

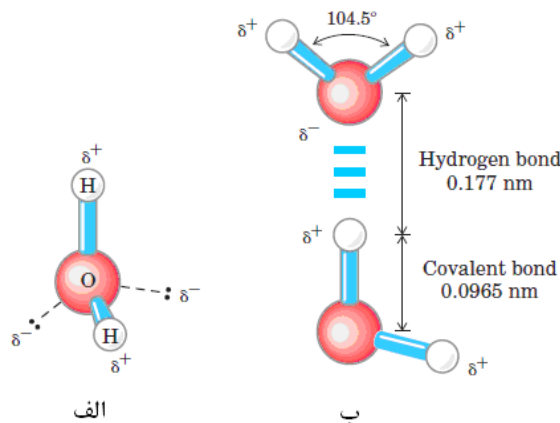
قسمتی از فصل اول بیوشیمی: آب PH تعادل اسید و باز

بیومولکول های قطبی آلی و غیر آلی در سلول های زنده غالباً در یک محیط آبی وجود داشته و واکنش انجام می دهند. آب مولکول حائز اهمیت برای حیات است و بیومولکول هایی از قبیل اسیدهای نوکلئیک ، پروتئین ها و کربوهیدرات ها را از طریق تشکیل پیوندهای هیدروژنی با گروههای عملکردی قطبی این مولکولها ، حل کرده و خصوصیات آنها را تغییر می دهد. آب دارای نقطه ذوب ، نقطه جوش ، گرمای تبخیر و ثابت دی الکتریک بالایی است.

ساختمان شیمیایی آب

مولکول آب به صورت یک چهار وجهی نامنظمی است که اکسیژن در مرکز آن قرار دارد. دو پیوند اکسیژن با هیدروژن در دو زاویه این چهار وجهی قرار داشته و الکترونها جفت نشده اوربیتال هیبرید شده sp^3 دو زاویه دیگر این چهاروجهی را اشغال می کنند.

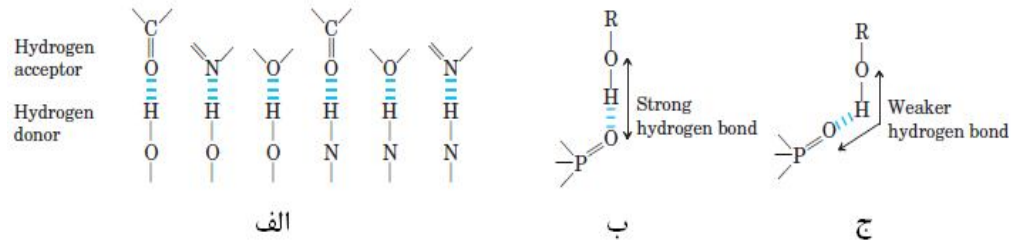
- زاویه بین دو اتم هیدروژن ($104,5^{\circ}$) کمی کمتر از زاویه یک چهار وجهی منظم ($109,5^{\circ}$) بوده و ساختمان این چهار وجهی تا حدی منحرف و نامنظم می شود



در ساختمان آب هر یک از پیوندهای OH به صورت کووالانسی و با اشتراک گذاری الکترون صورت گرفته است. هسته اکسیژن به علت الکترونگاتیو بودن نسبت به هیدروژن با قدرت بیشتری الکترونها را به سمت خود می کشد. در نتیجه یک بار منفی جزئی (δ^-) در ناحیه اتم اکسیژن و یک بار مثبت جزئی (δ^+) در ناحیه اتم اکسیژن شکل می گیرد.

- آب دارای بار خالص نمی باشد اما به دلیل داشتن دو ناحیه مثبت و منفی نسبی، یک دو قطبی الکتریکی است.
- زمانی که دو مولکول آب در کنار هم قرار می گیرند، جاذبه الکترواستاتیکی بین بار جزئی منفی اتم اکسیژن از یک مولکول آب و بار جزئی مثبت اتم اکسیژن در مولکول آب مجاور، باعث توزیع مجدد بارهای الکتریکی روی هر دو مولکول آب می شود که در نتیجه یک جاذبه الکترواستاتیکی ایجاد می شود که به آن پیوند هیدروژنی (hydrogen bond) می گویند.
- پیوند هیدروژنی از پیوند کووالانسی ضعیف تر است و همچنین این پیوند از پیوند کووالانسی بلندتر می باشد.
- انرژی مورد نیاز برای شکستن یک پیوند هیدروژنی در محیط آب مایع حدود 20 kJ/mol است حال آنکه انرژی مورد نیاز برای یک پیوند کووالانسی (مثلاً C-C) حدود 348 kJ/mol است.

