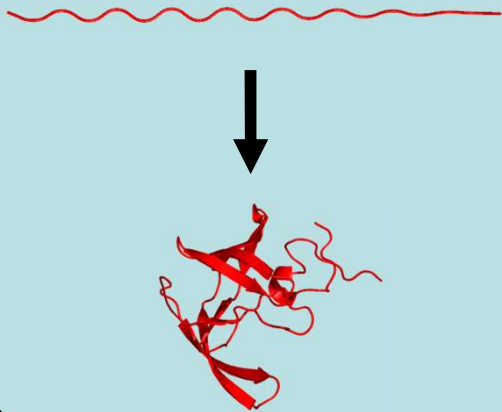
# Επίδραση του pH στις πρωτεΐνες

- Αλλαγή στην διαμόρφωση
- Καταλυτική δραστηκότητα
- Συγγένεια πρόσδεσης
- Σταθερότητα

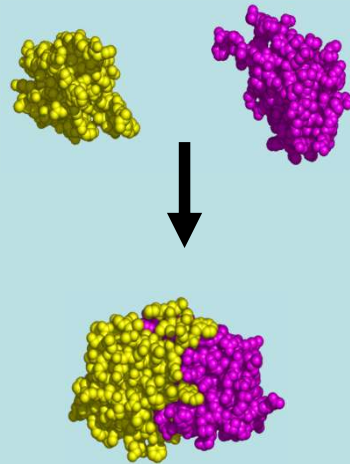


# ρΗ και πρωτεϊνική λειτουργία

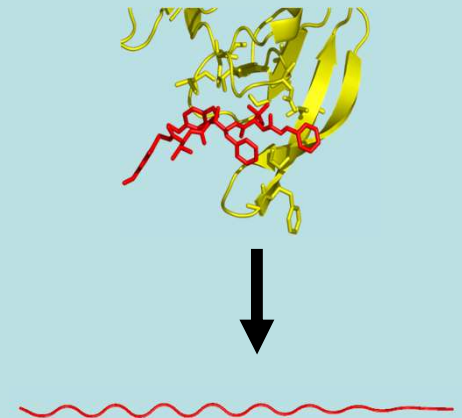
Αναδίπλωση της πρωτεΐνης



Πρωτεϊνική συνάθροιση



Σχεδιασμός πρωτεϊνών?



# Πρωτεϊνικός έλεγχος

- Η πρωτεϊνική λειτουργία τροποποιείται από το pH του περιβάλλοντος στο οποίο λειτουργεί η πρωτεΐνη (π.χ οι ενδοσωματικές πρωτεάσες δρουν σε όξινο pH).
- Μεταβολές στο pH μπορεί να αλλοιώσουν σημαντικά την πρωτεϊνική δομή και λειτουργία.
- Τροποποίηση της επιφανειακής κατανομής του φορτίου μιας πρωτεΐνης από μεταβολές του pH μπορεί έμμεσα να επηρεάσει την βιοχημική λειτουργία με μακράς –απόστασης αλληλεπιδράσεις που αλλοιώνουν την έκταση ιονισμού ουσιωδών λειτουργικών ομάδων σε ένα ενεργό κέντρο ή σε κάποια θέση πρόσδεσης.
- Η κατάσταση ιονισμού των λειτουργικών ομάδων εξαρτάται από την ιδιαίτερη ομάδα και το τοπικό περιβάλλον στο οποίο ευρίσκεται.
- Η αναδίπλωση μιας πρωτεΐνης μπορεί να δημιουργεί εξειδικευμένα τοπικά περιβάλλοντα όπου η οξεο-βασική συμπεριφορά των ιονιζόμενων μπορεί να διαταραχθεί.



# Γιατί τόσο ενδιαφέρον για τις $pK_a$ ?

- Η σταθερότητα των πρωτεϊνών είναι εξαρτώμενη από το pH
- ✓ Εάν η  $pK_a$  ενός κατάλοιπου είναι διαφορετική στην αναδιπλωμένη κατάσταση από τη τιμή του στη αποδιαταγμένη, η σταθερότητα της πρωτεΐνης θα εξαρτάται από το pH
  
- Οι πρωτεΐνες είναι πιο σταθερές πλησίον του pH στο οποίο λειτουργούν

# Παράγοντες που επιδρούν στις τιμές $pK_a$

- Τα ιονιζόμενα κατάλοιπα εντός των αναδιπλωμένων πρωτεϊνών αντιμετωπίζουν δυσκολίες, συγκριτικά με το νερό:
  1. Είναι μερικώς μη επιδιαλυτωμένα από την πρωτεΐνη
  2. Κάνουν νέες αλληλεπιδράσεις με άλλα κατάλοιπα
  3. Αυτές οι νέες αλληλεπιδράσεις μπορεί να είναι ενεργητικά ευνοϊκές ή μη ευνοϊκές
  4. Συνήθως η φορτισμένη μορφή είναι εκείνη που επηρεάζεται περισσότερο από εκείνες τις αλληλεπιδράσεις παρά η ουδέτερη μορφή

