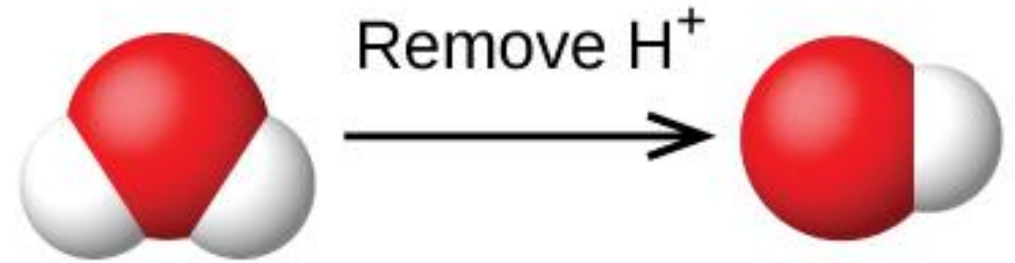
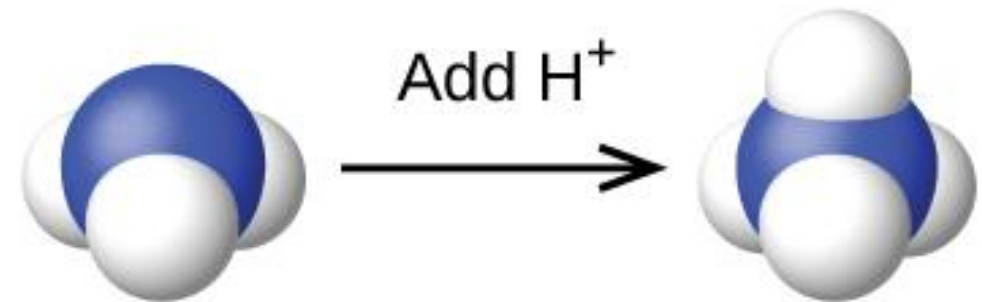


Οξεοβασική ισορροπία



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 ₂ SO ₄)	Παραγωγή λιπασμάτων και εκρηκτικών- παραγωγή χρωστικών και κόλλας, σε μπαταρίες αυτοκινήτων- ηλεκτρολυτική επιμετάλλωση χαλκού
Νιτρικό οξύ (HNO ₃)	Παραγωγή λιπασμάτων και εκρηκτικών- παραγωγή χρωστικών και κόλλας
Οξικό οξύ (HC ₂ H ₃ O ₂)	Παραγωγή πλαστικών και καουτσούκ- συντήρηση τροφίμων- ενεργό συστατικό του ξυδιού
Κιτρικό οξύ (H ₃ C ₆ H ₅ O ₇)	Σε εσπεριδοειδή όπως τα λεμόνια και τα λάιμ- χρησιμοποιείται για τη ρύθμιση του pH σε τροφίμων και ποτών
Ανθρακικό οξύ (H ₂ CO ₃)	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 ₃ PO ₄)	Παραγωγή λιπασμάτων- βιολογική ρυθμιστική στήλη- ποτά συντήρηση

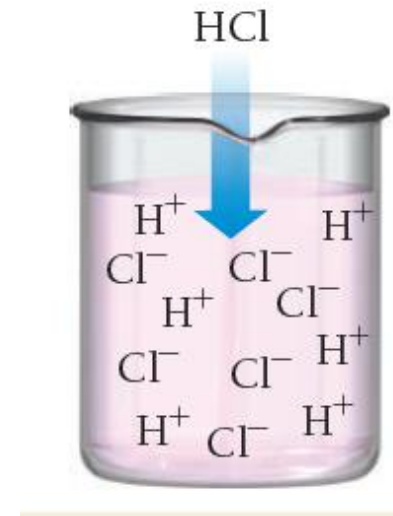
Η φύση των βάσεων

- 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 ₃)	Πωλείται ως μαγειρική σόδα- αντιόξινο- πηγή CO ₂
Ανθρακικό νάτριο (Na ₂ CO ₃)	Παραγωγή γυαλιού και σαπουνιού- γενικό καθαριστικό- νερό αποσκληρυντικό νερού
Αμμωνία (NH ₃)	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 H^+
- Το ιόν H_3O^+ είναι το ιόν του υδρονίου (ή υδροξωνίου). Στο νερό, τα ιόντα H^+ συνδέονται πάντα με το H_2O 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 διίσταται στο νερό σε : OH^-
- Εξουδετέρωση είναι η αντίδραση ενός H^+ (H_3O^+) από το οξύ και ενός OH^- σε νερό H_2O .
- Η εξουδετέρωση είναι εξώθερμη αντίδραση και απελευθερώνει περίπου 56 kJ ανά mole του οξέος και της βάσης.



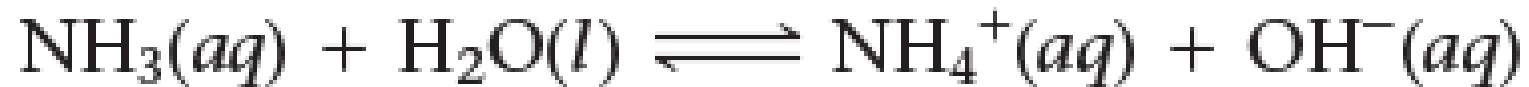
Ορισμός κατά Bronsted-Lowry

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

ΟΞΥ

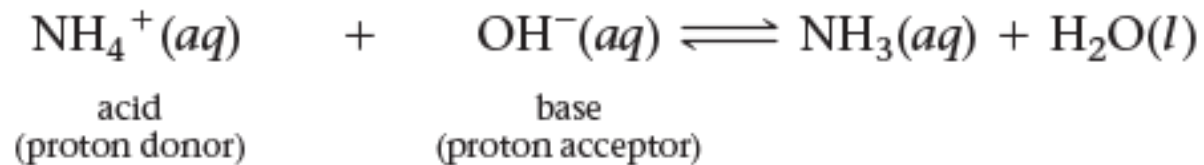
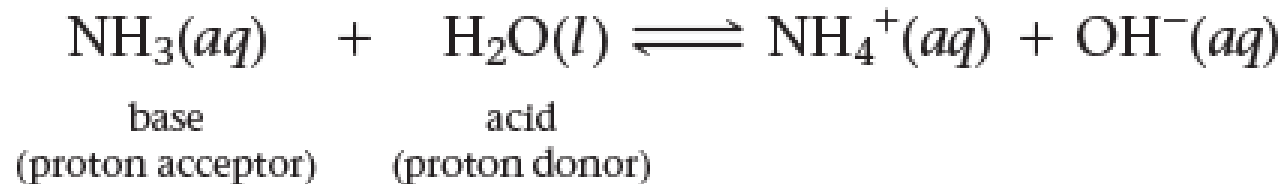
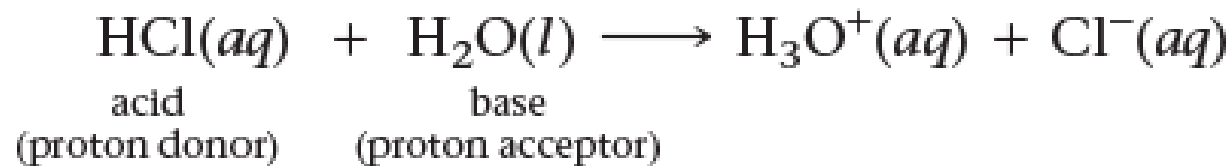


ΒΑΣΗ



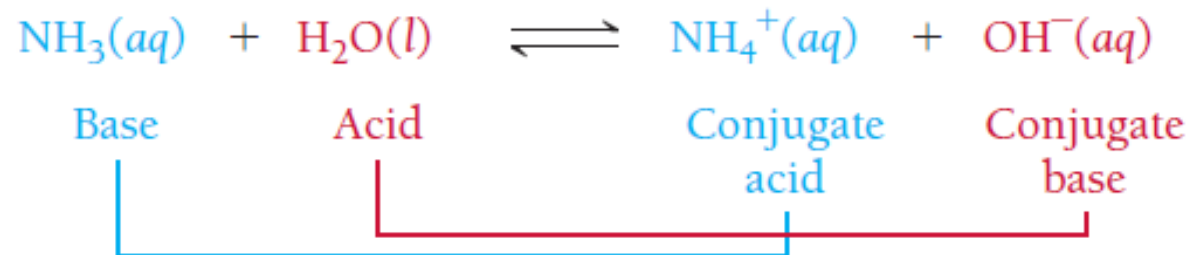
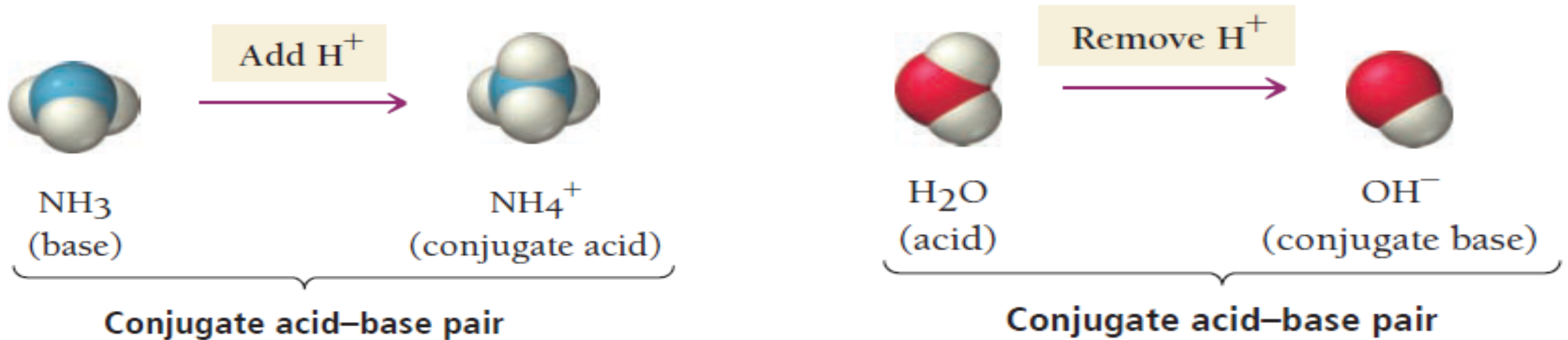
Επαμφοτερίζουσες ουσίες

- 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

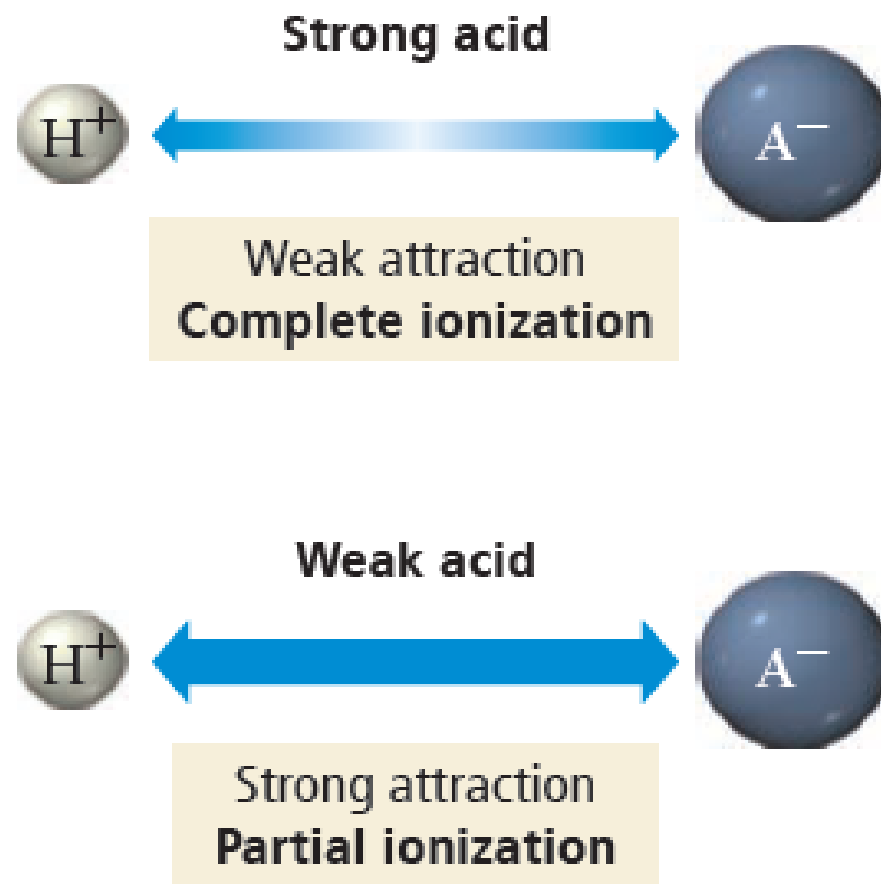
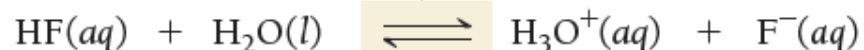
- Ένα ισχυρό οξύ ιονίζεται πλήρως σε διάλυμα
- Ένα ασθενές οξύ ιονίζεται μόνο εν μέρει



Single arrow indicates complete ionization.

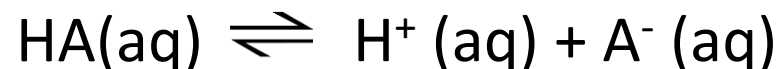
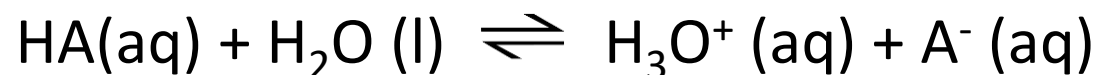


Equilibrium arrow indicates partial ionization.



Η σταθερά ιονισμού οξέος (K_a)

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_a: λογαριθμική μέτρηση της σταθεράς διάστασης του οξέος.

$$\text{pK}_a = -\log(K_a)$$

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

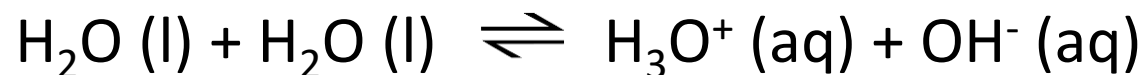
Οξίνη ισχύς και pka

TABLE 2.1 Selected pK_a Values

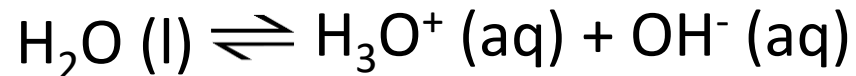
	Acid	pK_a	Conjugate base	
Increasing acidity of the acid ↑	H-Cl	-7	Cl ⁻	Increasing basicity of the conjugate base ↓
	CH ₃ COO-H	4.8	CH ₃ COO ⁻	
	HO-H	15.7	HO ⁻	
	CH ₃ CH ₂ O-H	16	CH ₃ CH ₂ O ⁻	
	HC≡CH	25	HC≡C ⁻	
	H-H	35	H ⁻	
	H ₂ N-H	38	H ₂ N ⁻	
	CH ₂ =CH ₂	44	CH ₂ =C ⁻ H	
	CH ₃ -H	50	CH ₃ ⁻	

Αυτοϊονισμός 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.



Οξύ	Βάση
Δότης	Δέκτης
πρωτονίων	πρωτονίων

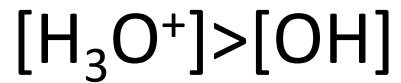


$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+] [\text{OH}^-] = [\text{H}^+] [\text{OH}^-]$$

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

Όξινα, βασικά και ουδέτερα διαλύματα

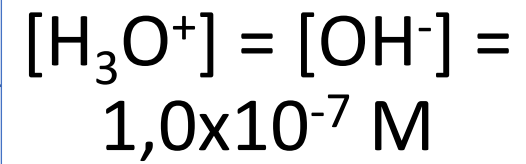
Όξινα
διαλύματα



Βασικά
διαλύματα



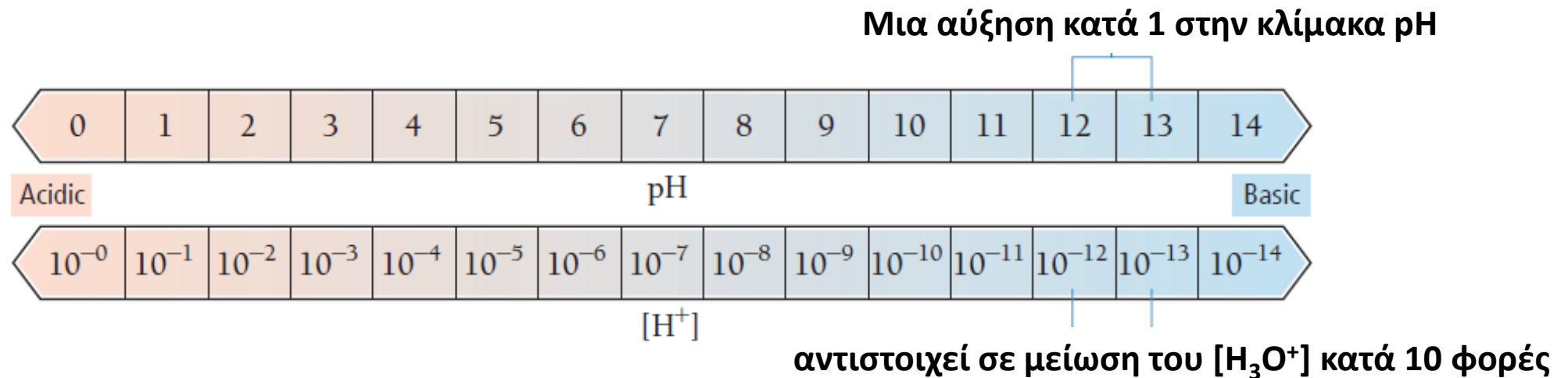
Ουδέτερα
διαλύματα



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

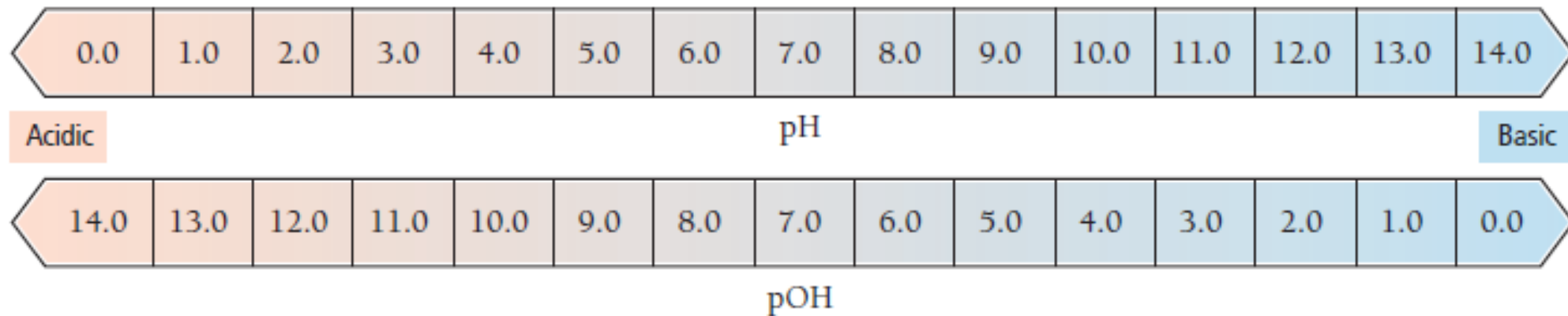
Ουσία	pH
Γαστρικός χυμός (ανθρώπινο στομάχι)	1.0 - 3.0
Λάιμς	1,8 - 2,0
Λεμόνια	2,2 - 2,4
Αναψυκτικά	2.0 - 4.0
Δαμάσκηνα	2,8 - 3,0
Κρασιά	2,8 - 3,8
Μήλα	2,9 - 3,3
Ροδάκινα	3,4 - 3,6
Κεράσια	3,2 - 4,0
Μπύρες	4,0 - 5,0
Νερό βροχής (μη μολυσμένο)	5,6
Ανθρώπινο αίμα	7,3 - 7,4
Ασπράδια αυγών	7,6 - 8,0
Γάλα 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 $[\text{OH}^-]$