مولکول های قطبی به واسطه پیوند هیدروژنی که در آب ایجاد می کنند، در آب حل می شوند. یک پیوند هیدروژنی بین یک گیرنده هیدروژن (hydrogen acceptor) که یک اتم الکترونگاتیو بوده و یک دهنده هیدروژن (hydrogen donor) که یک اتم الکترونگاتیو متصل با پیوند کووالانسی با اتم هیدروژن است، تشکیل می شود.



- در حالت جامد هر مولکول آب با چهار مولکول دیگر همراه است و در وضعیت مایع این تعداد قدری کمتر (کمتر از 3/5 مولکول) می شود.
- تعدد پیوندهای هیدروژنی در آب باعث ایجاد خاصیت چسبندگی آن می شود لذا ساختمان ماکرومولکولی آب به ساختمان یخ شباهت دارد.
- اتصالات هیدروژنی به طور دائم در حال تشکیل و شکسته شدن می باشند لذا آب دارای خاصیت روان بودن است.

توزیع آب در بدن

حدود 70% وزن بدن را آب تشکیل می دهد که در اثر فرایند پیری در انسان این میزان کم می شود. به طور کلی آب در بخش توزیع می شود:

1- مایع داخل سلولی یا (Intracellular fluid) ICF: $\frac{2}{3}$ کل آب بدن در این بخش قرار دارد

2- مایع خارج سلولی یا (Extracellular fluid) ECF: $\frac{1}{3}$ باقیمانده از کل آب است که از این مقدار حدود 70% آن آب میان بافتی، 25% پلاسما و حدود 5% مایع ترانس سلولار است.

- مایع ترانس سلولار شامل مایعات فضای سینوویال، پریکاردی، مفصلی، داخل چشمی و مغزی و نخاعی است.

فشار اسمزی

یکی از خواص فیزیکی آب است که در اثر انحلال مواد حل شونده در آن تغییر می کند. چنانچه در یک سیستم (مثلاً یک ظرف) یک غشا نیمه تراوا قرار گیرد که به آب نفوذپذیر بوده ولی به مواد حل شده در آب نفوذ ناپذیر باشد، مولکول های آب از قسمت دارای غلظت کم به قسمت دارای غلظت بیشتر حرکت می کنند.

به نیروی لازم برای جلوگیری از این انتقال فشار اسمزی گویند. اندازه گیری این نیرو بر اساس نیروی لازم جهت جلوگیری از حرکت مولکول های آب با استفاده از رابطه وانت هوف محاسبه می شود.

$$\pi = iCRT$$

π = فشار اسمزی i = ضریب وانت هوف C = غلظت R = ثابت گازها T = دمای مطلق

- ضریب وانت هوف معرف مقدار ذرات قابل تجزیه حاصل از یک ماده حل شده است. برای مثال برای NaCl برابر با 2 است و برای یک ترکیب غیر قابل تجزیه مثل گلوکز و پروتئین 1 می باشد.

اسمول (osm): واحد فشار اسمزی است که یک اسمول برابر با یک مول از ذرات ماده محلول است.

$$\text{اسمول} = \text{مول} \times n$$

مثال: محلول حاوی 1 مول گلوکز در هر لیتر معادل 1 osm/lit و محلول حاوی 1 مول NaCl در هر لیتر معادل 2 osm/lit است.

اسمولالیته: تعداد اسمول در یک لیتر است. حاصل ضرب غلظت مولی ماده در تعداد ذرات قابل تفکیک (یا همان ضریب وانت هوف) است.

$$n \times \text{مولاریته} = \text{اسمولاریته}$$

- برای نشان دادن فعالیت اسمزی ترکیبات حل شده در مایعات بدن از واحد میلی اسمول (mosm) که 0/001 اسمول است استفاده می شود.

اسمولالیت طبیعی پلاسما در حدود 300 میلی اسمول در لیتر است.

- اگر بیان غلظت بر اساس کیلوگرم آب (osm/Kg) باشد به آن اسمولالیت گویند.

محدود نرمال اسمولالیت پلاسما چند میلی اسمول در کیلوگرم است؟ (تغذیه 91-92)

100-120(1) 175-200(2) 200-220(3) 275-300(4)

پاسخ: گزینه 4

- محلول ایزوتونیک: محلول های دارای اسمولاریته برابر با سلول ← عدم انتقال آب
- محلول هیپرتونیک: محلول های دارای اسمولاریته بیشتر از سلول ← خروج آب از سلول ← چروکیدگی سلول
- محلول هیپوتونیک: محلول های دارای اسمولاریته کمتر از سلول ← ورود آب به سلول ← تورم سلول

الکترولیت های مایعات بدن

عامل اصلی تنظیم حجم آب در داخل و خارج سلول، فشار اسمزی است که این فشار از طریق انواع الکترولیت ها و ترکیبات آلی دیگر با وزن مولکولی بالا صورت می گیرد. الکترولیت های مایعات بدن شامل کاتیون ها و آنیون ها می باشند.