# Απλοί κανόνες για την εικασία μεταθέσεων της $pK_a$

μια  $pK_a$  είναι ακριβώς η  $\Delta G$  της απελευθέρωσης του πρωτονίου  $\Delta G^0 = -2.303RT \log K_a$

όξινα κατάλοιπα  
(asp & glu)



Εάν η φορτισμένη μορφή είναι «δυστυχής» :  
η απελευθέρωση του πρωτονίου είναι πιο δύσκολη  
έτσι η  **$pK_a$  ανεβαίνει**

Εάν η φορτισμένη μορφή είναι «ευτυχής»:  
η απελευθέρωση του πρωτονίου είναι ευκολότερη  
άρα η  **$pK_a$  κατεβαίνει**

βασικά κατάλοιπα  
(arg, lys & his)



Εάν η φορτισμένη μορφή είναι «δυστυχής»:  
η απελευθέρωση του πρωτονίου είναι ευκολότερη  
άρα η  **$pK_a$  κατεβαίνει**

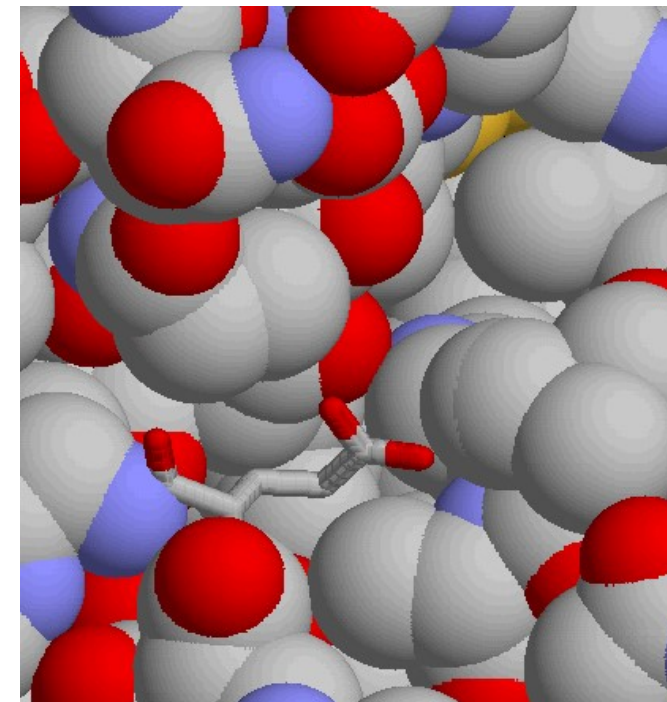
Εάν η φορτισμένη μορφή είναι «ευτυχής» :  
η απελευθέρωση του πρωτονίου είναι πιο δύσκολη  
Έτσι η  **$pK_a$  ανεβαίνει**

## Παράδειγμα: ένα γλουταμικό με υψηλή $pK_a$

- αυτό το γλουταμικό είναι εν μέρει θαμμένο και κάνει μη ευνοϊκές αλληλεπιδράσεις με άλλα κατάλοιπα
- αυτό είναι ιδιαίτερα μη ευνοϊκό για την φορτισμένη μορφή (συγκριτικά με την παρουσία νερού)



- αυτό μεταθέτει την ισορροπία προς την πλευρά της ουδέτερης μορφής
- έτσι θα πρωτονιωθεί ακόμη και σε χαμηλή  $[\text{H}^+]$  (Υψηλό pH)
- επομένως η  $pK_a$  του καταλοίπου αυξάνεται από 4.4 σε ~6