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

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

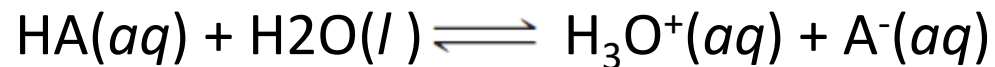


Υπολογισμός του pH ισχυρών και ασθενών οξέων

- Η συγκέντρωση H_3O^+ 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 H_3O^+ δεν είναι ίση με τη συγκέντρωση του ασθενούς οξέος



	[HA]	[H ₃ O ⁺]	[A ⁻]
Αρχική	0.10	≈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



- K μικρό, x μικρό
- Έλεγχος αξιοπιστίας προσέγγισης

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

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

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

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

$$x = 0,0029$$

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

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_2



	$[\text{HNO}_2]$	$[\text{H}_3\text{O}^+]$	$[\text{NO}_2^-]$
Αρχική	2.5	≈ 0.00	0.00
Μεταβολή	-x	+x	+x
Ισορροπία	2.5-x	x	x

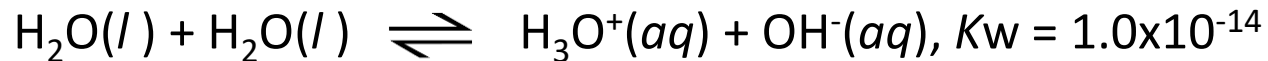
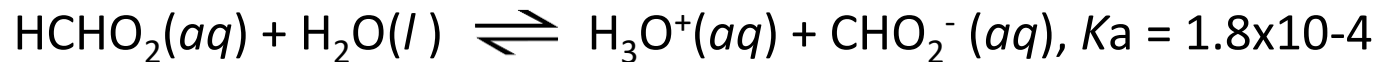
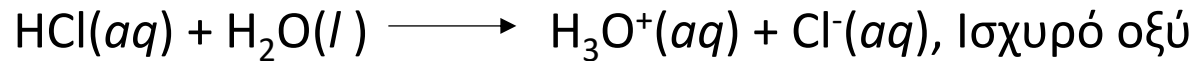
$$\begin{aligned}\text{Ποσοστό ιονισμού (\%)} &= \frac{0.034 \text{ M}}{2.5 \text{ M}} \times 100 \% \\ &= 1.4\%\end{aligned}$$

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

Μίξη ενός ασθενούς οξέος με ένα ισχυρό οξύ

➤ Ο σχηματισμός H_3O^+ 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

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

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

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

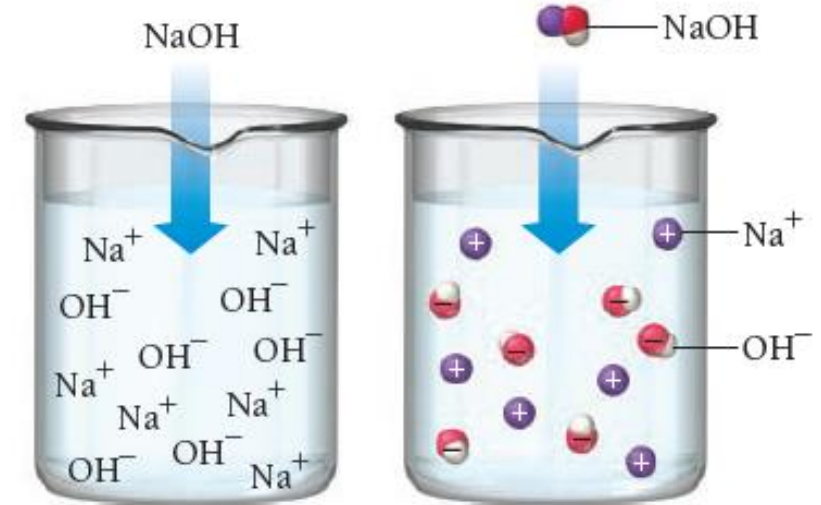
- HCl συμβάλλει 0,10 M
- Το HCHO_2 συνεισφέρει 0,00018 M
- $[\text{H}_3\text{O}^+] = 0,10 \text{ M} + 0,00018 \text{ M} = 0,10 \text{ M}$

Ισχυρές βάσεις

- Βάση που διαλύεται πλήρως σε διάλυμα



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

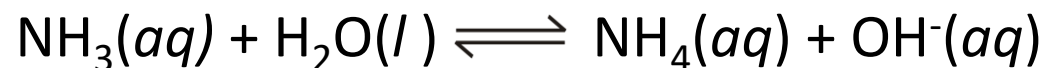


- Οι βάσεις που περιέχουν δύο ιόντα OH⁻ διαχωρίζονται σε ένα βήμα

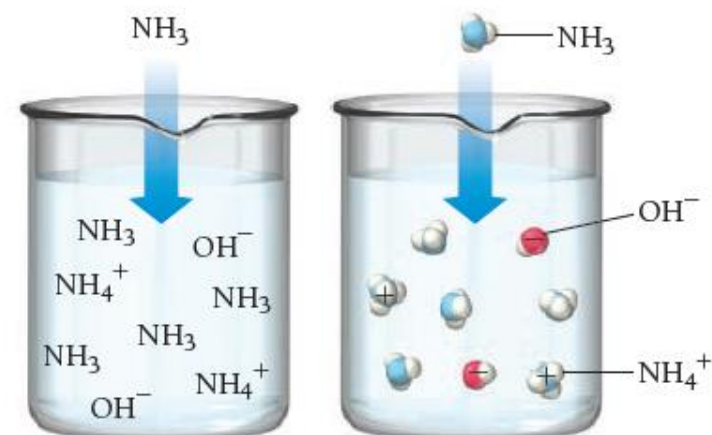


Ασθενείς βάσεις

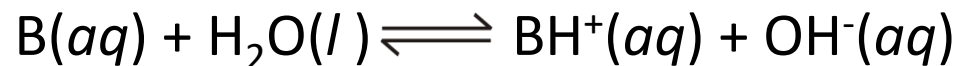
- Παράγουν OH^- δεχόμενοι ένα πρωτόνιο από το νερό, ιονίζοντας το νερό για να σχηματίσουν OH^-



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

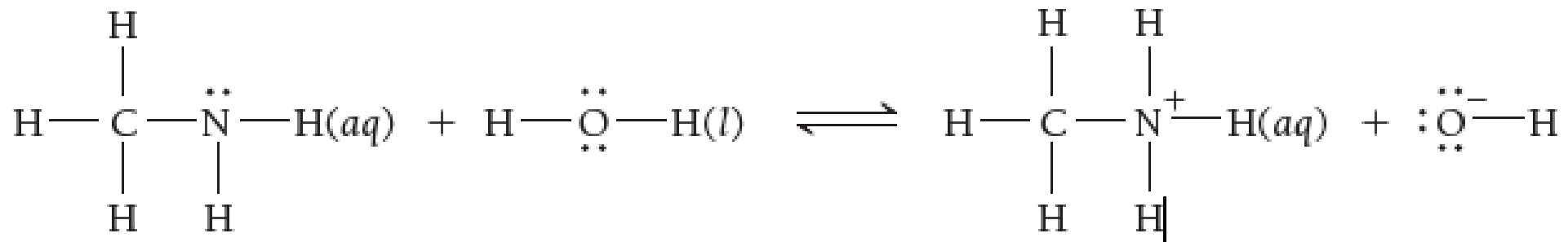
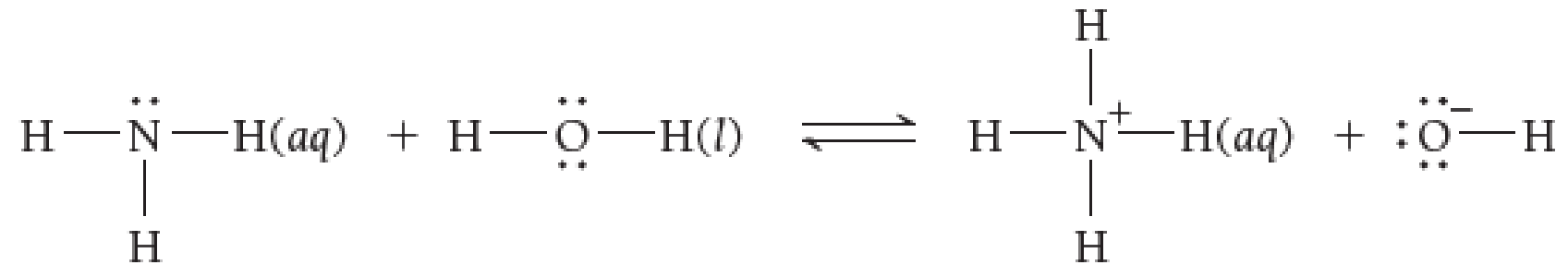


- Η έκταση του ιονισμού μιας ασθενούς βάσης προσδιορίζεται ποσοτικά με τον ιονισμό της σταθεράς βάσης (K_b).



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

Μονήρη ζεύγη ηλεκτρονίων στις ασθενείς βάσεις

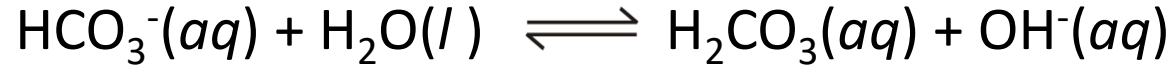


Γιατί το KOH ή NaOH- οι οποίες είναι πλήρως διαλυτές και δρουν ως ισχυρές βάσεις- δεν χρησιμοποιούνται στα αντιόξινα;

- Εναιωρήματα από $\text{Mg}(\text{OH})_2$ και $\text{Al}(\text{OH})_3$
- Το εναιώρημα $\text{Mg}(\text{OH})_2$ παρέχει μια σταθερή συγκέντρωση διαλυμένων ιόντων OH^- για την εξουδετέρωση του στομαχικού οξέος.



Οξεοβασικές ιδιότητες Ιόντων και Αλάτων

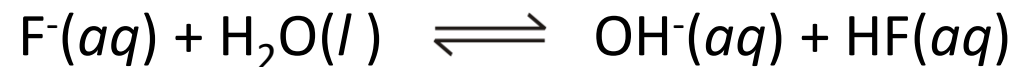


- Το διττανθρακικό ιόν, δεν υπάρχει από μόνο του, αλλά πρέπει να συνδεθεί με ένα αντισταθμιστικό ιόν για να σχηματίσει μια ιοντική ένωση, που ονομάζεται **άλας**.
- Το διττανθρακικό ιόν, δρα ως ασθενής βάση, ιονίζοντας το νερό για να σχηματίσει ένα βασικό διάλυμα.
- Το pH ενός διττανθρακικού νατρίου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

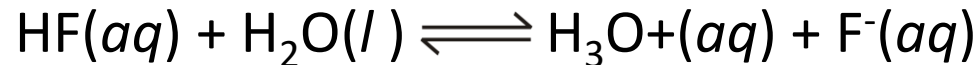
Ανιόντα ως ασθενείς βάσεις

- 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).

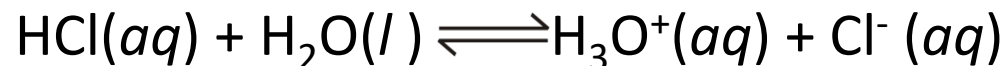
Ασθενής βάση



Ισορροπία προς τα αριστερά



Ισορροπία προς τα δεξιά

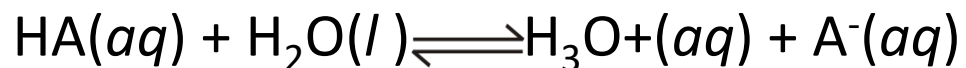


Ισχύς συζυγών οξεοβασικών ζευγών

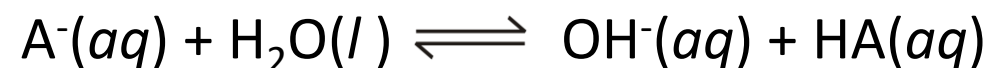
Acid		Base	
Strong	HCl	Cl ⁻	Neutral
	H ₂ SO ₄	HSO ₄ ⁻	
	HNO ₃	NO ₃ ⁻	
	H ₃ O ⁺	H ₂ O	Weak
Weak	HSO ₄ ⁻	SO ₄ ²⁻	
	H ₂ SO ₃	HSO ₃ ⁻	
	H ₃ PO ₄	H ₂ PO ₄ ⁻	
	HF	F ⁻	
	HC ₂ H ₃ O ₂	C ₂ H ₃ O ₂ ⁻	
	H ₂ CO ₃	HCO ₃ ⁻	
	H ₂ S	HS ⁻	
	HSO ₃ ⁻	SO ₃ ²⁻	
	H ₂ PO ₄ ⁻	HPO ₄ ²⁻	
	HCN	CN ⁻	
	NH ₄ ⁺	NH ₃	
	HCO ₃ ⁻	CO ₃ ²⁻	
	HPO ₄ ²⁻	PO ₄ ³⁻	
	H ₂ O	OH ⁻	Strong
Negligible	HS ⁻	S ²⁻	
	OH ⁻	O ²⁻	

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

- Υπολογισμός Kb για το ανιόν που δρα ως βάση
- Ka του αντίστοιχου οξέος



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



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

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

$$K_a \times K_b = K_w$$

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

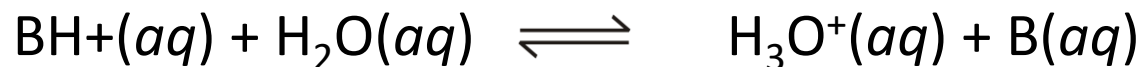
Κατιόντα ως ασθενή οξέα

➤ Τα κατιόντα μπορούν να δρουν ως ασθενή οξέα

1. Κατιόντα που είναι τα αντισταθμιστικά ιόντα ισχυρών βάσεων

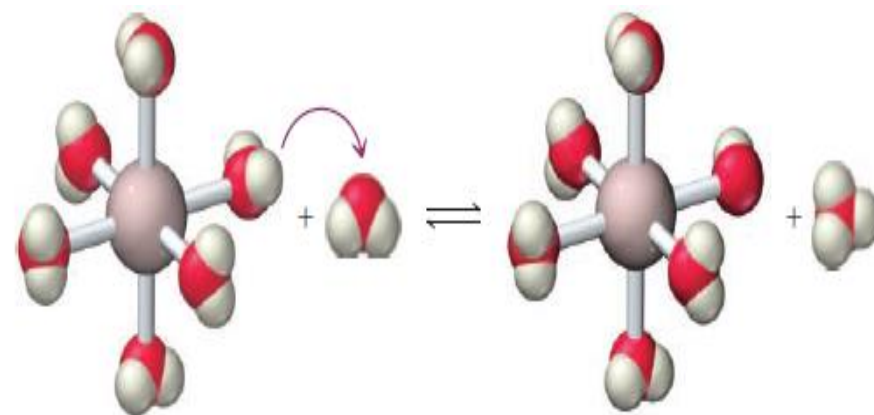
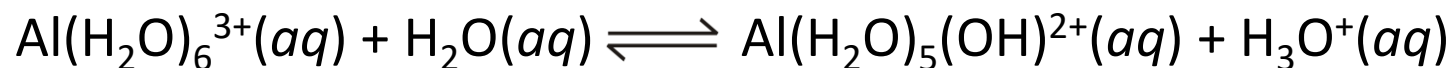
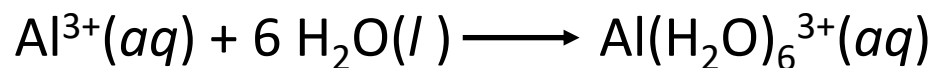
τα κατιόντα που είναι τα αντισταθμιστικά ιόντα των ισχυρών βάσεων είναι τα ίδια ουδέτερο pH π.χ Na^+ , K^+ και Ca^{2+} είναι τα αντισταθμιστικά ιόντα των ισχυρών βάσεων NaOH , KOH και Ca(OH)_2

2. κατιόντα που είναι τα συζυγή οξέα ασθενών βάσεων



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

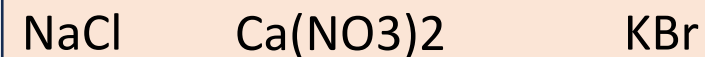
3. κατιόντα που είναι μικρά, ισχυρά φορτισμένα μέταλλα.



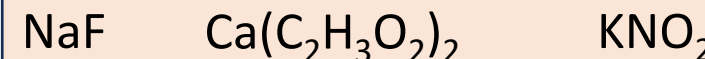
Τα μικρά, υψηλά φορτισμένα μεταλλικά κατιόντα, όπως τα Al^{3+} και Fe^{3+} , σχηματίζουν ασθενώς όξινα διαλύματα.