کاتیون ها شامل: Na^+ ، K^+ ، Ca^{2+} و Mg^{2+}

و آنیون ها شامل: Cl^- ، HCO_3^- ، HPO_4^- ، SO_4^- ، پروتئین ها و آنیون های آلی است.

- در مایع خارج سلولی (شامل پلاسما و مایع بینابینی) ایجاد فشار اسمزی برعهده یونهای Na^+ ، Cl^- ، HCO_3^- و Ca^{2+} است.

- در مایع داخل سلولی یونهای K^+ و Mg^{2+} ، پروتئین ها و فسفات ها نقش اصلی در ایجاد فشار اسمزی دارند.

- در مایع داخل سلولی مقدار کمی سدیم و کلر و مقدار بسیار ناچیزی کلسیم وجود دارد.

- $\frac{2}{3}$ پتاسیم موجود در داخل مایع سلولی متصل به پروتئین است.

شکاف آنیونی (Anion gap)

تعداد آنیون ها و کاتیون ها پلاسما با هم برابر هستند. تفاوت غلظت کاتیون ها و آنیون های قابل اندازه گیری پلاسما را شکاف آنیونی گویند.

$$\text{Anion gap} = (\text{Na}^+ + \text{K}^+) - (\text{Cl}^- + \text{HCO}_3^-)$$

با توجه به یافت های زیر **anion - gap** را محاسبه نماید. (تغذیه 81-82)

$$\text{Na} = 132 \text{ mmol/l}$$

$$\text{Cl} = 90 \text{ mmol/l}$$

$$\text{HCO}_3^- = 22 \text{ mmol/l}$$

$$12 \text{ mmol/l} (1) \quad 20 \text{ mmol/l} (2)$$

$$64 \text{ mmol/l} (3) \quad \text{با اطلاعات فوق قابل محاسبه نمی باشد.} (4)$$

پاسخ: گزینه 2 $(132 - (90 + 22) = 20)$

در حالت طبیعی تنظیم اسمولاریته خون و تعادل جذب و دفع انجام می گیرد که شامل تنظیم ورود و خروج آب است که به وسیله حس تشنگی از یک طرف و کنترل هورمونی الکترولیت ها از طرف دیگر انجام می گیرد.

کنترل هورمونی الکترولیت ها

کلیه ها نقش اصلی در تنظیم آب بدن را دارند. دفع اعظم آب بدن از طریق کلیه ها صورت می گیرد که تنظیم فعالیت آن منجر به تنظیم آب بدن می شود. در جدول زیر هورمون های موثر بر کلیه و چگونگی اثر آن ذکر شده است.

نام هورمون	جایگاه اثر	تاثیرات حاصله
آلدوسترون	لوله های جمع کننده ادرار انتهایی کلیه	↑ بازجذب آب ، ↑ بازجذب سدیم ، ↑ ترشح پتاسیم
هورمون ضد ادراری	لوله های جمع کننده ادرار انتهایی کلیه	↑ بازجذب آب
آنژیوتانسین	لوله های جمع کننده ادرار ابتدایی کلیه	↑ بازجذب آب ، ↑ بازجذب سدیم ، ↑ ترشح یون هیدروژن
ANF	لوله های جمع کننده ادرار انتهایی کلیه	↓ بازجذب سدیم ، ↓ بازجذب آب
هورمون پاراتیروئید	لوله های جمع کننده ادرار انتهایی کلیه ، لوله های جمع کننده ادرار ابتدایی کلیه و قوس هنله	↑ بازجذب کلسیم ، ↓ بازجذب یون فسفات

- آلدوسترون عمل خود را با فعال کردن پمپ $\text{Na}^+/\text{K}^+\text{ATPase}$ انجام می دهد.
- آلدوسترون تحت کنترل سیستم رنین - آنژیوتانسین است.
- تحت تاثیر آنزیم مبدل آنژیوتانسین، آنژیوتانسین I به آنژیوتانسین II تبدیل می شود.
- کاهش فشار خون و کاهش مایع خارج سلولی منجر به افزایش آنژیوتانسین II می گردد.
- آنژیوتانسین II باعث تحریک ترشح آلدوسترون و همچنین افزایش فشار خون و همچنین افزایش فعالیت پمپ $\text{Na}^+/\text{K}^+\text{ATPase}$ کلیه می گردد.
- هورمون ضد ادراری ADH با تاثیر روی لوله های جمع کننده ادرار انتهایی کلیه (distal tubule) با افزایش منافذ غشایی (آکوپورین 2) منجر به افزایش بازجذب آب می گردد.
- افزایش اسمولاریته و کاهش فشار و حجم خون منجر به افزایش ADH می شود.
- پپتید دهلیزی دفع کننده سدیم (atrial natriuretic peptide: ANF): یک پپتید 152 اسید آمینه ای بوده که در اثر افزایش حجم خون از سلول های دهلیز قلب ترشح شده و منجر به کاهش فشار خون ، افزایش دفع آب ، سدیم و پتاسیم و همچنین کاهش ترشح رنین و آلدوسترون می گردد.