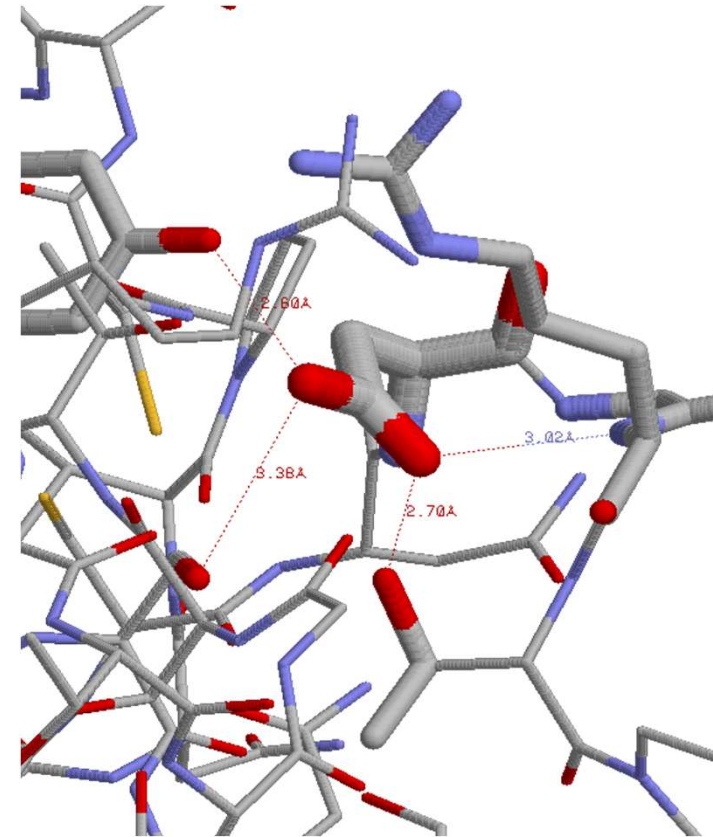


# Παράδειγμα: ένα ασπαρτικό με χαμηλή $pK_a$

- αυτό το ασπαρτικό είναι εν μέρει θαμμένο αλλά κάνει ~4 υδρογονοδεσμούς με γειτονικά κατάλοιπα
- είναι επίσης κοντά σε μερικά θετικά φορτισμένα κατάλοιπα
- η φορτισμένη μορφή είναι πολύ «ευτυχής» εκεί, έτσι είναι πιο δύσκολο να προσλάβει ένα πρωτόνιο

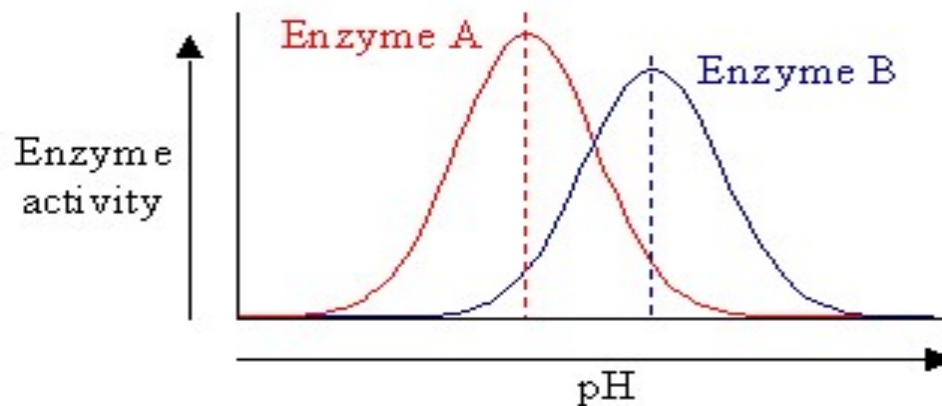


- επομένως πρέπει να αυξήσουμε την  $[\text{H}^+]$  (χαμηλό pH) για να προστεθεί πρωτόνιο
- επομένως η  $pK_a$  του κατάλοιπου ελαττώνεται από 4 σε ~2