Όξινα, βασικά ή ουδέτερα διαλύματα αλάτων

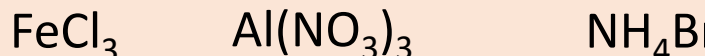
1. Άλατα στα οποία ούτε το κατιόν ούτε το ανιόν δρα ως οξύ ή βάση σχηματίζουν διαλύματα με ουδέτερο pH



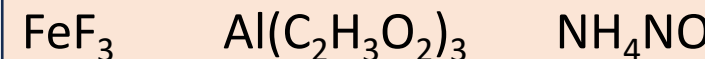
2. Άλατα στα οποία το κατιόν δεν δρα ως οξύ και το ανιόν δρα ως βάση σχηματίζουν βασικά διαλύματα



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

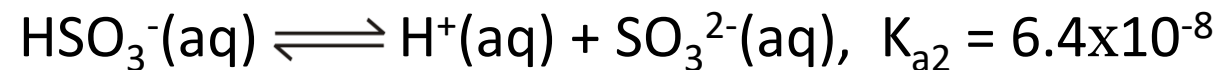
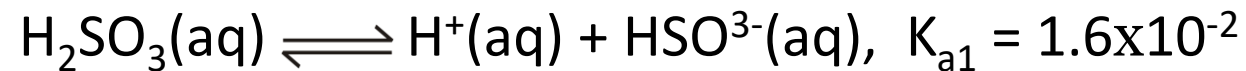


4. Άλατα στα οποία το κατιόν δρα ως οξύ και το ανιόν ως βάση σχηματίζουν διαλύματα στα οποία το pH εξαρτάται από τη σχετική ισχύ του οξέος και της βάσης.



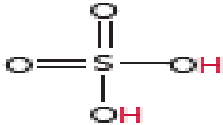
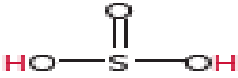
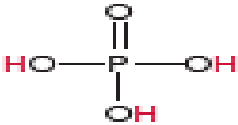
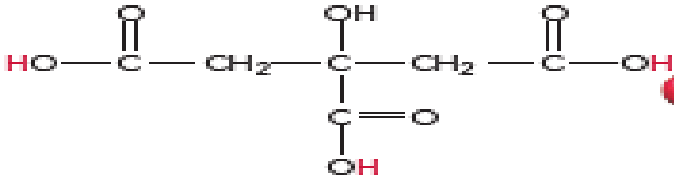
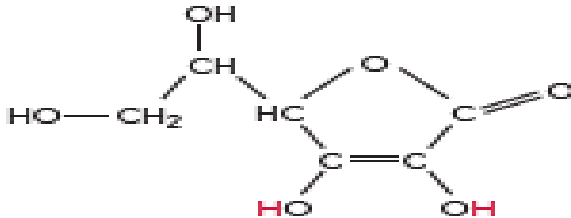
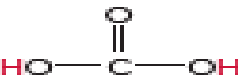
Πολυπρωτικά οξέα

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

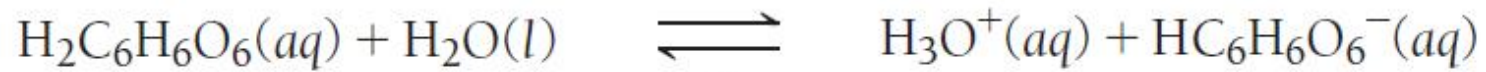


$$K_{a1} > K_{a2}$$

Κοινά πολυπρωτικά οξέα και σταθερές ιονισμού

Name (Formula)	Structure	Space-Filling Model	K_{a1}	K_{a2}	K_{a3}
Sulfuric Acid (H_2SO_4)			Strong	1.2×10^{-2}	
Oxalic Acid ($H_2C_2O_4$)			6.0×10^{-2}	6.1×10^{-5}	
Sulfurous Acid (H_2SO_3)			1.6×10^{-2}	6.4×10^{-8}	
Phosphoric Acid (H_3PO_4)			7.5×10^{-3}	6.2×10^{-8}	4.2×10^{-13}
Citric Acid ($H_3C_6H_5O_7$)			7.4×10^{-4}	1.7×10^{-5}	4.0×10^{-7}
Ascorbic Acid ($H_2C_6H_6O_6$)			8.0×10^{-5}	1.6×10^{-12}	
Carbonic Acid (H_2CO_3)			4.3×10^{-7}	5.6×10^{-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 $\text{H}_2\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6$

Δυναμικά 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^+).
- Ένα θετικό μερικό φορτίο στο άτομο του υδρογόνου διευκολύνει την απώλεια.



Μη όξινο



Μη όξινο



Όξινο

Δυναμικά 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

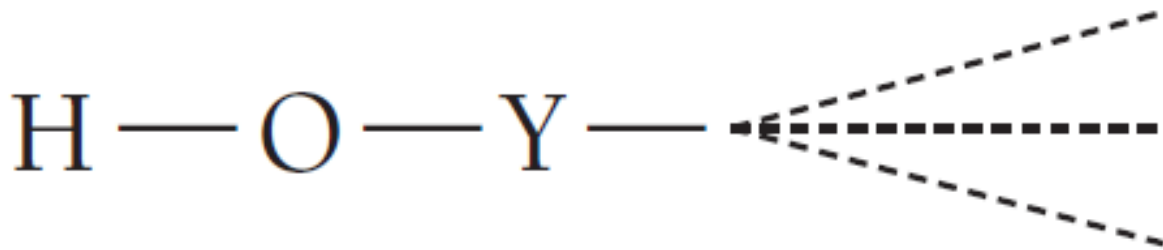
Αύξηση της ηλεκτραρνητικότητας
Αύξηση της οξύτητας

Μείωση της ισχύς δεσμού
Αύξηση της οξύτητας

6A	7A
H ₂ O	HF
H ₂ S	HCl
H ₂ Se	HBr
H ₂ Te	HI

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.



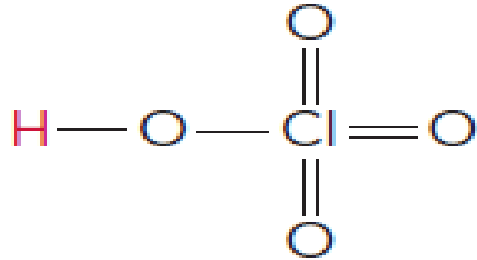
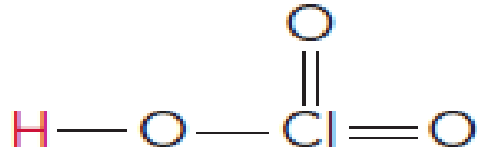
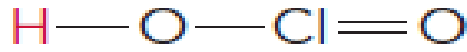
Η ηλεκτραρνητικότητα του Y

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

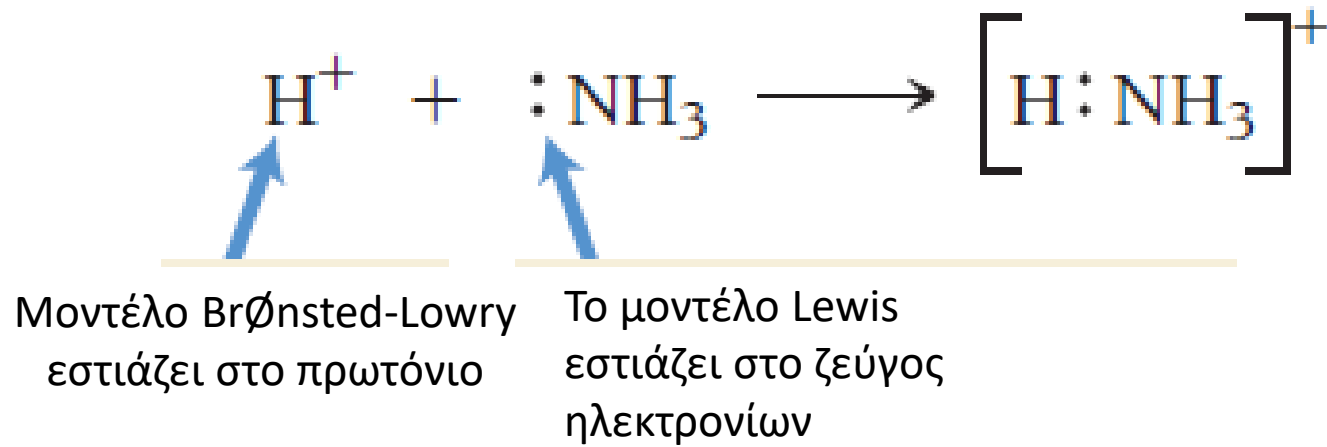
Οξύ	Ηλεκτραρνητικότητα	K_a
H—O—I	2.5	2.3×10^{-11}
H—O—Br	2.8	2.0×10^{-9}
H—O—Cl	3.0	2.9×10^{-8}

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
HClO_4		Strong
HClO_3		1
HClO_2		1.1×10^{-2}
HClO		2.9×10^{-8}

Οξέα και βάσεις κατά Lewis

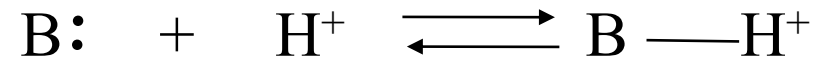


Οξύ = δέκτης ζεύγους e (ηλεκτρονιόφιλο)

Βάση = δότης ζεύγους e (πυρηνόφιλο ή νουκλεόφιλο)

Η εισφορά του Ηλεκτρονικού Ζεύγους

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

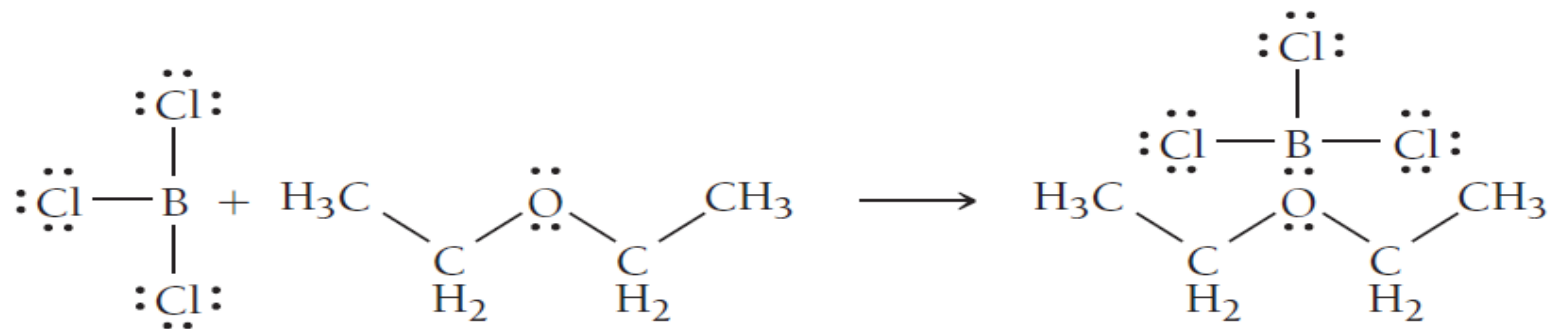
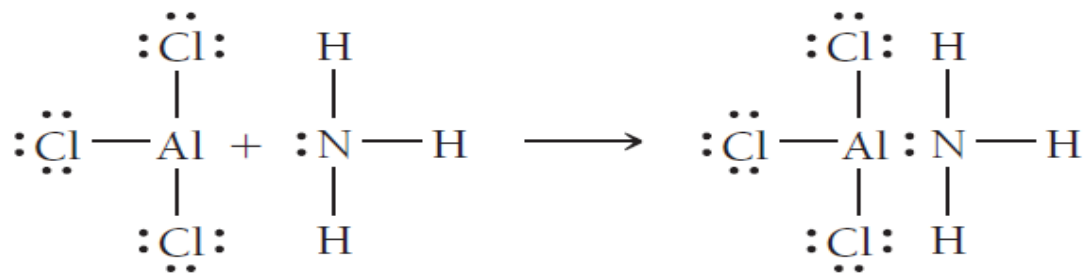
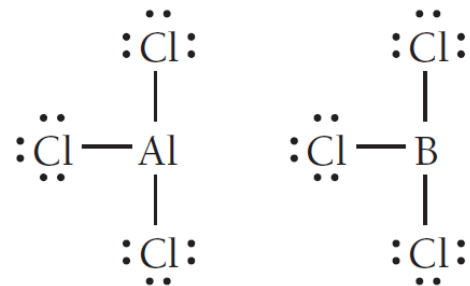


Το προϊόν οποιασδήποτε αντίδρασης οξέος-βάσεως κατά Lewis ονομάζεται προϊόν προσθήκης (adduct), και περιέχει έναν νέον ομοιοπολικό δεσμό

- 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

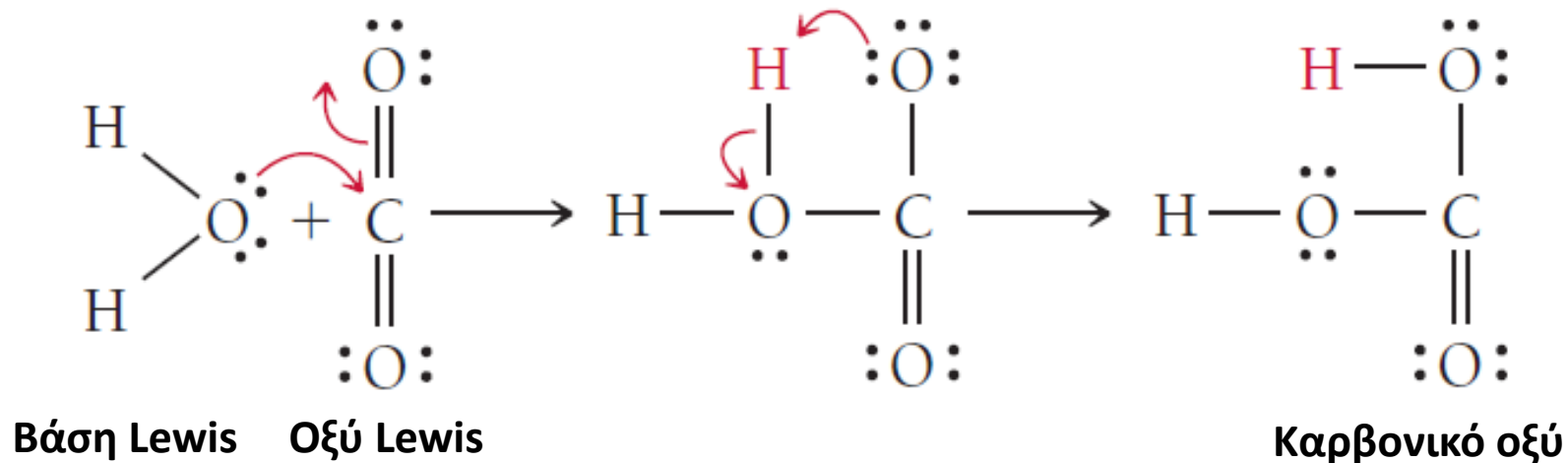
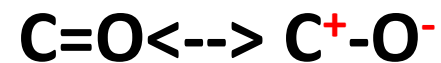
Μόρια που δρουν ως οξέα Lewis

Lewis οξέα: μόρια με μη συμπληρωμένες οκτάδες έχουν κενά τροχιακά



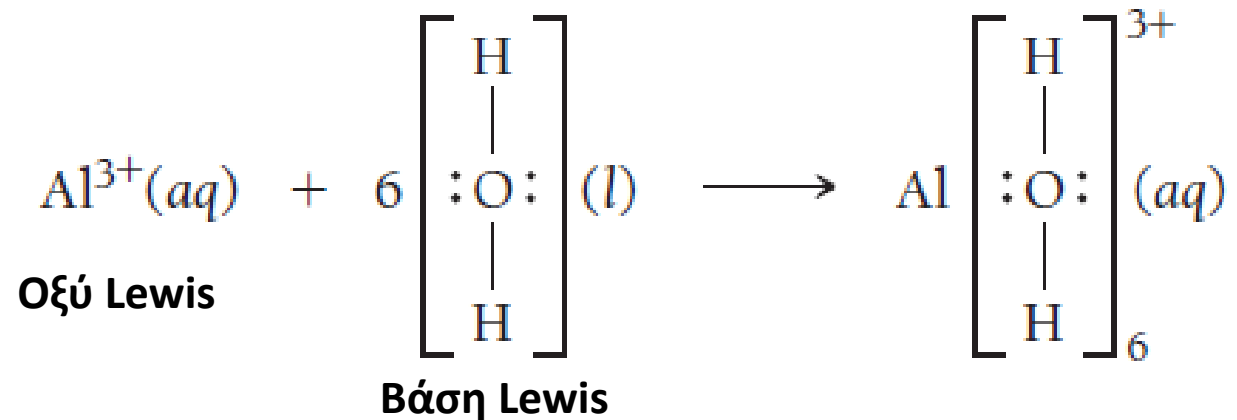
Η ομάδα του καρβονυλίου ως οξύ και βάση κατά Lewis

- Το άτομο του άνθρακα δεν έχει κενό τροχιακό αλλά τέτοιο τροχιακό δημιουργείται με μετάθεση της ηλεκτρονικής πυκνότητας