آب و حلالیت

آب یک حلال قطبی بسیار مناسب می باشد که اکثر مولکول های زیستی باردار را به آسانی در خود حل می کند.

- ترکیبی که در آب حل می شود را آب دوست (hydrophilic) گویند و ترکیباتی که در آب قادر به حل شدن نبوده و در حلال های غیرقطبی حل می شوند را آبگریز (hydrophobic) می نامند.
- ترکیباتی که هم دارای بخش قطبی و هم بخش غیرقطبی هستند اصطلاحاً آمفی پاتیک (amphipathic) خوانده می شوند.

ناحیه قطبی این مولکول ها در مجاورت آب و ناحیه غیرقطبی دور از آب قرار می گیرد که نتیجه این نوع موضع گیری این مولکول ها حیات را شکل داده است برای مثال قرار گیری اسیدهای چرب و مولکول های فسفولیپید در آب به ترتیب ساختارهای میسل و دو لایه ای غشا سلول را ایجاد می کند.

- نیروهایی که باعث می شود قسمت های غیر قطبی مولکول های آبگریز در کنار هم قرار گیرند برهم کنش های آب گریز (hydrophobic interactions) نامیده می شود.

غلظت محلول ها (Concentration of Solutions)

• مایع یکنواخت حاصل از حل شدن یک جسم حل شونده (مایع، جامد، گاز) در یک حلال را محلول (Solutions) گویند.

• مقدار یا تعداد مولکول گرم از جسم حل شونده در محلول را غلظت (Concentration) آن جسم می گویند. هرگاه غلظت جسم حل شونده در محلول کم باشد، محلول را رقیق می نامند و چنانچه محلول دارای مقدار کافی از جسم حل شونده باشد، به طوری که در حجم و فشار معین بیش از این مقدار در محلول حل نشود، آن را محلول اشباع شده (Saturated Solution) گویند.

- محلول فوق اشباع (Super Saturation) محلولی است که میزان جسم حل شونده در آن بیش از مقدار لازم برای اشباع شدن است.

انواع محلول ها

1- محلول های نرمال

محلول های نرمال، محلول هایی هستند که در هر لیتر آنها یک اکی والان گرم (ظرفیت جسم / وزن مولکولی جسم) از جسم حل شونده موجود است. محلول یک نرمال اسید کلریدریک (HCl) برابر با $\frac{36.5}{1}$ گرم و محلول یک نرمال اسید سولفوریک (H_2SO_4) $\frac{98}{2}$ گرم اسید در هر لیتر دارد. محلولهای 2N، 3N، $\frac{N}{10}$ و $\frac{N}{2}$ به ترتیب 2 برابر، 3 برابر، یک دهم برابر و نصف مقدار اکی والان گرم (ظرفیت / وزن مولکولی) از آن ماده را در هر لیتر دارد. N نشان دهنده نرمالیه است.

$$E = \frac{M}{n}$$

در این فرمول، E: وزن اکی والان، M: وزن مولکولی و n: تعداد هیدروژن یا گروه هیدروکسید در یک اسید یا باز قوی است. برای ساختن نرمال های ضعیف از محلول های قوی تر، از فرمول زیر استفاده می شود:

$$N_1 V_1 = N_2 V_2$$

N_1 و V_1 به ترتیب نرمالیه و حجم محلول اولیه و N_2 و V_2 نرمالیه و حجم محلول ثانویه است.

مثال: چند میلی لیتر از محلول 2N اسید کلریدریک برای ساختن 500 ml محلول 0/1 نرمال همان اسید لازم است؟

$$N_1 V_2 = N_2 V_1$$

$$2 \times V_1 = 1 / 10 \times 500$$

$$V_1 = 500 / 2 = 250 \text{ ml}$$

- محلول های نرمال را محلول های اکی والان نیز می گویند چون حجم های مساوی یک محلول نرمال اسید و باز همدیگر را خنثی می کنند.
- اگر مقدار جسم حل شده بر حسب میلی گرم در لیتر باشد این محلول ها را، محلول های میلی اکی والان در لیتر می نامند (mEq / L).