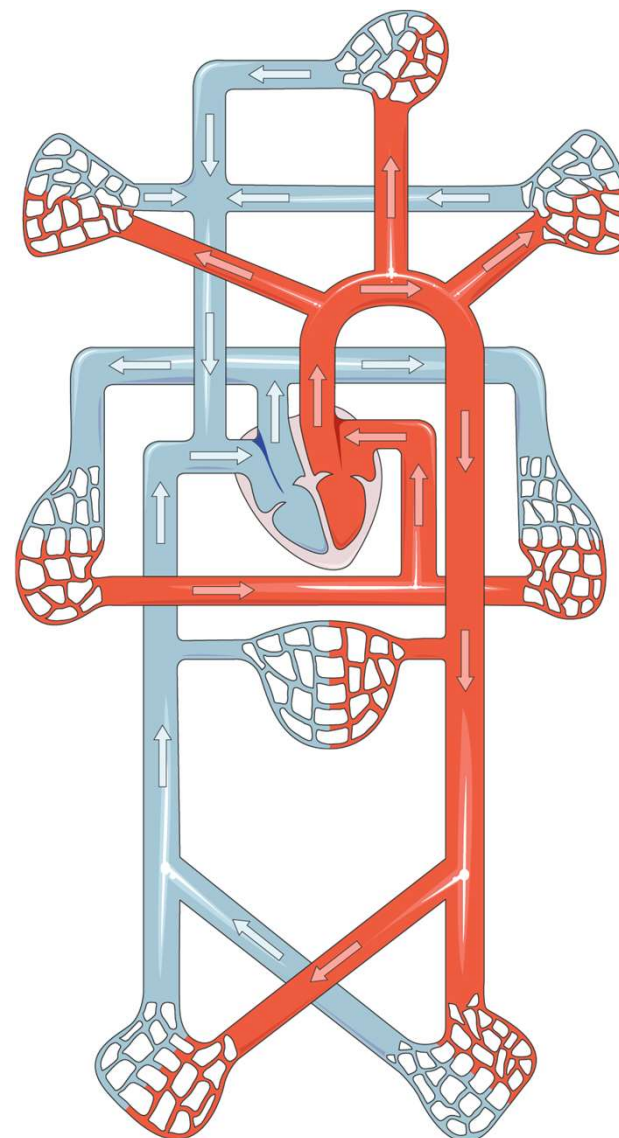


# Η ενζυμική δραστητικότητα είναι εξαρτώμενη από το pH

- Πολλά καταλυτικά στάδια περιλαμβάνουν προσθήκη ή απομάκρυνση πρωτονίων
- Οι ταχύτητες αυτών των σταδίων θα εξαρτώνται από το pH και από τις  $pK_a$  των καταλοίπων που εμπλέκονται
- Τα ένζυμα έχουν βέλτιστα pH
- Το ενεργό κέντρο των ενζύμων μπορεί να τροποποιεί τις  $pK_a$



# Ρυθμιστικά συστήματα του αίματος



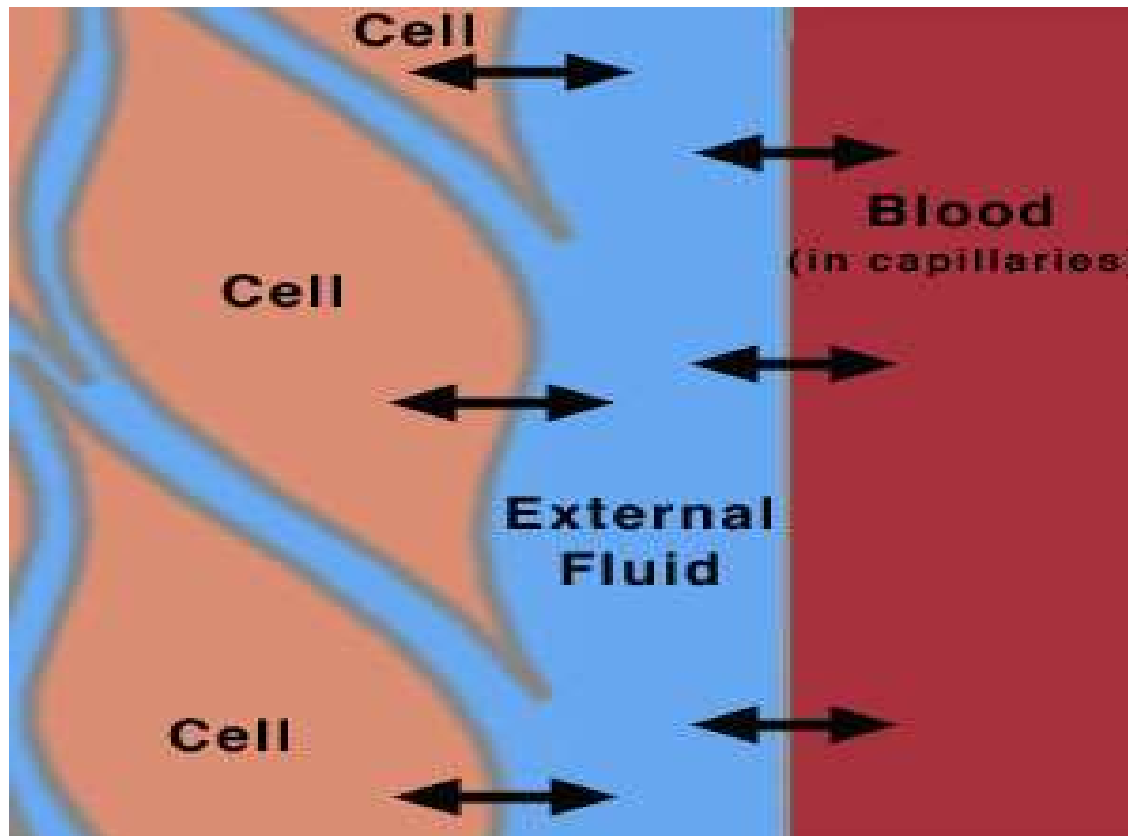
# Τα κύρια ρυθμιστικά συστήματα στον οργανισμό

Το ρυθμιστικό των διττανθρακικών	$\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{CO}_3 = \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$	Στο πλάσμα του αίματος
Αιμοσφαιρίνη	$\text{Hb-H} = \text{Hb}^- + \text{H}^+$	Στο εσωτερικό των ερυθροκυττάρων
Ρυθμιστικό φωσφορικών	$\text{H}_2\text{PO}_4^- = \text{H}^+ + \text{HPO}_4^{2-}$	Κυτταρόπλασμα-ούρα
Πρωτεΐνη	$\text{Pr-H} = \text{Pr}^- + \text{H}^+$	Ενδοκυτταρικό υγρό