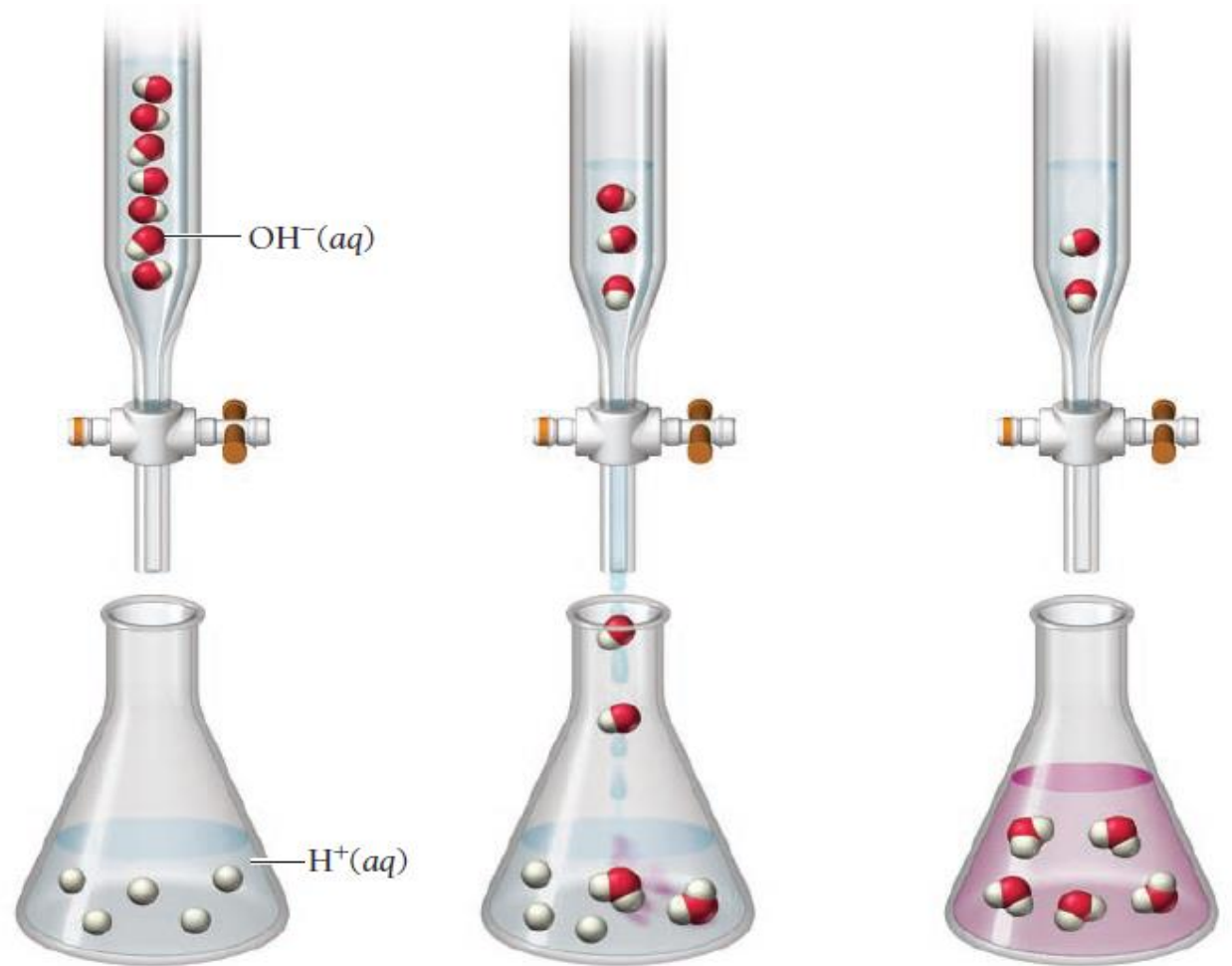
Κατιόντα που δρουν ως οξέα Lewis

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

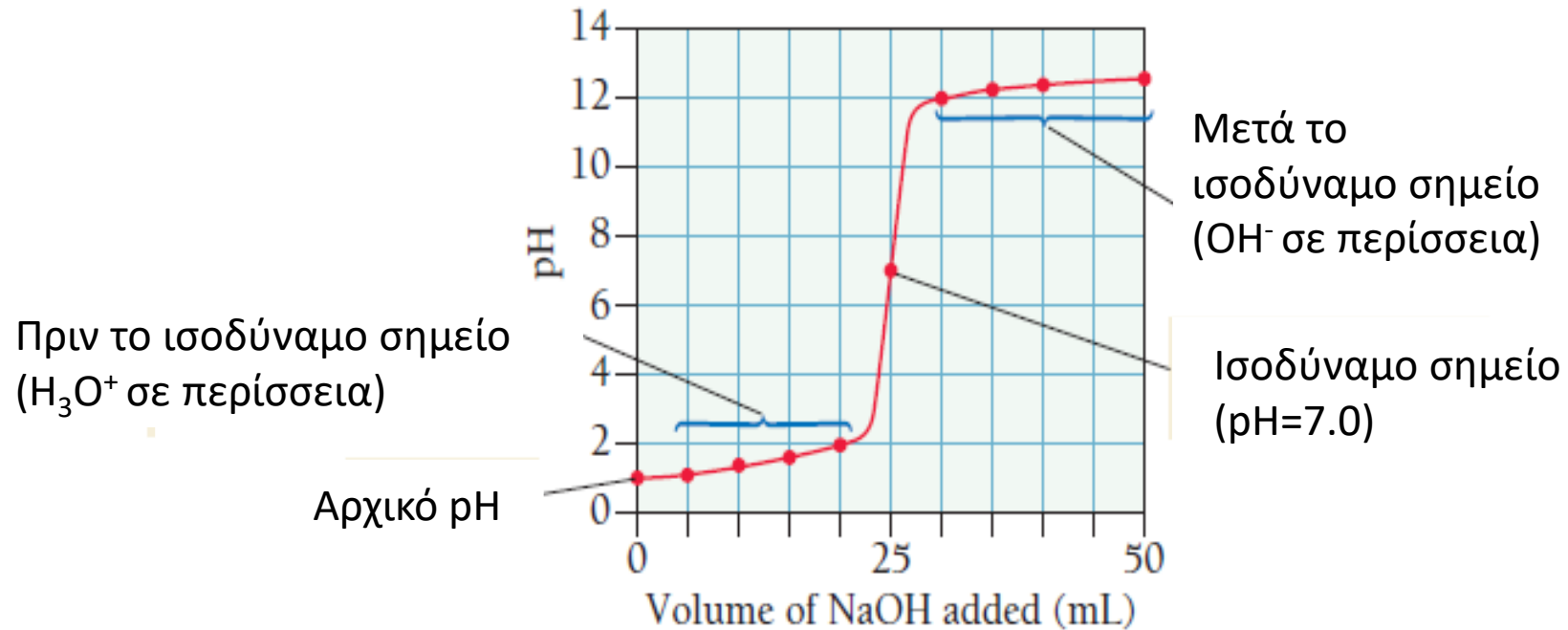


Οξεοβασική ογκομέτρηση

- Σε μια τιτλοδότηση, μια ουσία σε ένα διάλυμα γνωστής συγκέντρωσης αντιδρά με μια άλλη ουσία σε διάλυμα άγνωστης συγκέντρωσης.
- Στο ισοδύναμο σημείο - ο αριθμός των μορίων των OH^- που προστίθενται ισούται με τον αριθμό των μορίων των H^+ - η τιτλοδότηση έχει ολοκληρωθεί.



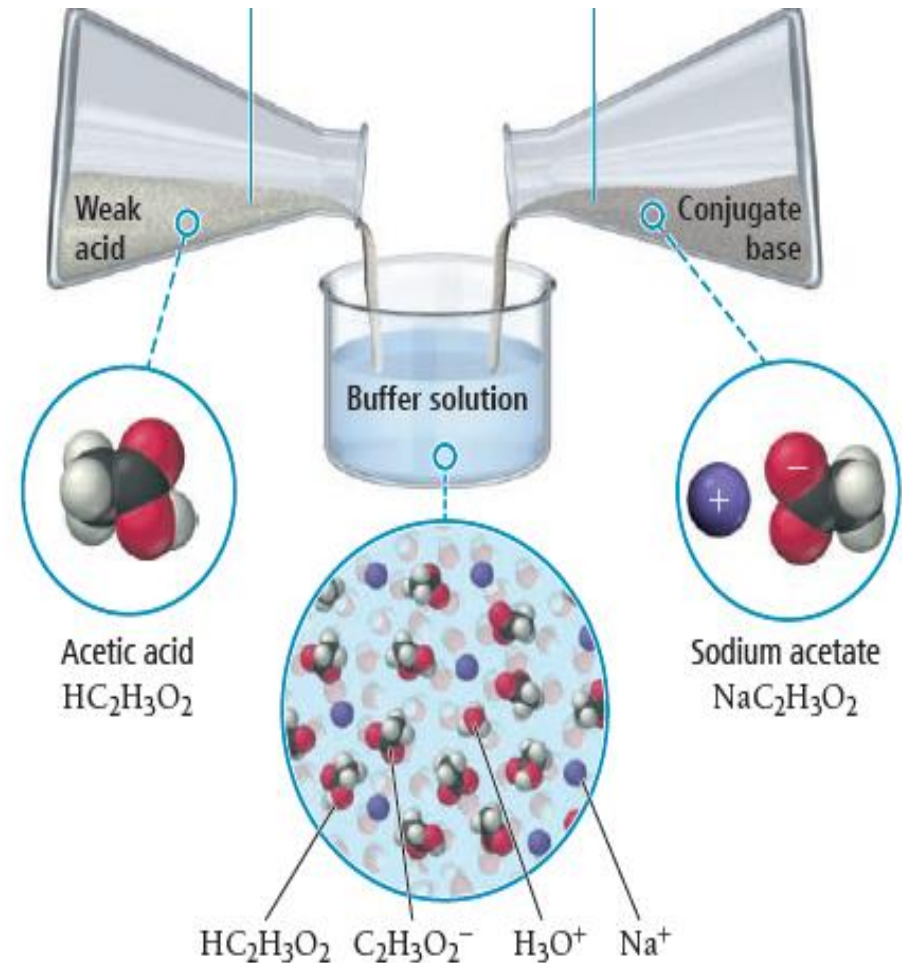
Καμπύλη pH κατά την τιτλοδότηση τιτλοδότηση ενός ισχυρού οξέος με μια ισχυρή βάση



- 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 $\text{pH} = 7,00$.
- 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
 $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$



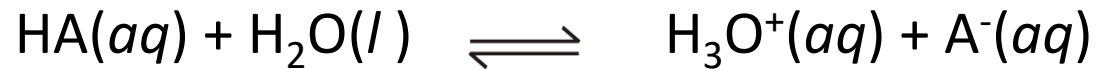
0.100 M
 $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$



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



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

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

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

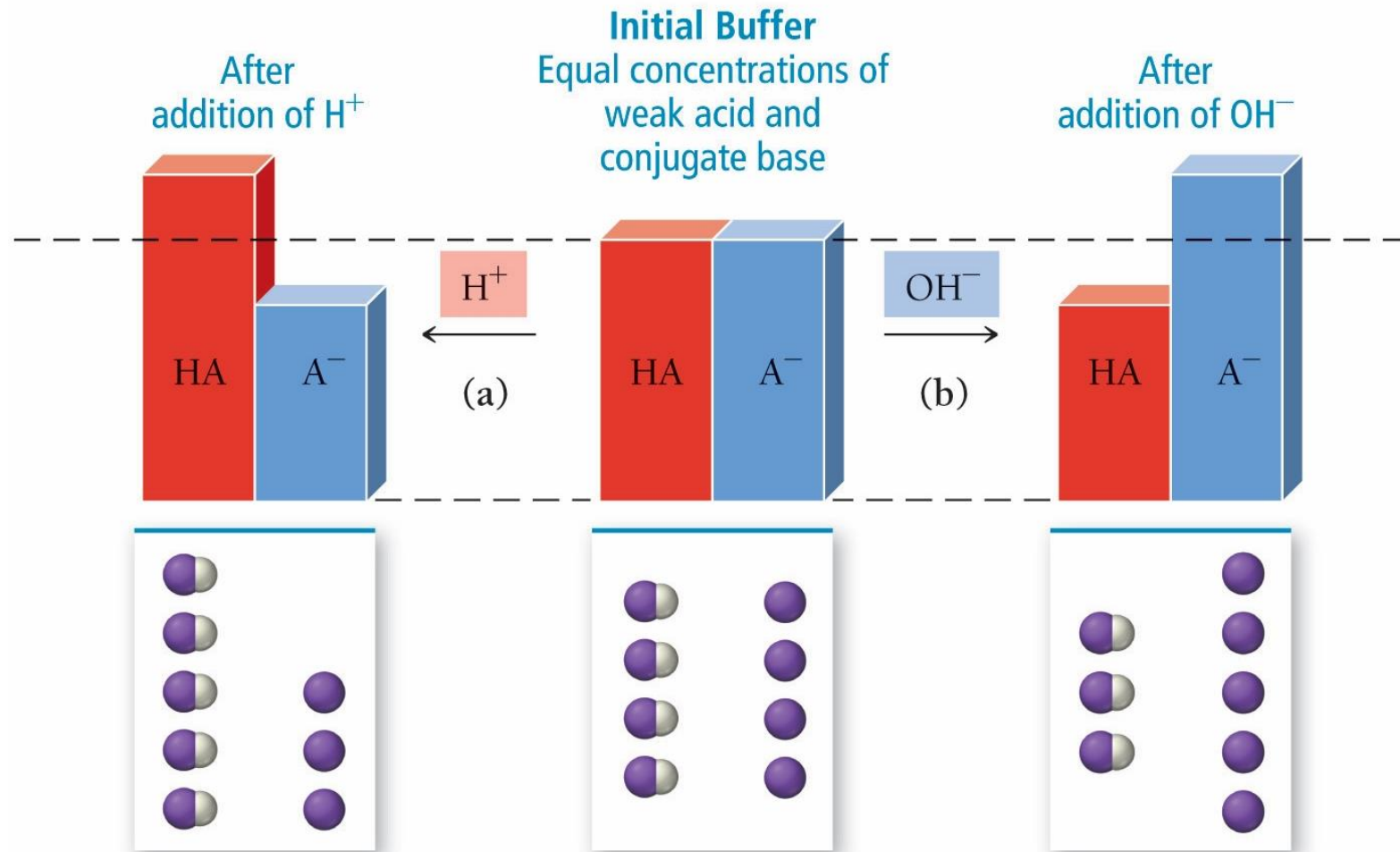
$$pH = pK_a + \log \frac{[A^-]}{[HA]}$$

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

Υπολογισμός των μεταβολών του pH σε ένα ρυθμιστικό διάλυμα

1. Υπολογισμός της στοιχειομετρίας.

2. Υπολογισμός ισορροπίας



Αποτελεσματικότητα ρυθμιστικού διαλύματος

- σχετικές ποσότητες του οξέος και του συζυγούς βάσης

0.10 mol HA και 0.10 mol A⁻; αρχικό pH = 5.00



Before addition	≈0.00 mol	0.100 mol	0.100 mol
Addition	0.010 mol	—	—
After addition	≈0.00 mol	0.090 mol	0.110 mol

% αλλαγή: 1.8 %

0.18 mol HA και 0.020 mol A⁻; αρχικό pH = 4.0



Before addition	≈0.00 mol	0.18 mol	0.020 mol
Addition	0.010 mol	—	—
After addition	≈0.00 mol	0.17 mol	0.030 mol

% αλλαγή: 5.0 %

- απόλυτες συγκεντρώσεις του οξέος και της συζυγούς βάσης

0.50 mol HA και 0.50 mol A⁻; αρχικό pH = 5.00



Before addition	≈0.00 mol	0.50 mol	0.50 mol
Addition	0.010 mol	—	—
After addition	≈0.00 mol	0.49 mol	0.51 mol

% αλλαγή: 0.4 %

0.050 mol HA και 0.050 mol A⁻; αρχικό pH = 5.00



Before addition	≈0.00 mol	0.050 mol	0.050 mol
Addition	0.010 mol	—	—
After addition	≈0.00 mol	0.040 mol	0.060 mol

% αλλαγή: 3.6 %

Περιοχή ρυθμιστικού διαλύματος

Οι σχετικές συγκεντρώσεις του οξέος και της συζυγούς βάσης δεν πρέπει να διαφέρουν περισσότερο από 10 φορές

Το **χαμηλότερο pH** για αποτελεσματικό ρυθμιστικό διάλυμα παρατηρείται όταν η βάση είναι το ένα δέκατο της συγκέντρωσης του οξέος.

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{ΒΑΣΗ}]}{[\text{ΟΞΥ}]}$$

$$= \text{pK}_a + \log 0.10$$

$$= \text{pK}_a - 1$$

Το **υψηλότερο pH** για αποτελεσματικό ρυθμιστικό διάλυμα παρατηρείται όταν η βάση είναι δεκαπλάσια της συγκέντρωσης του οξέος.

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{ΒΑΣΗ}]}{[\text{ΟΞΥ}]}$$

$$= \text{pK}_a + \log 10$$

$$= \text{pK}_a + 1$$

Ποιο οξύ θα επιλέγατε να συνδυάσετε με το άλας νατρίου του για να φτιάξετε ένα ρυθμιστικό διάλυμα με pH 4,25; Για την καλύτερη επιλογή, υπολογίστε την αναλογία της συζυγούς βάσης προς το οξύ που απαιτείται για την επίτευξη του επιθυμητού pH.

- A. Χλωριώδες οξύ (HClO_2) $\text{pK}_a = 1,95$
- B. Μυρμηκικό οξύ (HCHO_2) $\text{pK}_a = 3,74$
- Γ. Νιτρώδες οξύ (HNO_2) $\text{pK}_a = 3,34$
- Δ. Υποχλωριώδες οξύ (HClO) $\text{pK}_a = 7,54$

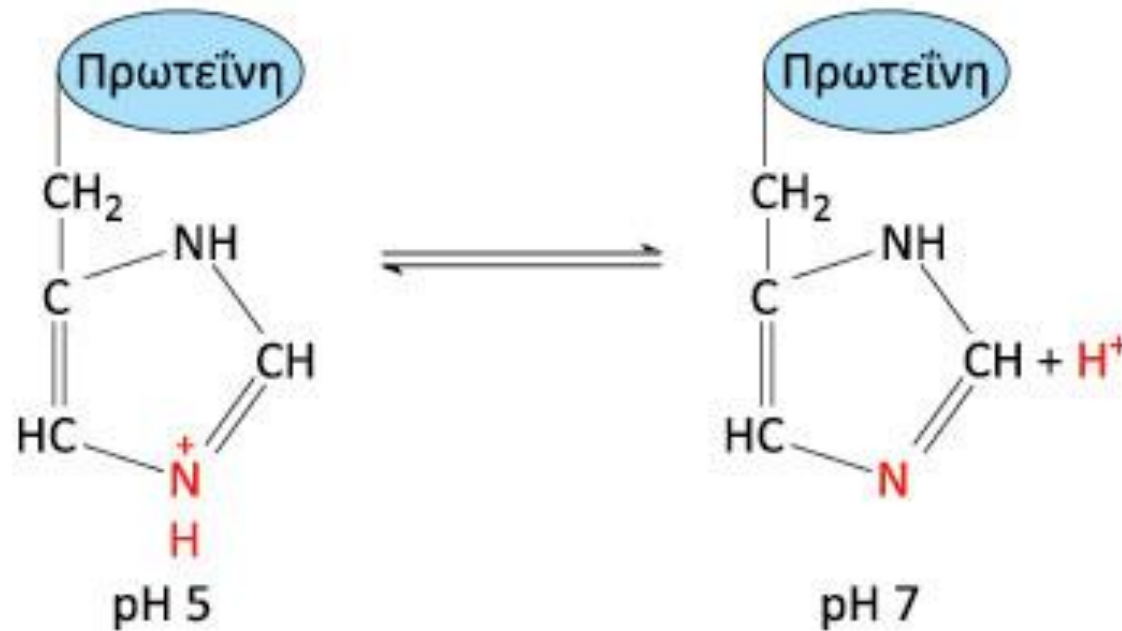
$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{ΒΑΣΗ}]}{[\text{ΟΞΥ}]}$$

$$4.25 = 3.74 + \log \frac{[\text{ΒΑΣΗ}]}{[\text{ΟΞΥ}]}$$

$$\frac{[\text{ΒΑΣΗ}]}{[\text{ΟΞΥ}]} = 3.24$$

Ιοντισμός της ιστιδίνης

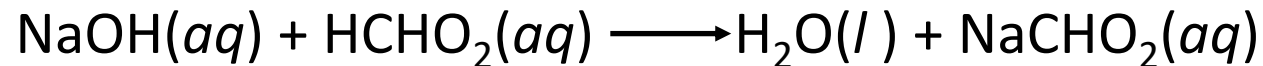
- Τα ενδοκυττάρια και εξωκυττάρια υγρά των πολυκύτταρων οργανισμών έχουν ένα χαρακτηριστικό και σχεδόν σταθερό pH.
- Η πλευρική αλυσίδα της ιστιδίνης έχει pKa 6,0.