مثلاً برای اسید کلریدریک :

$$1 \text{ Eq} = 36,5 / \text{L}$$

$$1 \text{ mEq} = 36,5 \times 10^{-3} / \text{L}$$

$$1000 \text{ mEq} = 1 \text{ Eq}$$

اگر مقادیر فوق در یک لیتر حلال باشد آنها را Eq / L و یا mEq / L می نامند. بنابراین

$$1000 \text{ mEq} / \text{L} = 1 \text{ Eq} / \text{L}$$

2- محلولهای مولار

محلول هایی هستند که در هر لیتر آنها یک مولکول گرم (مول) از جسم حل شونده وجود دارد (یک مول برابر با $6/022 \times 10^{23}$ مولکول از یک جسم است). مثلاً برای ساختن محلول یک مولار NaOH مقدار 40 گرم از آنرا برداشته و در مقدار کمی آب حل نموده سپس حجم کل را به یک لیتر می رسانند. همچنین برای اسید سولفوریک 98 گرم و اسید کلریدریک 36/5 گرم لازم است.

- مولکول های یک ظرفیتی، دارای محلول های نرمال و مولار برابر هستند ولی مولکول های سه ظرفیتی مانند H_3PO_4 و دو ظرفیتی مثل H_2SO_4 ، محلول های مولارشان به ترتیب سه و دو برابر از محلول های نرمالشان قوی ترند. محلولهای مولار را با M نشان می دهند.

3- محلول های مولال

محلول هایی هستند که در هر هزار گرم آنها یک مولکول گرم از جسم حل شونده وجود دارد یا به عبارت ساده تر، تعداد مول (مولکول گرم) جسم حل شونده در کیلوگرم حلال را مولالیته گویند.

- اگر حلال آب باشد، مولالیته و مولالیته با هم برابرند.

برای نشان دادن مولالیته حرف m را بکار می برند و برای محاسبه آن می توان از فرمول زیر استفاده کرد :

$$m = \text{کیلو گرم حلال} / \text{مولکول گرم}$$

محلول های درصد

این محلول ها به شکل ساخته می شوند:

1- محلول های درصد وزنی یا وزن در وزن (W/W): این محلول ها شامل گرم یا میلی گرم از جسم حل شونده هستند، در حالی که وزن کل محلول 100 گرم است.

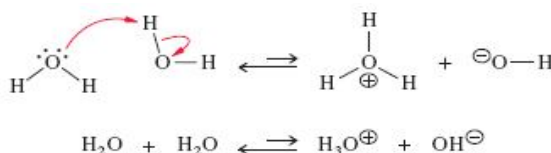
مثلاً محلول 8 درصد قند، حاوی 8 گرم قند در 100 گرم وزن نهایی محلول است.

2- محلول های درصد وزنی / حجمی یا وزن در حجم (W/V): این محلول ها دارای گرم یا میلی گرم از جسم حل شونده اند، در حالی که حجم کل محلول 100 میلی لیتر است. مانند محلول 20 درصد قند که 20 گرم قند در حجم نهایی صد میلی لیتر محلول می باشد.

- 3- محلول های درصد حجمی یا حجم در حجم (V/V): این محلول ها شامل حجم ماده حل شده در 100 میلی لیتر محلول نهایی هستند. مثلاً محلول حاصل از حل شدن 30 میلی لیتر از یک مایع در 70 میلی لیتر حلال را محلول حجمی 30 درصد گویند.
- منظور از وزن نهایی یا حجم نهایی محلول این است که مقدار جسم حل شونده را در مقداری حلال حل می کنیم و سپس وزن نهایی یا حجم نهایی محلول را به 100 میلی گرم یا گرم یا میلی لیتر برسانیم.

یونیزاسیون آب و مفهوم pH

یونیزه شدن آب کم بوده و آنرا می توان به صورت انتقال پروتون بین مولکولی در نظر گرفت، طوری که یون هیدرونیوم (H_3O^+) و یون هیدروکسید (OH^-) تشکیل می شود:



فرمول تجزیه آب به صورت زیر نشان داده می شود:



این واکنش با یک ثابت تعادل (equilibrium constant) انجام می شود که با علامت K آنرا مشخص می کنند. این ثابت تعادل ثابت یونیزاسیون (ionization constant) نیز خوانده می شود. عبارات داخل کروشه نشان دهنده غلظت مولی یون های هیدروژن، هیدروکسید و مولکولهای تجزیه نشده آب است.

$$K = \frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]}$$

برای محاسبه ثابت یونیزاسیون آب باید به خاطر داشت که یک مول آب 18 گرم وزن دارد، در نتیجه یک لیتر (1000 گرم) آب دارای $\frac{1000}{18} = 55.56$ مول است. بنابراین آب خالص 55/56 مولار است. از آنجا که احتمال وجود هیدروژن به صورت یون H^+ در آب خالص برابر $1/8 \times 10^{-9}$ می باشد، برای محاسبه غلظت مولی یون H^+ (یا یون OH^-) در آب خالص باید احتمال $1/8 \times 10^{-9}$ را در غلظت مولی آب یعنی $55/56 \text{ mol/L}$ ضرب کرد. حاصل این ضرب $1/0 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$ است. بنابراین ضریب K برای آب به صورت زیر محاسبه می شود:

$$K = \frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]} = \frac{[10^{-7}][10^{-7}]}{[55.56]} \\ = 0.018 \times 10^{-14} = 1.8 \times 10^{-16} \text{ mol/L}$$