# Πως γίνεται ανταλλαγή των χημικών ουσιών στον οργανισμό?

- διάχυση εξ' αιτίας διαβάθμισης της συγκέντρωσης



# Κατανομή ρυθμιστικών διαλυμάτων

- Τα ερυθρά αιμοσφαίρια περιέχουν διττανθρακικά και μη διττανθρακικά διαλύματα(κυρίως αιμοσφαιρίνη).
- Το πλάσμα περιέχει ρυθμιστικά διαλύματα διττανθρακικών, φωσφορικών και πρωτεϊνών.
- Το ρυθμιστικό διάλυμα των διττανθρακικών είναι σχεδόν το μόνο που υπάρχει μέσα στο υγρό των ιστών, δεδομένου του ότι ο διάμεσος χώρος είναι φτωχός σε πρωτεΐνες.
- Το ενδοκυττάριο υγρό είναι πλούσιο σε πρωτεΐνες και φωσφορικά.

# Φυσιολογικά το pH του αίματος πρέπει να διατηρείται στο 7.4 (ιδανικό pH)

- Ο πιο σημαντικός τρόπος με τον οποίο το pH του αίματος διατηρείται σχετικά σταθερό είναι μέσω των ρυθμιστικών διαλυμάτων του αίματος
- Οργανισμός (ανοικτό σύστημα)
- Ρόλος των νεφρών
- Ρόλος των πνευμόνων

## ΟΞΕΟΒΑΣΙΚΗ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ

Οξέωση ↓ pH

Αλκάλωση ↑ pH

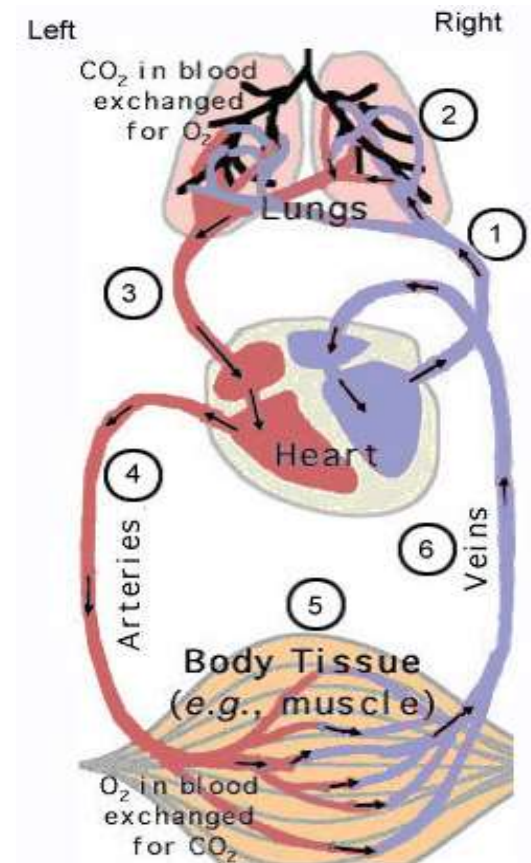
# Βασικοί ορισμοί

- **Οξυαιμία** = ελάττωση του pH ή αύξηση των  $[H^+]$
- **Οξέωση** = η διαδικασία που τείνει να ελαττώσει το pH ή να αυξήσει τη συγκέντρωση  $[H^+]$
- **Αλκαλαιμία** = αύξηση του pH ή ελάττωση των  $[H^+]$
- **Αλκάλωση** = η διαδικασία που τείνει να αυξήσει το pH ή να ελαττώσει τη συγκέντρωση των  $[H^+]$

Όταν υπάρχει διαταραχή της οξεοβασικής ισορροπίας, τότε κινητοποιούνται οι μηχανισμοί των ρυθμιστικών διαλυμάτων των υγρών του σώματος.

# Ροή του αίματος στο κυκλοφορικό σύστημα

- **1.** Το αίμα, πλούσιο σε διοξείδιο του άνθρακα, αντλείται από την καρδιά στους πνεύμονες μέσω των πνευμονικών αρτηριών. (Αρτηρίες είναι αιμοφόρα αγγεία που μεταφέρουν το αίμα μακριά από την καρδιά, οι φλέβες είναι αιμοφόρα αγγεία που μεταφέρουν το αίμα στην καρδιά)
- **2.** Στους πνεύμονες το  $\text{CO}_2$  στο αίμα, ανταλλάσσεται με το  $\text{O}_2$ .
- **3.** Το αίμα πλούσιο σε οξυγόνο μεταφέρεται πίσω στην καρδιά μέσω των πνευμονικών φλεβών
- **4.** Αυτό το αίμα πλούσιο σε οξυγόνο στην συνέχεια αντλείται από την καρδιά προς τους πολλούς ιστούς και όργανα του σώματος μέσω των συστηματικών αρτηριών.
- **5.** Στους ιστούς οι αρτηρίες στενεύουν σε μικροσκοπικά τριχοειδή αγγεία. Εκεί το  $\text{O}_2$  του αίματος ανταλλάσσεται με το  $\text{CO}_2$ .
- **6.** Τα τριχοειδή αγγεία διευρύνονται σε συστηματικές φλέβες οι οποίες μεταφέρουν το αίμα πλούσιο σε διοξείδιο του άνθρακα πίσω στην καρδιά.