Οι πρωτεΐνες που περιέχουν κατάλοιπα ιστιδίνης ασκούν αποτελεσματική ρυθμιστική δράση περίπου σε ουδέτερο pH.

Η τιτλοδότηση ενός ασθενούς οξέος με μια ισχυρή βάση

π.χ τιτλοδότηση 25,0 mL 0,100 M HCHO₂ 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

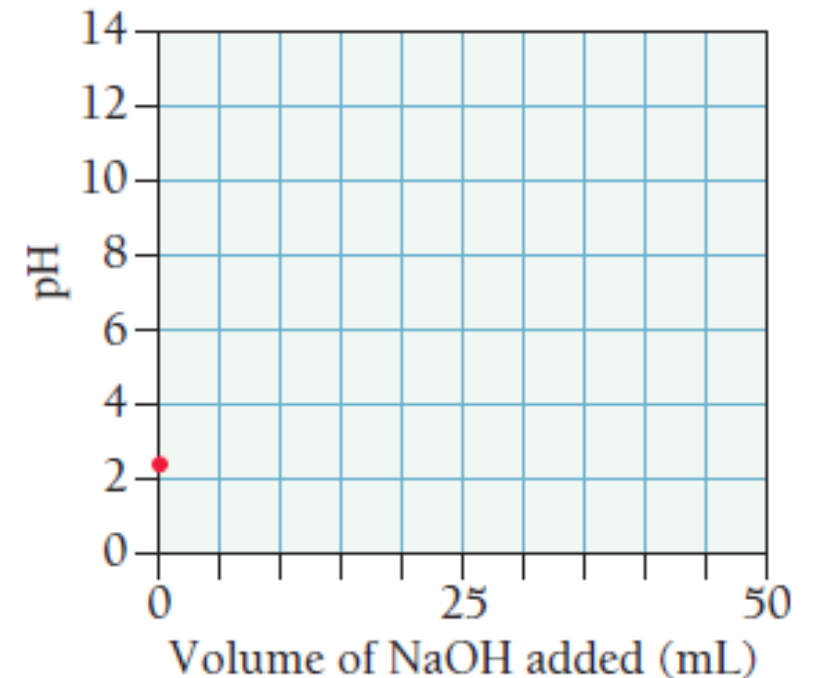
	HCHO_2	$[\text{H}_3\text{O}^+]$	$[\text{CHO}_2^-]$
Αρχική	0.100	≈ 0.00	0.00
Μεταβολή	-x	+x	+x
Ισορροπία	$0.100-x$	x	x

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{CHO}_2^-]}{[\text{HCHO}_2]} = \frac{x^2}{0.100-x} = 1.8 \times 10^{-4}$$
$$x = 4.24 \times 10^{-3}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 4.24 \times 10^{-3} \text{ M.}$$

$$\text{pH} = -\log(4.24 \times 10^{-3})$$

$$= 2.37$$

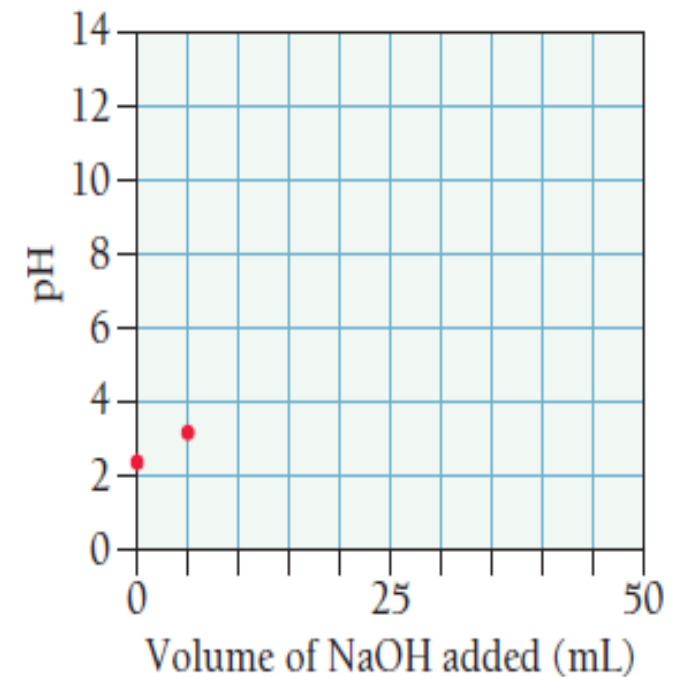


A. pH μετά την προσθήκη 5,00 mL NaOH

- το διάλυμα περιέχει σημαντικές ποσότητες τόσο του οξέος (HCHO_2) όσο και της συζυγούς βάσης του (CHO_2^-) - το διάλυμα είναι πλέον ρυθμιστικό διάλυμα

	OH^-	HCHO_2	H_2O	CHO_2^-
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

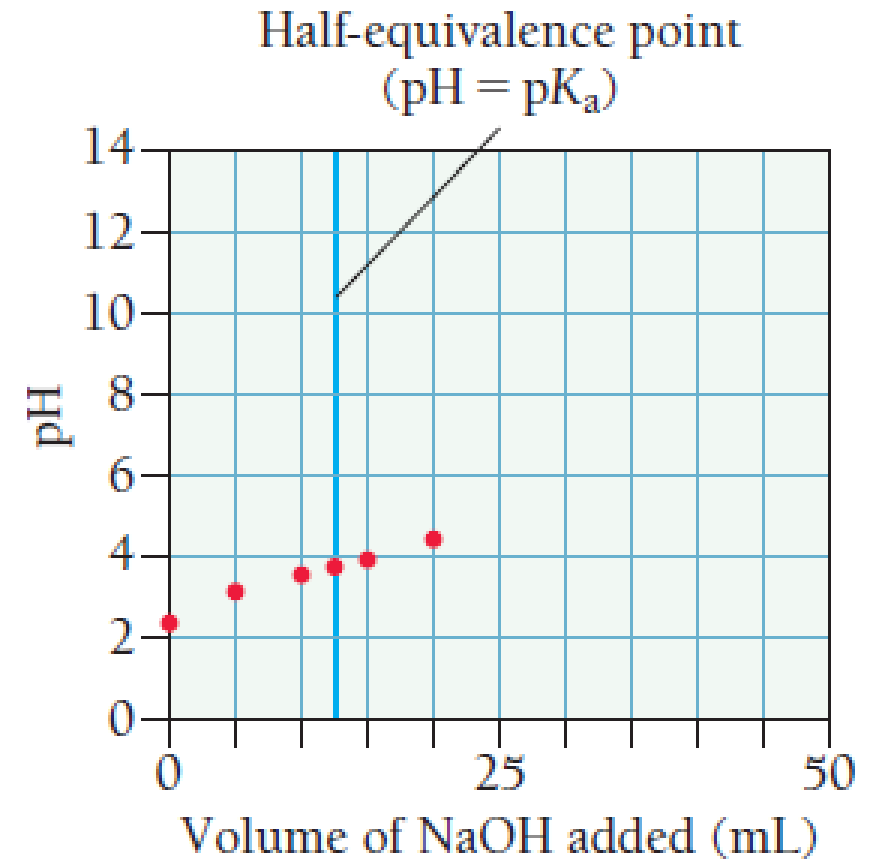
$$\begin{aligned}\text{pH} &= \text{pK}_a + \log \frac{[\text{base}]}{[\text{acid}]} \\ &= 3.74 + \log \frac{0.000500}{0.00200} \\ &= 3.74 - 0.60 \\ &= 3.14\end{aligned}$$



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_2	mol CHO_2^-	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

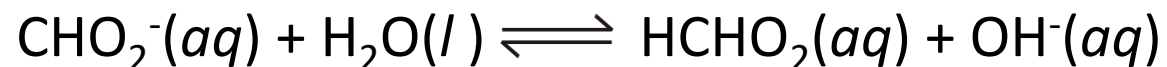


Γ. pH μετά την προσθήκη 25.0 mL NaOH

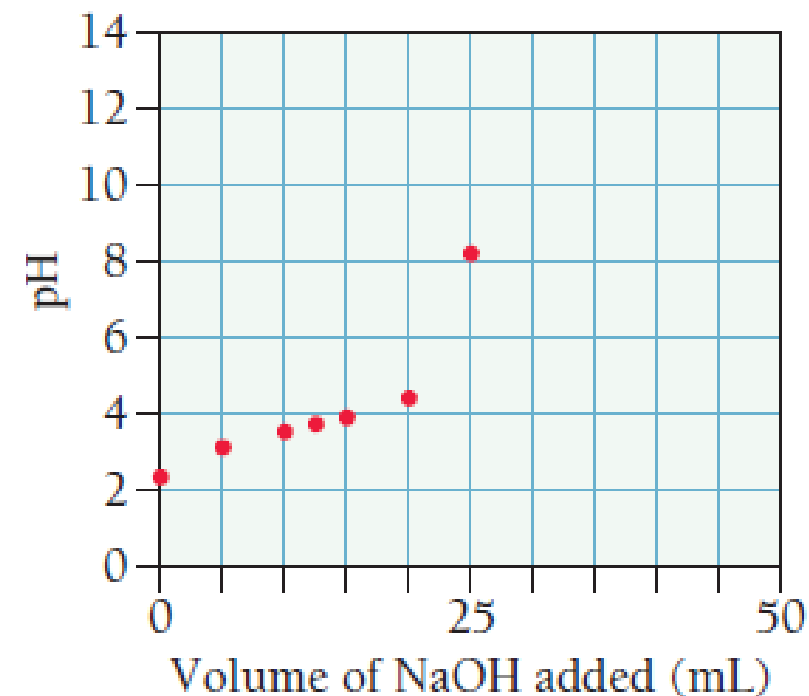
- Το διάλυμα δεν είναι πλέον ρυθμιστικό διάλυμα (δεν περιέχει πλέον σημαντικές ποσότητες ενός ασθενούς οξέος και της συζυγούς βάσης του)
- Αντίθετα, το διάλυμα περιέχει ένα ιόν (CHO_2^-) που δρα ως ασθενή βάση

	OH^-	HCHO_2	H_2O	CHO_2^-
Πριν την προσθήκη	≈ 0.00	0.00250 mol	-	0.0 mol
Προσθήκη	0.00250 mol	-	-	
Μετά την προσθήκη	≈ 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	≈ 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

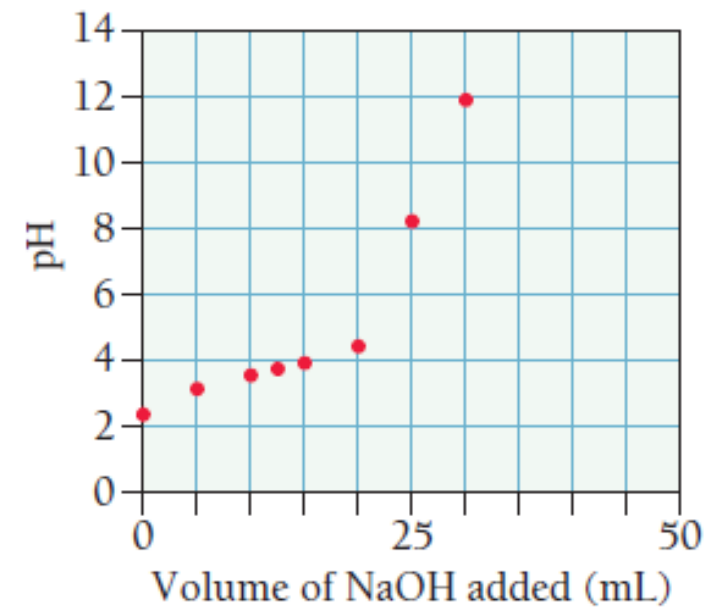
- Το διάλυμα είναι τώρα ένα μίγμα μιας ισχυρής βάσης (NaOH) και μιας ασθενούς βάσης (CHO_2^-).
- Η ισχυρή βάση υπερκαλύπτει πλήρως την ασθενή βάση

	OH^-	HCHO_2	H_2O	CHO_2^-
Πριν την προσθήκη	≈ 0.00	0.00250 mol	-	0.0 mol
Προσθήκη	0.00300 mol	-	-	
Μετά την προσθήκη	0.00050 mol	≈ 0.00 mol	-	0.00250 mol

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

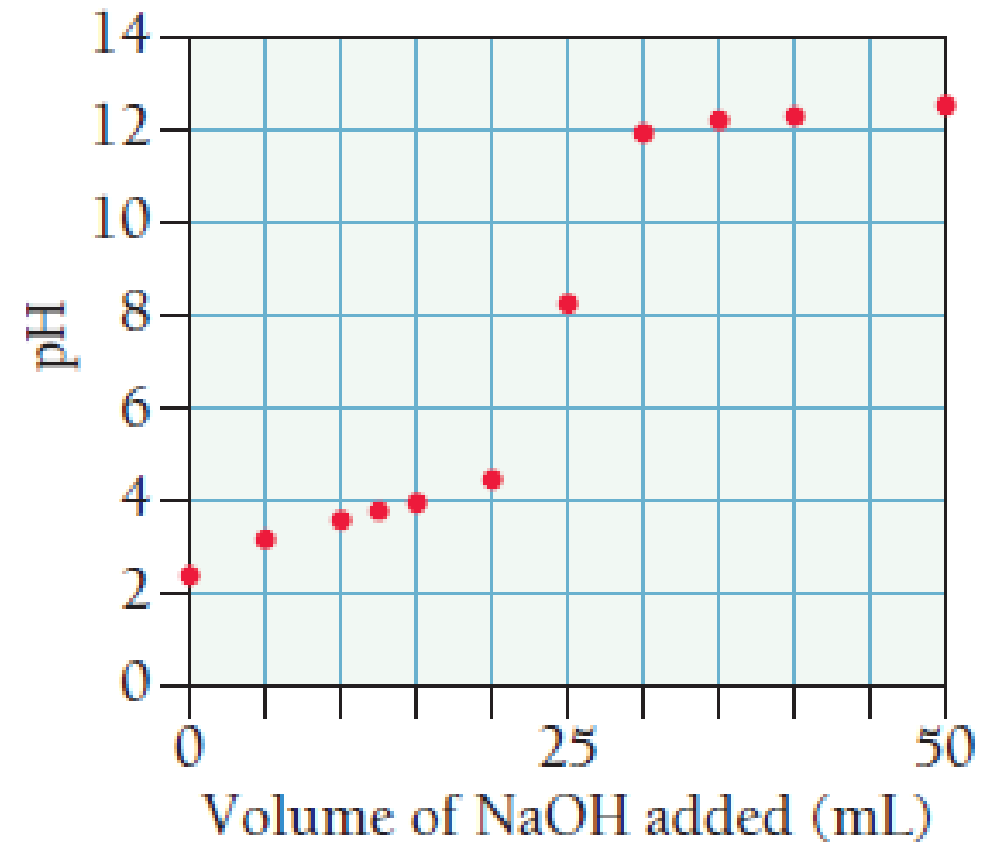
$$[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14} \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{10^{-14}}{[\text{OH}^-]} = 1.10 \times 10^{-12} \text{ M}$$

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



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

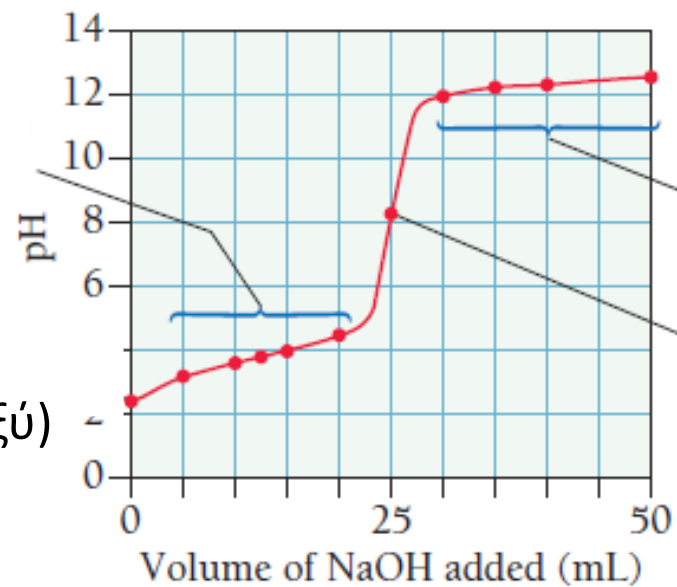
Όγκος (mL)	pH
35	12.22
40	12.36
50	12.52



Συνολική καμπύλη pH

Πριν από το σημείο
ισοδυναμίας
(εύρος ρυθμιστικού
διαστήματος)

Αρχικό pH
(ασθενές οξύ)