غلظت بالای مولکولی آب ($55/56 \text{ mol/L}$) با یونیزاسیون آن به طور قابل توجهی تغییر نمی کند. بنابراین می توان برای سهولت امر این غلظت را ثابت در نظر گرفت. حال می توان این عدد ثابت را با ضریب ثابت یونیزاسیون با ضریب ثابت جدیدی (K_w) به دست آورد که حاصل ضرب یونی آب (ion product of water) نامیده می شود. رابطه بین K_w و K به صورت زیر نشان داده می شود:

$$K = \frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]} = 1.8 \times 10^{-16} \text{ mol/L}$$

$$\begin{aligned} K_w &= (K)[H_2O] = [H^+][OH^-] \\ &= (1.8 \times 10^{-16} \text{ mol/L}) (55.56 \text{ mol/L}) \\ &= 1.00 \times 10^{-14} (\text{mol/L})^2 \end{aligned}$$

• واحدهای K مول بر لیتر و K_w مجذور مول بر لیتر است.

از آنجا که غلظت $[H^+]$ و $[OH^-]$ با هم برابر است، لذا می توان نوشت که:

$$1.8 \times 10^{-16} \times 55.56 = 1 \times 10^{-14} = [H^+]^2$$

$$[H^+]^2 = 10^{-14}$$

$$[H^+] = 10^{-7}$$

چون بیان غلظت های مختلف $[H^+]$ با اعداد توان دار مثل 10^{-7} و غیره مشکل است سورنسن با استفاده از لگاریتم، غلظت هیدروژن را از طریق دیگری محاسبه نمود و آنرا pH (Puissant de Hydrogen) خواند. با تعریف او pH عبارتست از:

$$pH = -\log [H^+]$$

PH یک محلول اسید استیک 0/01 مولار برابر است با: (تغذیه 81-82)

$$1(1) \quad 1/5(2) \quad 1/8(3) \quad 2(4)$$

پاسخ: گزینه 4

با استفاده از فرمول بالا pH آب خالص عبارت خواهد بود از:

$$pH = -\log [H^+] = -\log [10^{-7}] = 7$$

از طرفی می توان غلظت OH را نیز بصورت pOH محاسبه کرد که عبارتست از:

$$pOH = -\log [OH^-]$$

چون غلظت $[H^+] = [OH^-]$ می باشد پس pOH نیز برابر با 7 خواهد بود. پس خواهیم داشت:

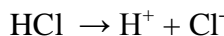
$$pH + pOH = 14$$

چون غلظت $[H^+] = [OH^-]$ می باشد پس pOH نیز برابر با 7 خواهد بود

و از آنجا

$$pH + pOH = 14$$

مثال: pH محلول 0,1 M اسید کلریدریک چقدر است؟



$$pH = -\log [H^+] = -\log 10^{-1} = 1$$

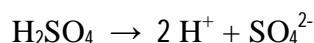
مثال: pH محلول 0,1 M سود را حساب کنید.



$$pOH = -\log [OH^-] = -\log 10^{-1} = 1$$

$$pH = 14 - 1 = 13$$

مثال: pH محلول 0.1M اسید سولفوریک را محاسبه نمایید.



$$pH = -\log [H^+] = -\log [2 \times 10^{-1}] = -\log [2 \times 10^{-1}] = -\log [2 \times 10^{-1}] = 0,7$$

مفهوم اسید و باز

برای اسیدها و بازها تعاریف مختلفی وجود دارد. برونشتد (Bronsted) تعریف بسیار جامع تری را برای اسیدها و بازها ارائه کرد که امروزه در علم بیوشیمی از آن استفاده می شود. بر طبق فرضیه برونشتد، اسیدها موادی هستند که یون هیدروژن (H^+) یا پروتون آزاد می سازند و بازها موادی هستند که پروتون را دریافت می کنند.

قدرت اسیدی و بازی

- هر اسیدی که تمایل بیشتری به آزاد کردن پروتون دارد را اسید قوی و هر بازی که دارای تمایل بالا برای گرفتن پروتون است را باز قوی گویند.
- اسیدی که تمایل کمتری به آزاد سازی پروتون داشته باشد را اسید قوی و هر بازی که دارای تمایل کم برای دریافت پروتون است را باز قوی می گویند.

اگر برای مثال یک واکنش اسیدی را به صورت زیر در نظر بگیریم:



ثابت تجزیه برای این اسید برابر است با:

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

اسیدها و بازهای قوی، در محلول های آبی تقریباً صد در صد یونیزه شده و دارای ثابت تفکیک بزرگ تر از یک می باشند.