# Η αιμοσφαιρίνη βοηθά στον έλεγχο του pH αίματος

- Η πρωτεΐνη αιμοσφαιρίνη μπορεί να συνδεθεί με τα  $H^+$  (με αμινοξέα της πρωτεΐνης) ή  $O_2$ , (στον Fe της ομάδας της αίμης), με τον όρο: όταν μία από αυτές τις ενώσεις προσδένεται ή άλλη απελευθερώνεται.
- Κατά την διάρκεια της άσκησης, η αιμοσφαιρίνη βοηθά στον έλεγχο του pH αίματος συνδεόμενη με μερικά  $H^+$  από την περίσσεια  $H^+$  που παράγονται στους μύες ενώ ταυτόχρονα απελευθερώνεται  $O_2$  για να χρησιμοποιήσουν οι μύες.

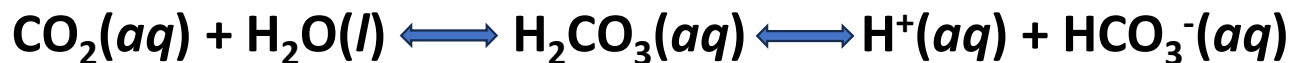
Ο κορεσμός σε οξυγόνο επηρεάζεται από την  $[H^+]$

$$HbH^+ + O_2 \rightleftharpoons HbO_2 + H^+$$

- $O_2$  και  $H^+$  προσδένονται στην αιμοσφαιρίνη με αντίστροφη συγγένεια
- Όταν η  $[O_2]$  υψηλή (πνεύμονες) η αιμοσφαιρίνη προσδένει  $O_2$  και απελευθερώνει  $H^+$
- Όταν η  $[O_2]$  χαμηλή (ιστούς) η αιμοσφαιρίνη προσδένει  $H^+$  και απελευθερώνει  $O_2$

# Η αιμοσφαιρίνη μεταφέρει επίσης $H^+$ και $CO_2$

- Η αιμοσφαιρίνη μεταφέρει από τους πνεύμονες στους ιστούς όλη σχεδόν την ποσότητα του οξυγόνου που απαιτούν τα κύτταρα. Επίσης μεταφέρει δύο τελικά προϊόντα του κυτταρικού μεταβολισμού  $H^+$  και  $CO_2$ , από τους ιστούς προς τους πνεύμονες και τους νεφρούς (απέκκριση). Το  $CO_2$ , το οποίο παράγεται στα μιτοχόνδρια από την οξείδωση των οργανικών καυσίμων, ενυδατώνεται κι έτσι μετατρέπεται σε διττανθρακικό:



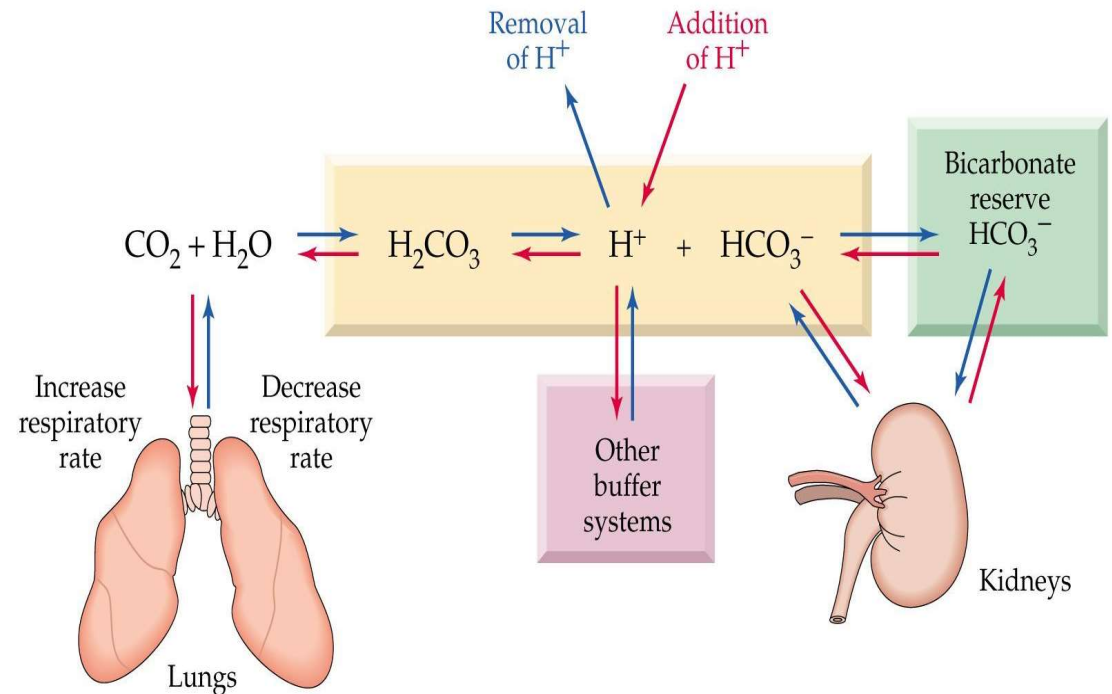
(καρβονική ανυδράση στα ερυθροκύτταρα)