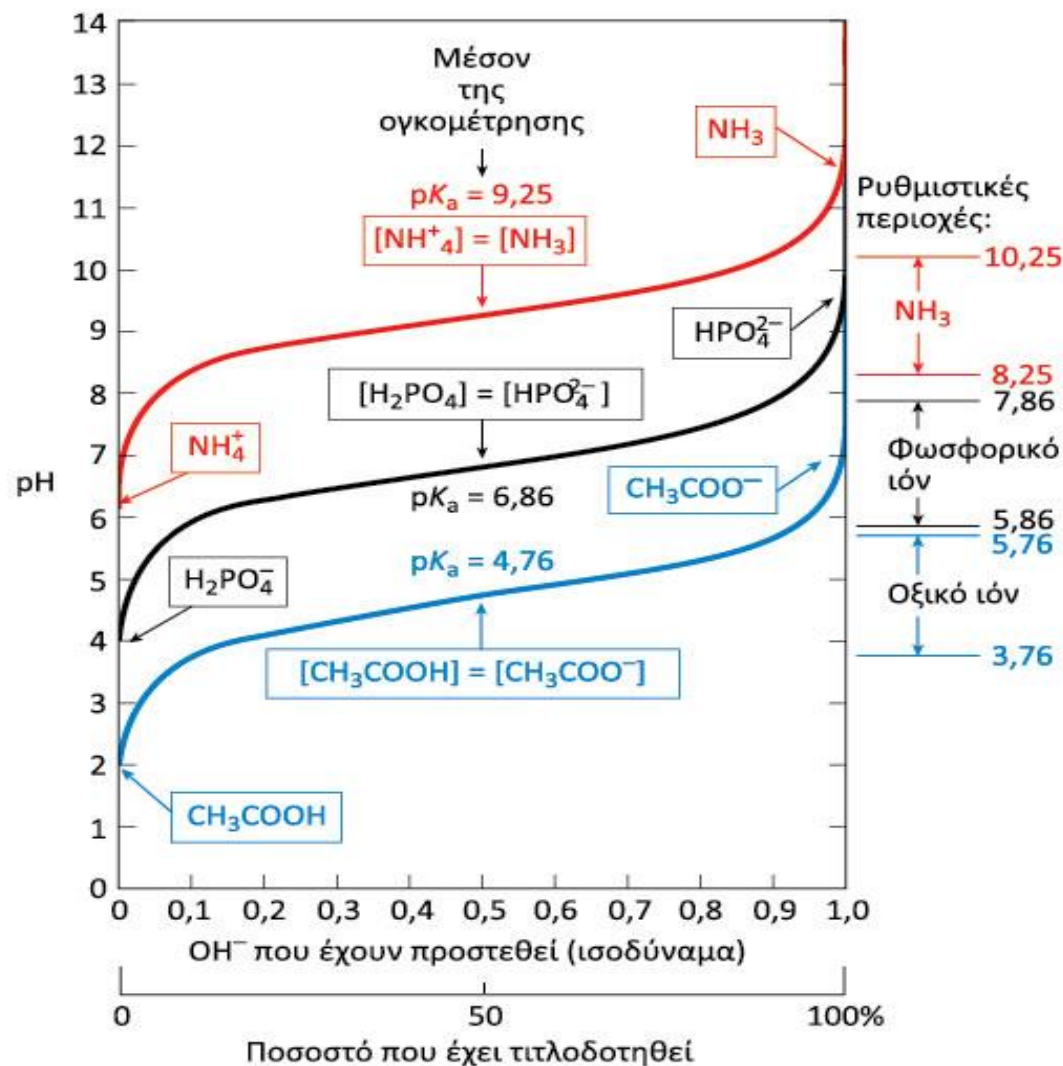


Μετά το ισοδύναμο σημείο
(OH- σε περίσσεια)

Ισοδύναμο σημείο
(ασθενής συζυγής βάση)

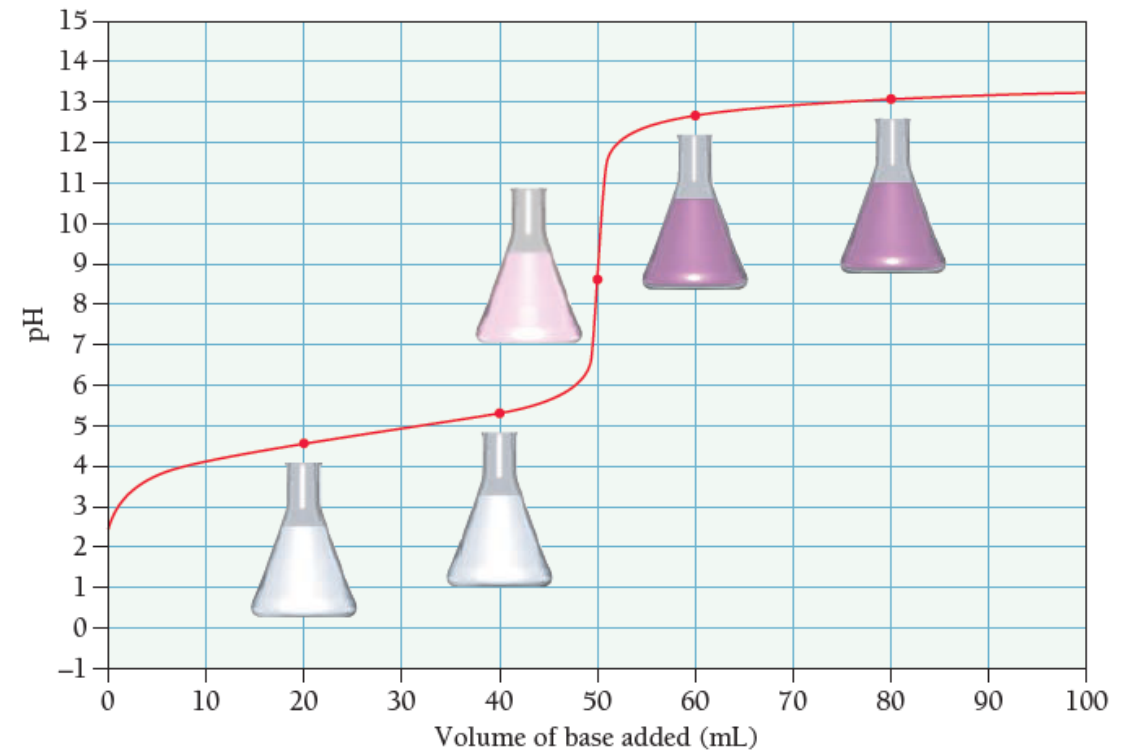
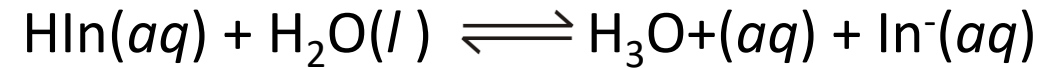
- Το αρχικό pH είναι αυτό του διαλύματος ασθενούς οξέος που πρόκειται να τιτλοδοτηθεί.
- Μεταξύ του αρχικού pH και του ισοδύναμου σημείου, το διάλυμα μετατρέπεται σε ρυθμιστικό διάλυμα.
- Στα μισά της απόστασης από το ισοδύναμο σημείο, τα συστατικά του ρυθμιστικού διαλύματος είναι ακριβώς ίσα και $\text{pH}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

Σύγκριση των καμπυλών ογκομετρησης τριών ασθενών οξέων

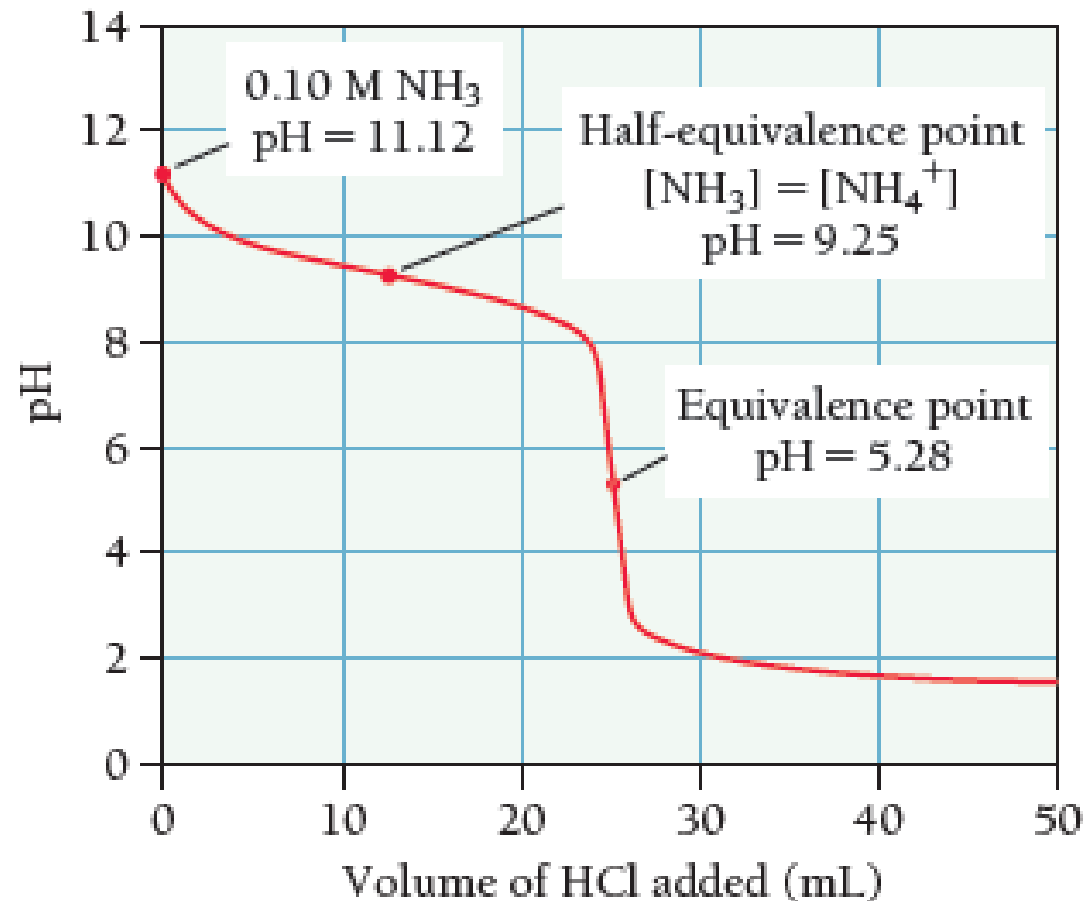


Δείκτες: Χρώματα εξαρτώμενα από το pH

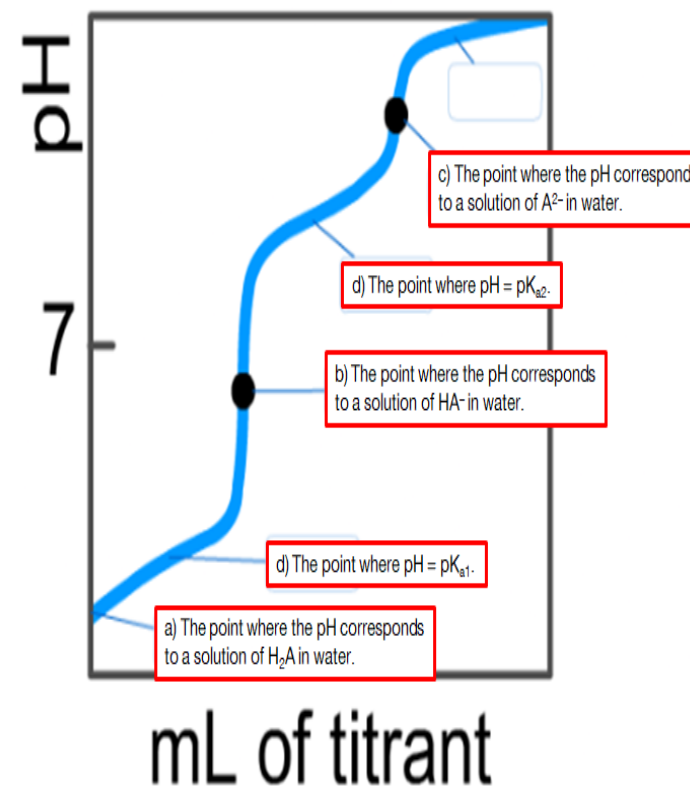
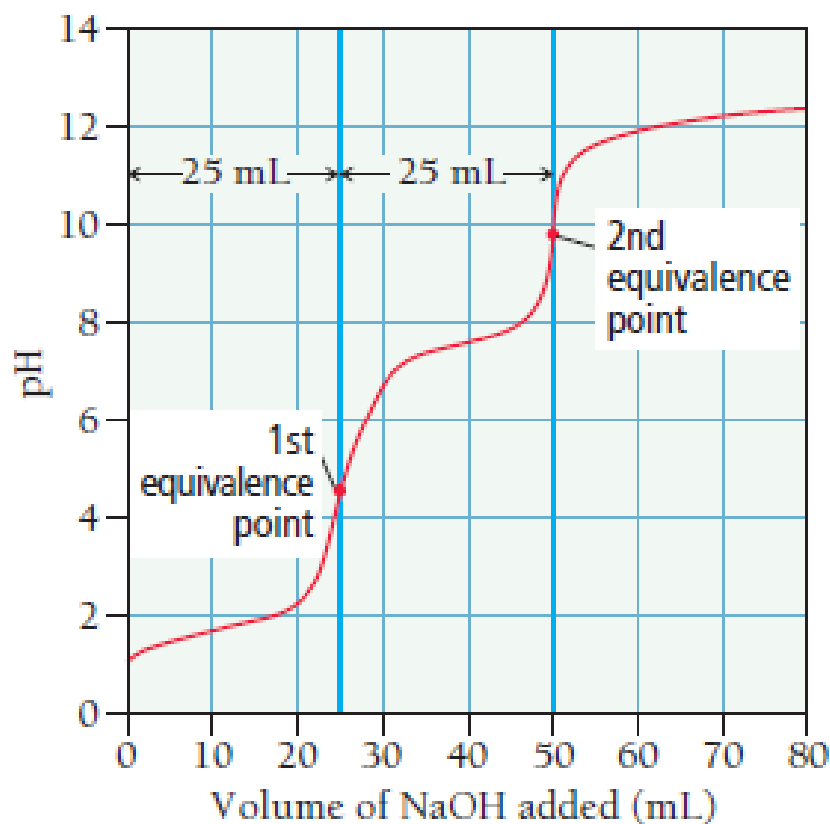
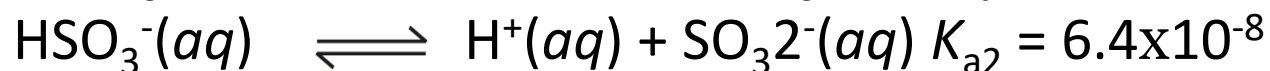
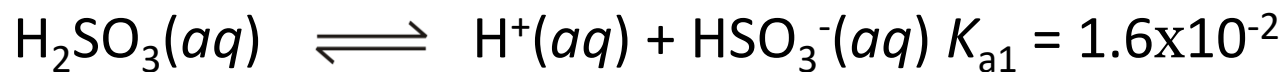
- Παρακολούθηση του pH μιας τιτλοδότησης
- Το σημείο όπου ο δείκτης αλλάζει χρώμα-ονομάζεται τελικό σημείο
- Ο δείκτης είναι το ίδιο ένα ασθενές οργανικό οξύ που έχει διαφορετικό χρώμα από αυτό της συζυγούς βάσης του.



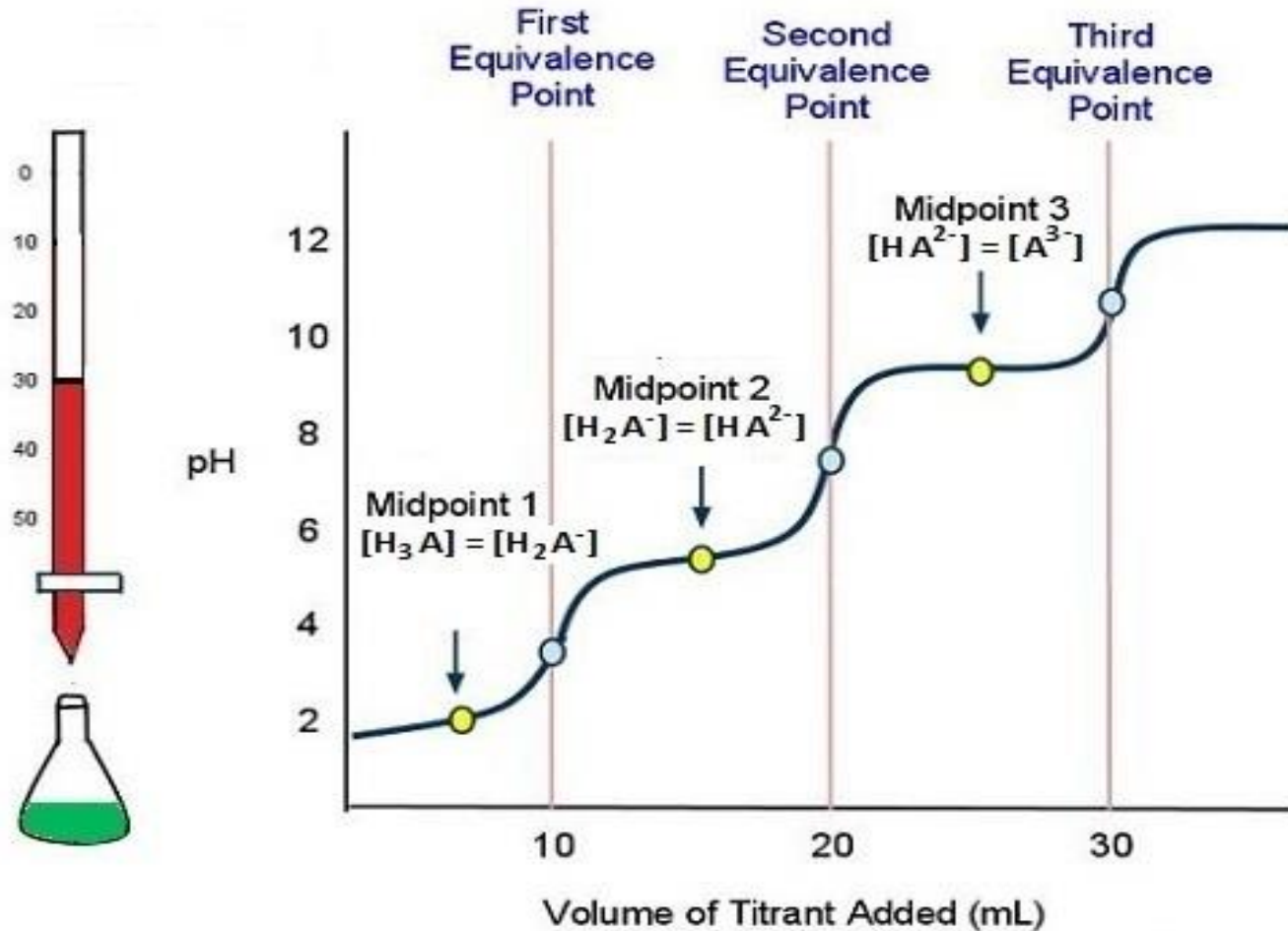
Η τιτλοδότηση μιας ασθενούς βάσης με ένα ισχυρό οξύ