- هر چه مقدار K_a بیشتر باشد موید غلظت بیشتر یون هیدروژن است و در نتیجه اسید مربوطه قوی تر است.
- اسیدها و بازهای ضعیف، در محلول های آبی، به مقدار بسیار کمی یونیزه شده و دارای ثابت تفکیک کوچک تر از یک هستند.

برای سهولت کار و محاسبات درباره اسید و بازهای ضعیف K_a را به صورت pK_a بیان می کنند که عبارت است از:

$$pK_a = -\log K_a$$

- هر چه تمایل به تفکیک پروتون یک اسید بیشتر باشد اسید قوی تر، K_a بزرگتر و pK_a کوچک تر خواهد بود و هر چه تمایل به تفکیک پروتون یک اسید کمتر باشد اسید ضعیف تر، K_a کوچک تر و pK_a بزرگ تر می باشد.

رابطه pH و pK_a

از آنجایی که

$$-\log K_a = pK_a \quad \text{و} \quad -\log [H^+] = pH$$

می باشد پس در معادله $HA \rightleftharpoons H^+ + A^-$ می توان داشت

$$-\log [H^+] = -\log K_a - \log \left(\frac{[A^-]}{[HA]} \right)$$

می توان نوشت

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

این معادله به معادله هندرسون و هاسلباخ (Henderson – Hasselbalch) معروف است که این معادله را به شکل بهتر می

توان نوشت

$$pH = pK_a + \log \frac{[base]}{[acid]}$$

- برای اسیدهای ضعیف علاوه بر معادله سورنسن از معادله هندرسون و هاسلباخ نیز می توان برای محاسبه pH استفاده کرد.

اگر در یک محلول تامپون غلظت نمک صد برابر غلظت اسید باشد (تغذیه 84)

1) pH با pk برابر است. (2) pH دو واحد بیشتر از PK است.

3) pH دو واحد کمتر از pK است. (4) PH دو برابر pK است.

پاسخ: گزینه 2

$$pH = pK_a + \log 100$$

$$pH = pK_a + 2$$

pH محلول تامپونی با غلظت نمک 0/1 مولار و غلظت اسید 0/001 مولار چقدر است؟ (pk=4/9)

1) 6/9 (2) 7/9 (3) 2/9 (4) 5/9

پاسخ: گزینه 1

$$pH = pK_a + \log \frac{[base]}{[acid]}$$

$$pH = pK_a + \log \frac{0.1}{0.001} = pH = pK_a + \log 100$$

$$pH = pK_a + 2$$

$$pH = 4.9 + 2 = 6.9$$

برای تهیه نیم لیتر بافر استات 0/2 مولار PH برابر 4/7، چه مقدار اسید استیک و استات سدیم نیاز

است؟ (PKa=4/7) اسید، وزن مولکولی اسید استیک = 60 و وزن مولکولی استات سدیم = 82 (تغذیه 91-90)

1) 3 گرم اسید 3 گرم نمک (2) 4/1 گرم اسید 4/1 گرم نمک
3) 3 گرم اسید 4/1 گرم نمک (4) 6/4 گرم اسید 8/2 گرم نمک

پاسخ: گزینه 3 (چون pH و pKa بافر مورد نظر یکی است پس میزان نمک و اسید باید برابر باشد. برای نیم لیتر استات سدیم 0/2

مولار، 4/1 نمک و برای نیم لیتر استات 0/2 مولار، 3 گرم ماده لازم است)

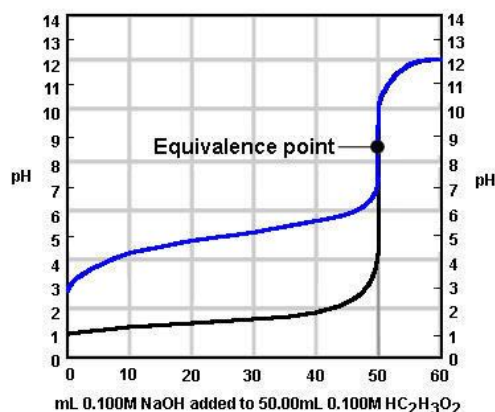
منحنی تیتراسیون اسیدها و بازهای ضعیف

- غلظت یک اسید و یا باز نامشخص به کمک یک محلول استاندارد باز و یا اسید تعیین می شود که این عمل را تیتراسیون گویند.

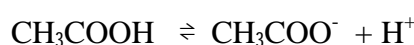
در طی عمل تیتراسیون، تغییرات pH به وسیله دستگاه pH متر اندازه گیری می شود و با قرار دادن مقدار باز یا اسید مصرفی در محور افقی، منحنی تیتراسیون به دست می آید.

منحنی های تیتراسیون یک اسید قوی (HCl) و اسید ضعیف (CH₃COOH) نشان داده شده است. غلظت هر یک از اسیدها برابر 0/1 مولار است و هر کدام به وسیله یک محلول 0/1 مولار سود تیترا شده اند.