- Η ενυδάτωση του  $CO_2$  οδηγεί σε αύξηση της συγκέντρωσης των  $H^+$  (μείωση pH) στους ιστούς. Η πρόσδεση του οξυγόνου στην αιμοσφαιρίνη επηρεάζεται αποφασιστικά από το pH και τη συγκέντρωση του  $CO_2$ .



# Τα κύρια όργανα που βοηθούν στον έλεγχο των $\text{CO}_2$ και $\text{HCO}_3^-$ , ελέγχοντας το pH του αίματος

- Η απομάκρυνση του  $\text{CO}_2$  από το αίμα βοηθά στην αύξηση του pH
- Η απομάκρυνση του  $\text{HCO}_3^-$  από το αίμα βοηθά στην μείωση του pH

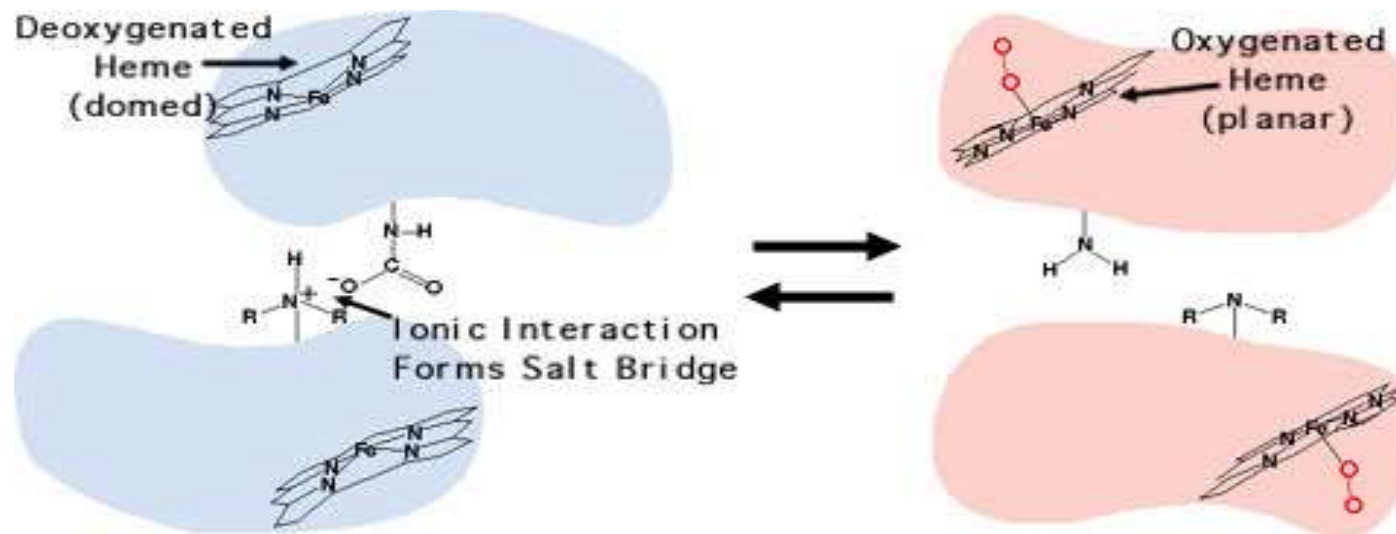


# Η πρόσδεση των $H^+$ και $CO_2$ είναι αντιστρόφως ανάλογη της πρόσδεσης του οξυγόνου

- Στα τριχοειδή των ιστών: pH χαμηλό,  $[CO_2]$  υψηλή  $\rightarrow$  συγγένεια της αιμοσφαιρίνης για το οξυγόνο χαμηλή (καθώς προσδένονται  $H^+$  και  $CO_2$ ). Αρα απελευθέρωση  $O_2$  ( $CO_2 + H_2O = H_2CO_3 = H^+ + HCO_3^-$ )
- Στα τριχοειδή των πνευμόνων: Το  $CO_2$  αποβάλλεται οδηγώντας σε αύξηση του pH του αίματος: Έτσι η συγγένεια της αιμοσφαιρίνης για το οξυγόνο αυξάνει και η πρωτεΐνη προσδένει περισσότερο  $O_2$  για μεταφορά στους ιστούς