Η τιτλοδότηση ενός πολυπρωτικού οξέος

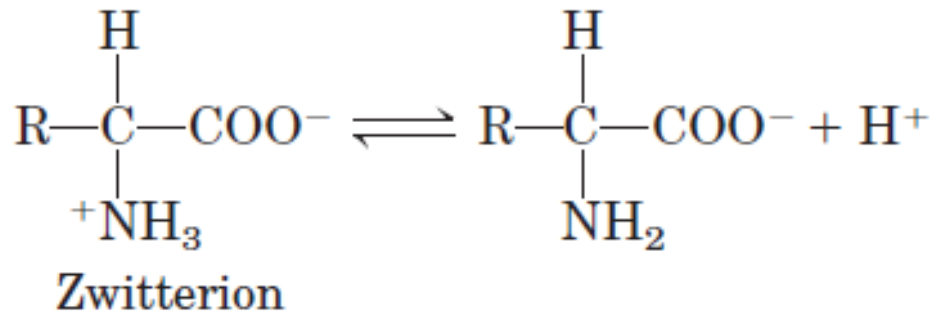


Καμπύλη ογκομέτρησης H_3A

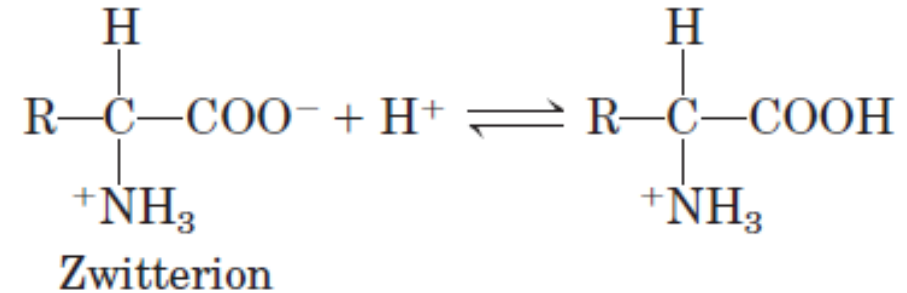


Αμφοτερική δράση αμινοξέων

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



Οξύ (δότης πρωτονίων)



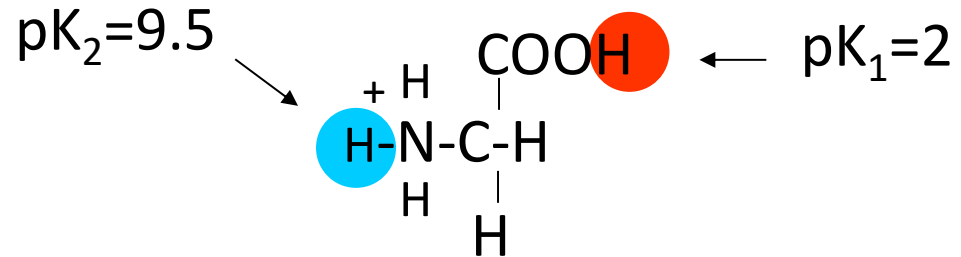
Βάση (δέκτης πρωτονίων)

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.

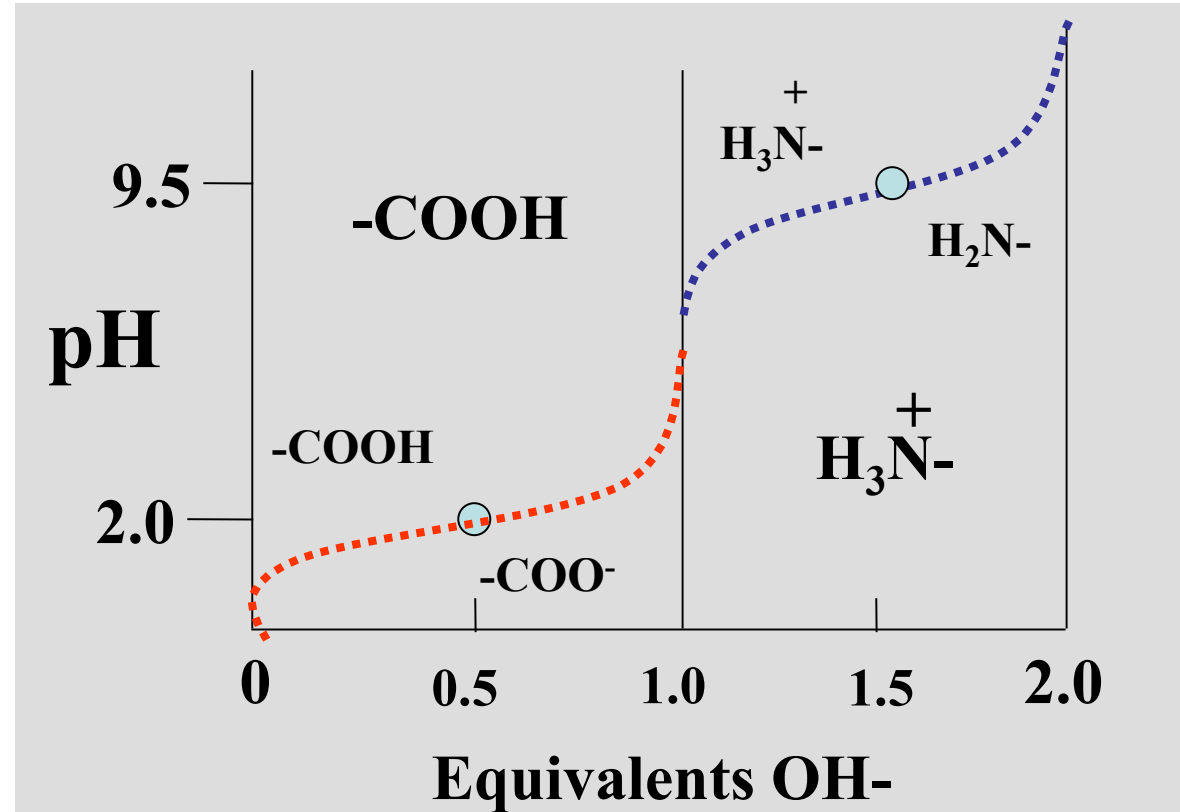
$$pI = \frac{1}{2} (pK1 + pK2) = \frac{1}{2} (2.34 + 9.60) = 5.97$$

Καμπύλη ογκομέτρησης ενός αμινοξέος

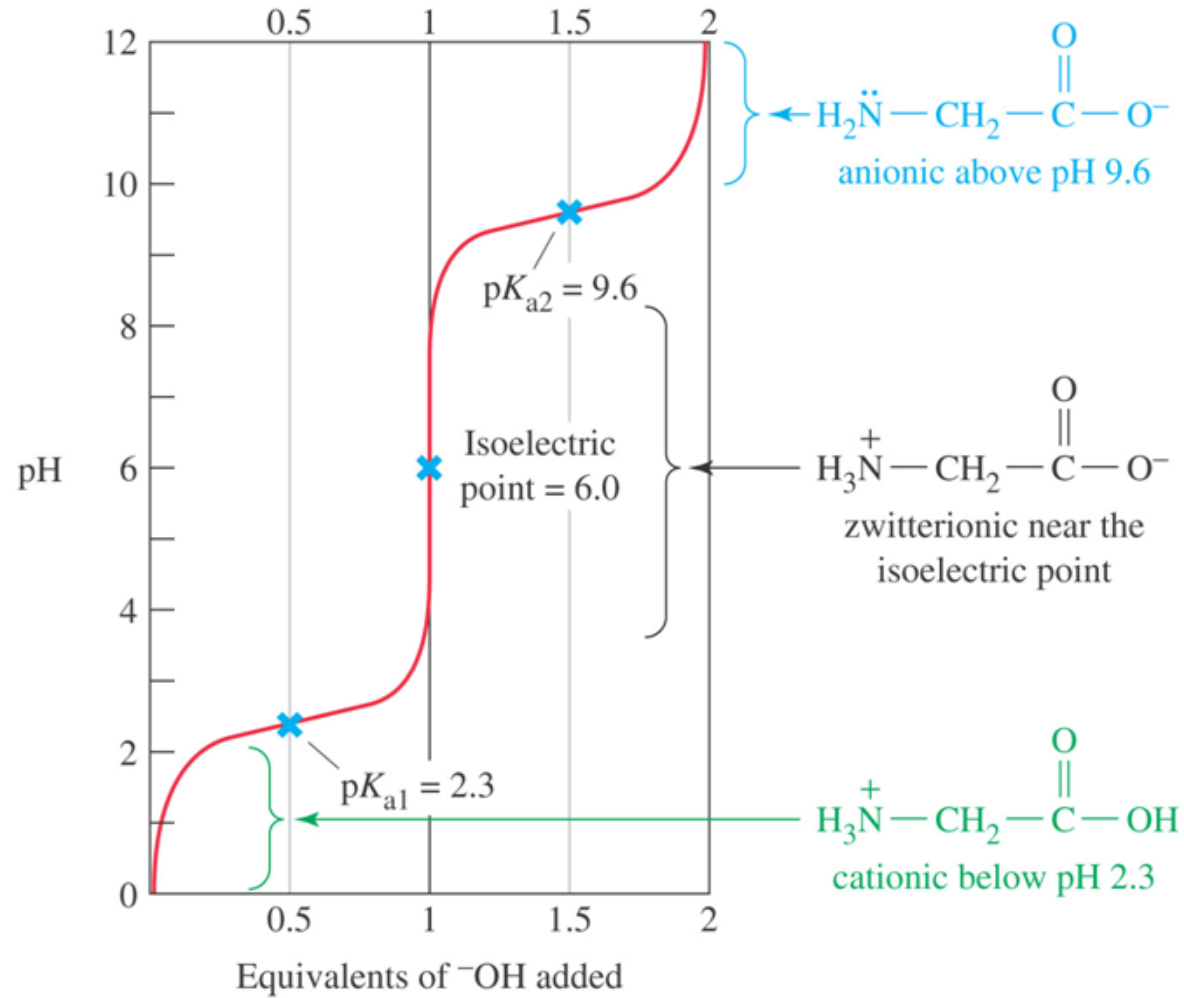


- Για να χαράξουμε μια καμπύλη ογκομέτρησης,
- (1) προσδιορίζουμε τον αριθμό των ιονιζόμενων ομάδων,
 - (2) τοποθετούμε τις τιμές pK
 - (3) σχεδιάζουμε την καμπύλη.

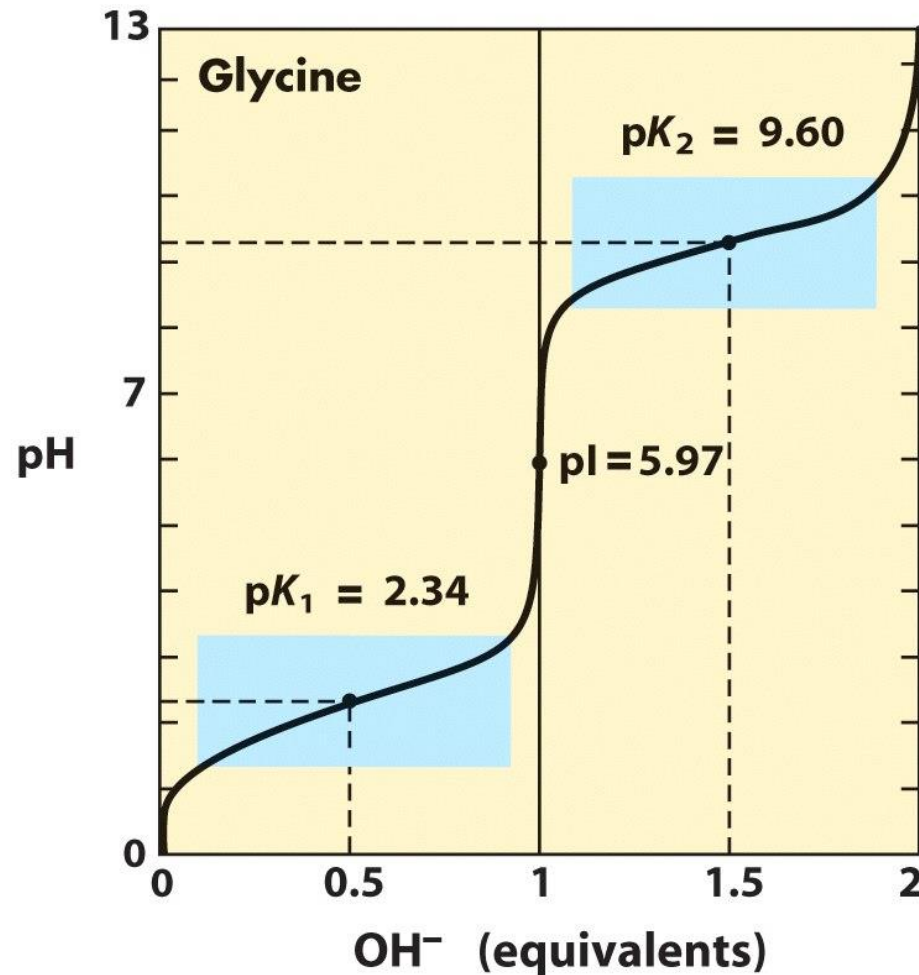
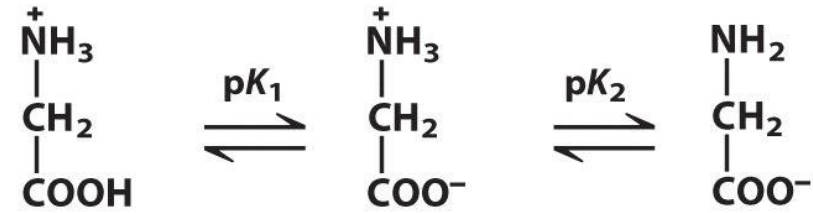
Γλυκίνη



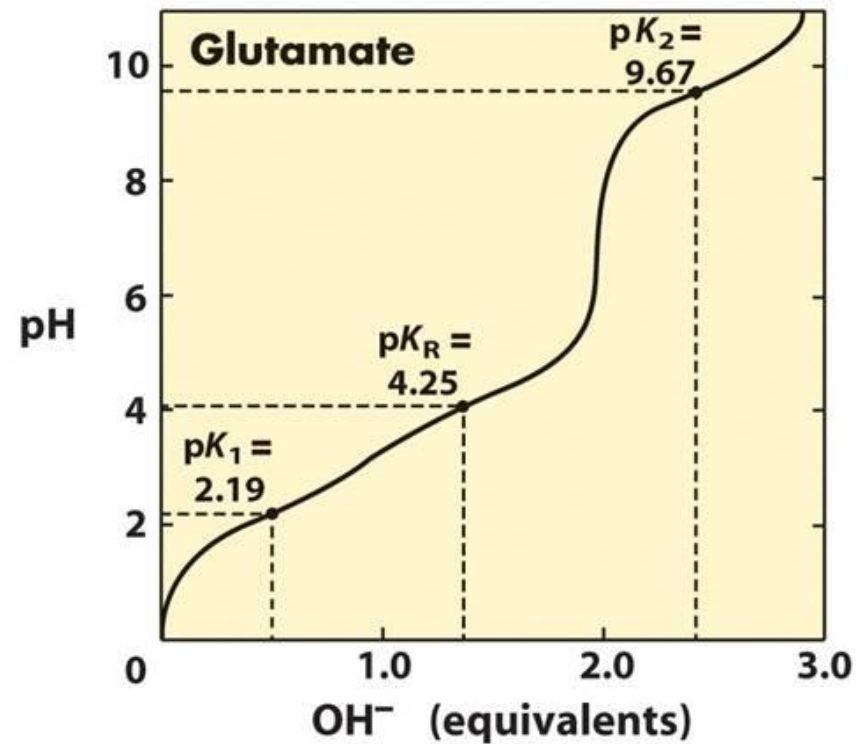
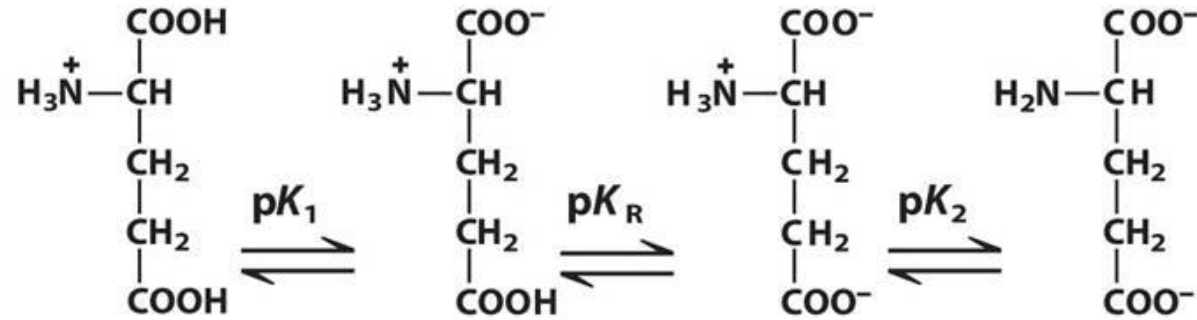
Μορφή αμινοξέος και pH



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)
Glu, Asp	$\text{R}-\text{COOH}$	$\text{R}-\text{COO}^-$
Lys, Arg	$\text{R}-\overset{\text{H}}{\overset{+}{\text{N}}}\text{H}$	$\text{R}-\ddot{\text{N}}\text{H}_2$
Cys	$\text{R}-\text{SH}$	$\text{R}-\text{S}^-$
His	$ \begin{array}{c} \text{R}-\text{C}=\text{CH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{HN} \quad \text{N}^+\text{H} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{H} \end{array} $	$ \begin{array}{c} \text{R}-\text{C}=\text{CH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{HN} \quad \text{N}: \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{H} \end{array} $
Ser	$\text{R}-\text{OH}$	$\text{R}-\text{O}^-$
Tyr	$ \text{R}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH} $	$ \text{R}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}^- $

pK_a Αμινοξέων με μια ιονιζόμενη ομάδα -R

Amino Acid	α -COOH pK_{a1}	α -NH ₃ ⁺ 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

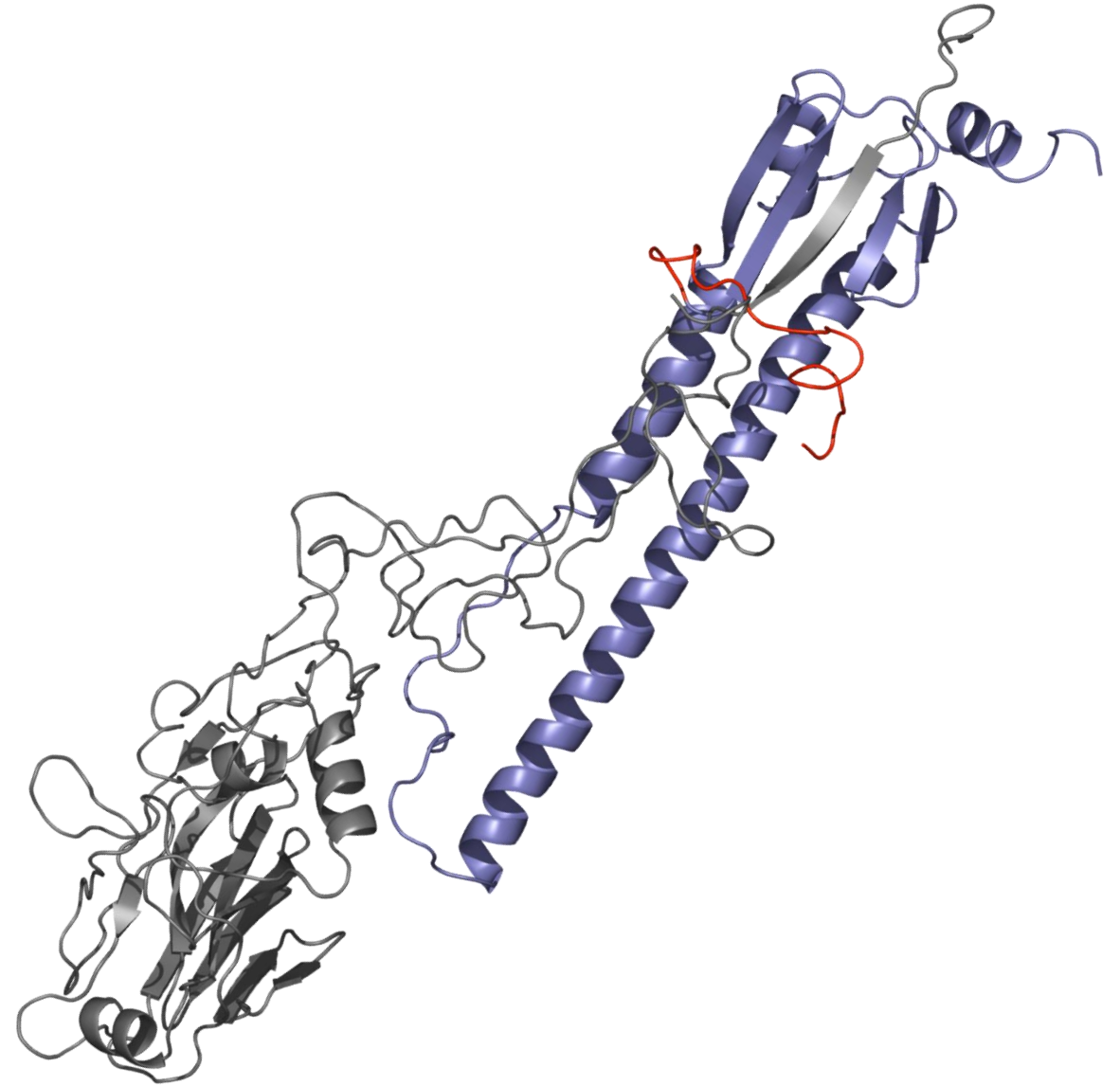
pH στα βιολογικά συστήματα

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 δραστητικότητα είναι εξαρτώμενη από το pH

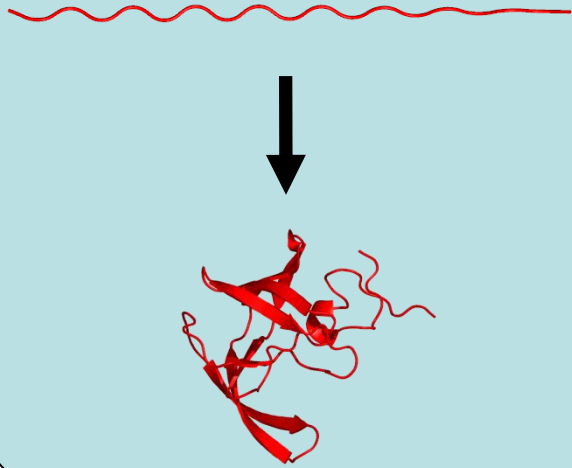
Επίδραση του pH στις πρωτεΐνες

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

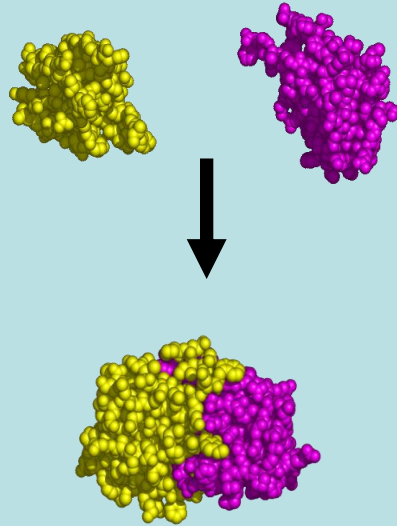


pH και πρωτεϊνική λειτουργία

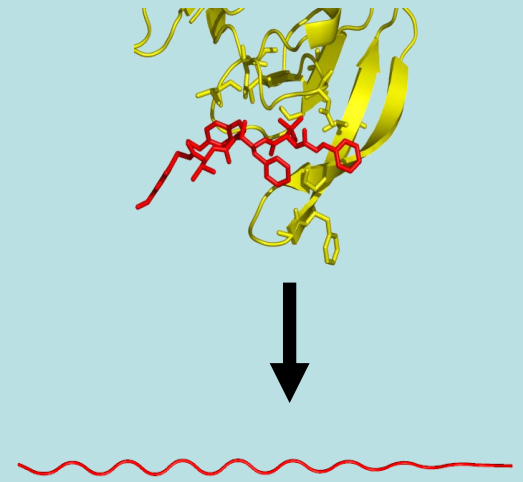
Αναδίπλωση της πρωτεΐνης



Πρωτεϊνική συνάθροιση

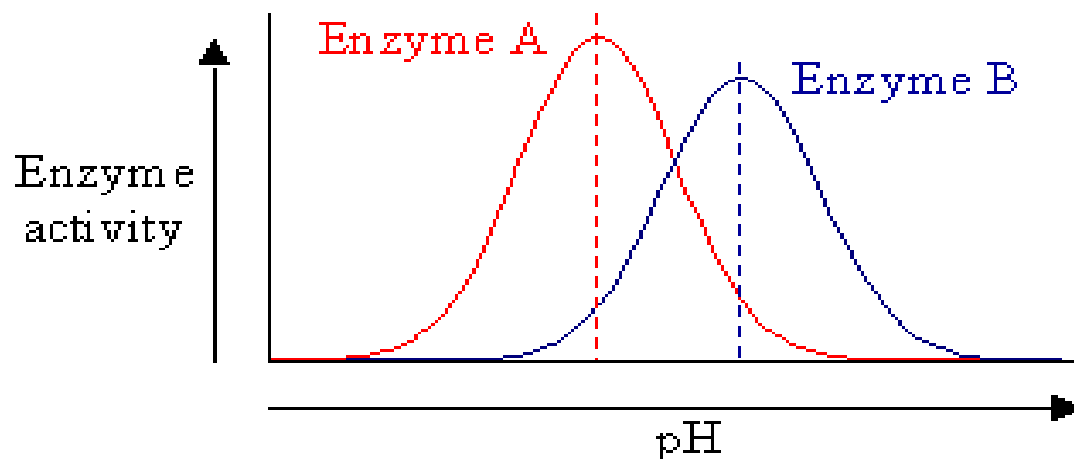


Σχεδιασμός πρωτεϊνών?

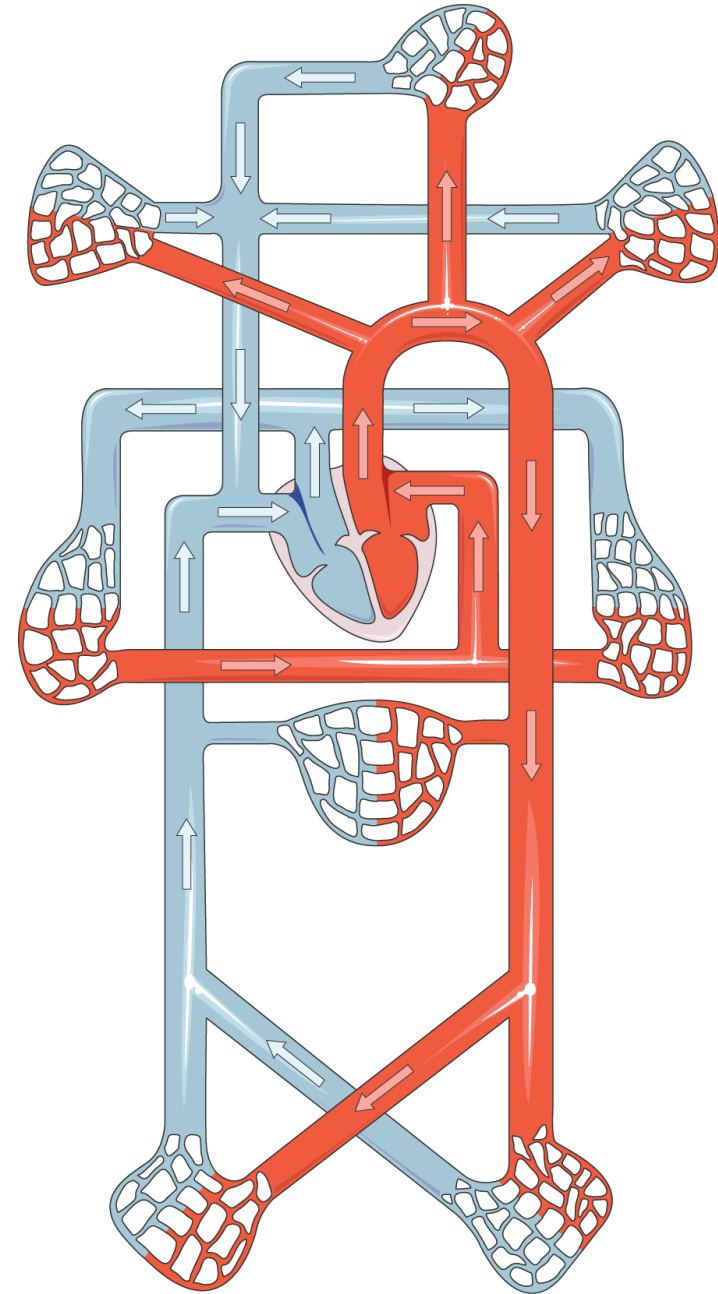


Η ενζυμική δραστικότητα είναι εξαρτώμενη από το pH

- 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

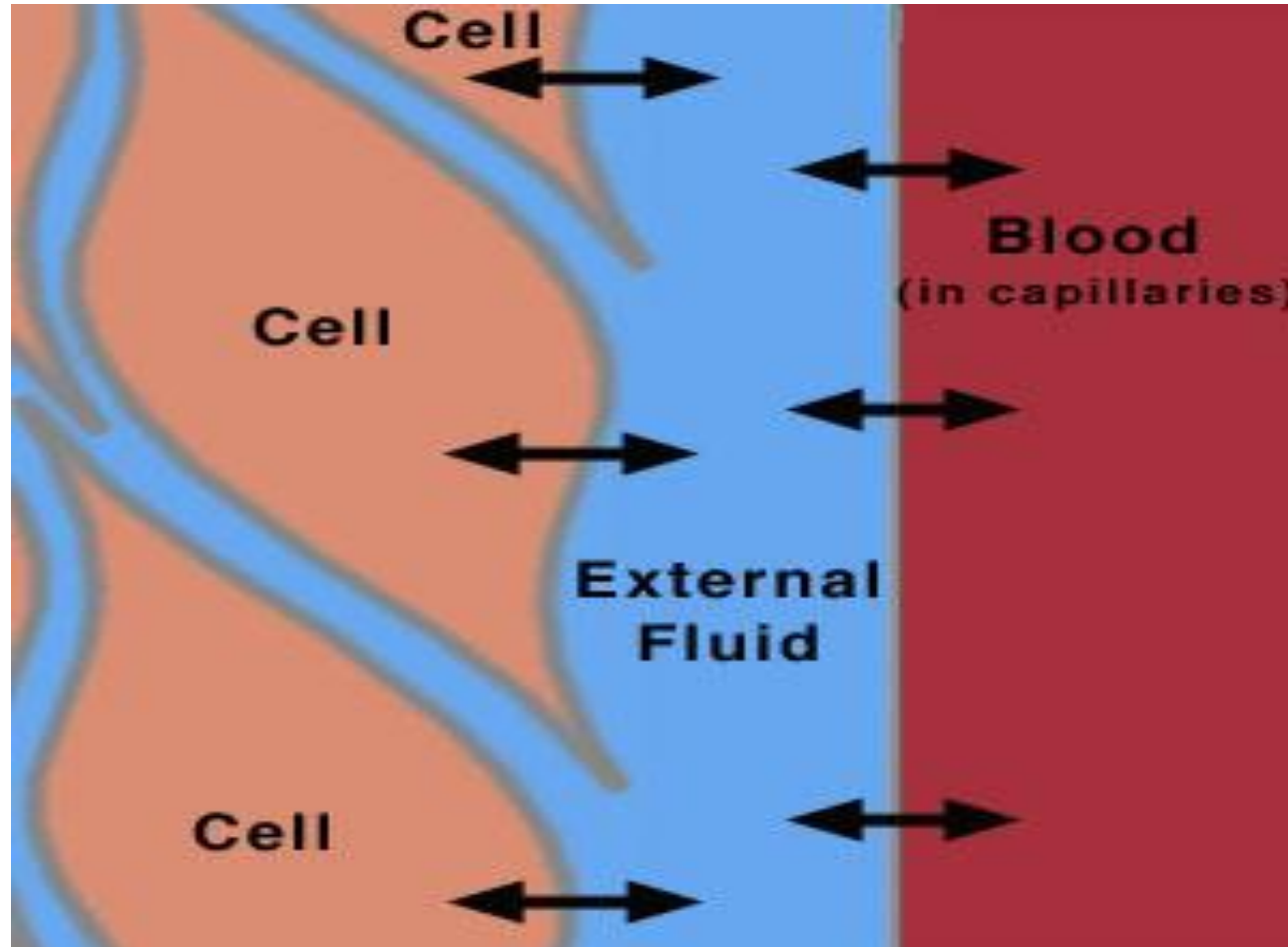


Τα κύρια ρυθμιστικά συστήματα στον οργανισμό

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



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

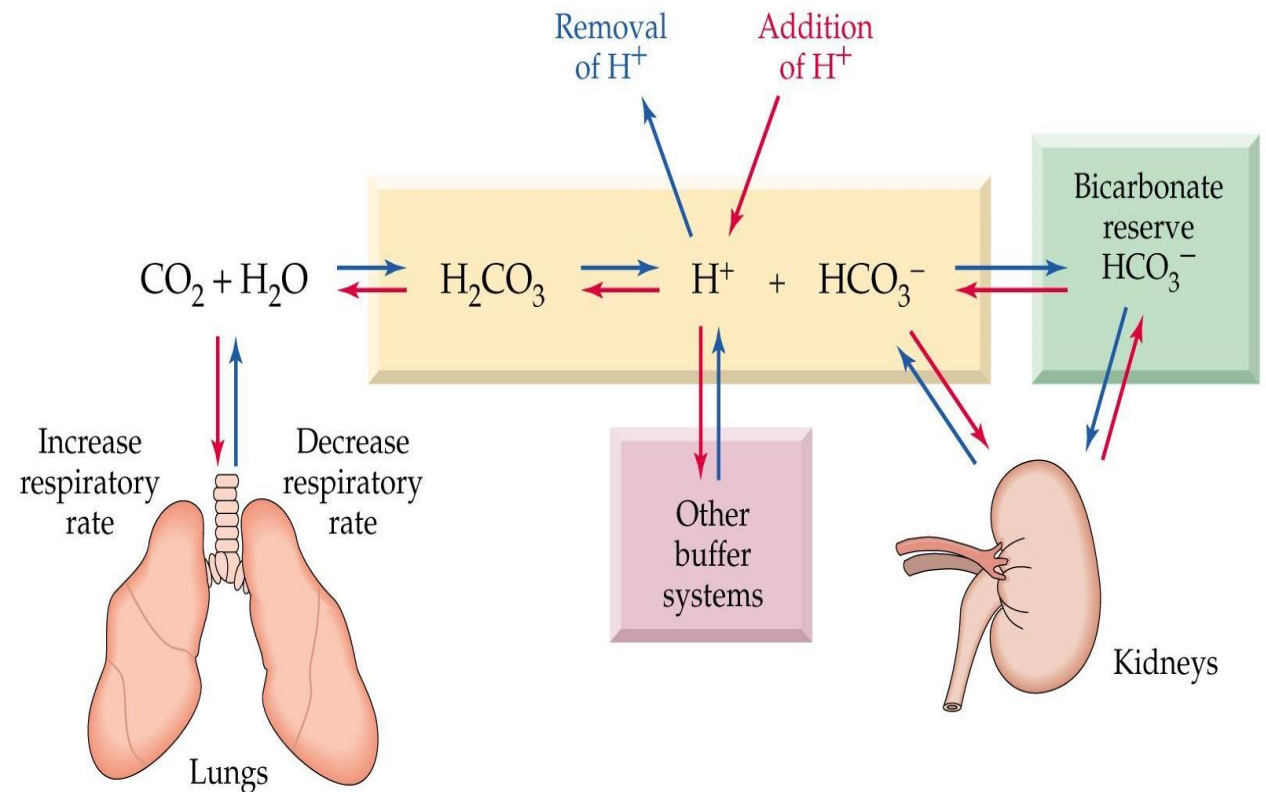
Βασικοί ορισμοί

- **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.

Τα κύρια όργανα που βοηθούν στον έλεγχο των CO_2 και HCO_3^- , ελέγχοντας το pH του αίματος

- Η απομάκρυνση του CO_2 από το αίμα βοηθά στην αύξηση του pH
- Η απομάκρυνση του HCO_3^- από το αίμα βοηθά στην μείωση του pH



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
- 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