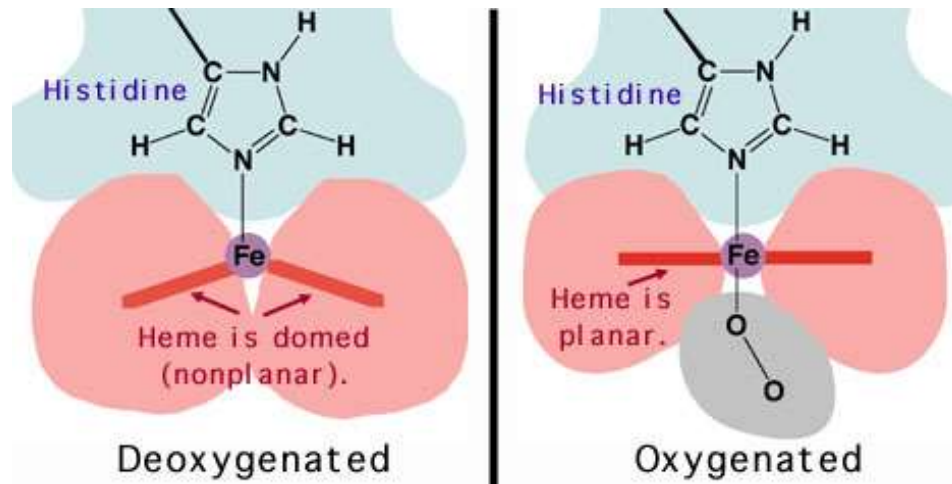
# Πως το $\text{CO}_2$ και τα $\text{H}^+$ προάγουν την απελευθέρωση του $\text{O}_2$ από την αιμοσφαιρίνη?

- Η μεταβολή της πρωτεϊνικής δομής ρυθμίζει την βιολογική λειτουργία της αιμοσφαιρίνης. Αυτή η δομή τροποποιείται με την πρόσδεση ή απελευθέρωση του  $\text{CO}_2$  και των  $\text{H}^+$  στις μεσεπιφάνειες των υπομονάδων της αιμοσφαιρίνης



# Αίμη στην δεοξυ μορφή και οξυγονωμένη αίμη

- Παρουσία  $\text{CO}_2$  και  $\text{H}^+$  (πχ στους μύες), σχηματίζονται φορτισμένες ομάδες των αμινοξέων στην μεσεπιφάνεια των υπομονάδων της Hb. Αυτές οι φορτισμένες ομάδες έλκονται ισχυρά με τις ιοντικές αλληλεπιδράσεις των γεφυρών άλατος μεταξύ των δύο υπομονάδων και σταθεροποιούν κατ'αυτόν τον τρόπο τη δεοξυ μορφή της αιμοσφαιρίνης
- Όταν το αίμα περνά μέσω των κυψελιδικών τριχοειδών των πνευμόνων, το  $\text{CO}_2$  και τα  $\text{H}^+$  απομακρύνονται από την αιμοσφαιρίνη και έτσι ευνοείται η διαμόρφωση της οξυαιμοσφαιρίνης



# Εκπαιδευτικοί στόχοι

- Προσδιορισμός οξέων και βάσεων Brønsted-Lowry και των συζυγών τους
- Προσδιορισμός όξινου, βασικού ή ουδέτερου διαλύματος
- Υπολογισμός pH ενός μίγματος οξέων
- Προσδιορισμός της συνολικής οξύτητας ή βασικότητας διαλυμάτων αλάτων
- Δημιουργία καμπύλης pH
- Η τιτλοδότηση ενός πολυπρωτικού οξέος
- Επίδραση του pH στις πρωτεΐνες
- Κανόνες για την εικασία μεταθέσεων της  $pK_a$
- Τα κύρια ρυθμιστικά συστήματα στον οργανισμό

## Προτεινόμενη βιβλιογραφία

1. Αρχές Χημείας-Μοριακή Προσέγγιση. Tro J. Nivaldo. Κεφάλαια 15, 16.1-16.2, 16.4,
2. Βασικές Αρχές Βιοχημείας (Lehninger). Nelson L. David, Cox M. Michael. Κεφάλαιο 2 (ενότητα 2.2, 2.3), Κεφάλαιο 3 (3.1), Κεφάλαιο 5 (5.1)

e-mail: [a.strati@chem.uoa.gr](mailto:a.strati@chem.uoa.gr)