منحنی به دست آمده برای اسید کلریدریک یک منحنی خطی است که با افزودن سود 0/1 M به تدریج بر میزان pH اضافه می شود تا اینکه تمام محلول اسید خنثی شود (منحنی پایین). اما وقتی اسید استیک همانند محلول اسید کلریدریک تیترا شود، منحنی مربوط خطی نبوده بلکه به صورت S شکل می باشد. این منحنی هنگامی که 20، 30 و 40 میلی لیتر محلول سود اضافه شود، تقریباً به شکل خط مستقیم در می آید (منحنی بالا).



در تیتراسیون اسیداستیک با سود دو واکنش تعادلی قابل برگشت انجام می شود:



این تعادلات باید به طور همزمان به ثابت های تعادلی مشخص خود برسند که به ترتیب برابرند با :

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

$$K_a = [\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-] / [\text{CH}_3\text{COOH}] = 1.74 \times 10^{-5} \text{ M}$$

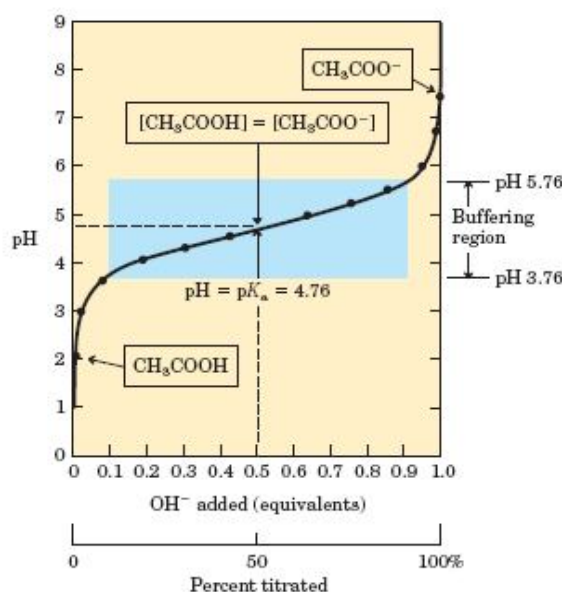
در شروع تیتراسیون ، قبل از افزودن NaOH ، اسید استیک به میزان مختصر یونیزه می باشد که میزان آن را می توان از از ثابت تفکیک مربوطه محاسبه نمود. با افزودن تدریجی NaOH ، OH^- اضافه شده با H^+ آزاد ترکیب شده و تولید H_2O می نماید ، میزان این ترکیب در حدی است که ارتباط تعادلی در معادله $K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14} \text{ M}^2$ را تضمین کند. با برداشت H^+ ، میزان بیشتری از اسید استیک یونیزه شده تا به ثابت تعادل خود برسد. با افزودن مقادیر بیشتر NaOH در طی فرایند تیتراسیون ، نتیجه به صورت یونیزاسیون بیشتر و بیشتر اسید استیک و تولید استات می باشد. در نقطه میانی تیتراسیون در حالتی که 0/5 اکی والان NaOH افزوده شده است ، نیمی از اسید استیک ابتدایی یونیزه شده و بنابراین حالا غلظت اسید استیک برابر غلظت استات می باشد. در این نقطه میانی ، یک ارتباط بسیار مهم وجود دارد: pH محلول اکی مولار اسید استیک و استات دقیقاً برابر pK_a اسید استیک است.

$$\text{pH} = \text{pK}_a = 4/76$$

با پیشرفت تیتراسیون طی افزودن مقادیر بیشتر NaOH ، اسید استیکی که هنوز یونیزه نشده ، به تدریج به استات تبدیل می شود. نقطه پایان تیتراسیون در $\text{pH} = 7$ می باشد که تمامی اسید استیک پروتون خود را به OH^- داده و ایجاد H_2O و استات می گردد. مهم ترین نقطه در منحنی تیتراسیون یک اسید ضعیف ، نقطه ای است که در آن اسید ضعیف و آنیون آن (یک جفت اسید - باز کونژوگه) به عنوان بافر عمل می کنند.

بافر ها (Buffers) : بافرها یا تامپون ها سیستم های آبی هستند که تمایل دارند در برابر تغییرات pH در هنگام اضافه شدن مقادیر کم اسید (H^+) یا باز (OH^-) ، مقاومت نمایند. یک سیستم بافری از یک اسید ضعیف (دهنده پروتون) و باز کونژوگه آن (گیرنده پروتون) تشکیل می شود. برای مثال ، مخلوطی از غلظت های برابر اسید استیک و یون استات که در نقطه میانی منحنی تیتراسیون اسید استیک قابل مشاهده است ، یک سیستم بافری است. منحنی تیتراسیون اسید استیک دارای ناحیه نسبتاً پهنی می باشد که حدود یک واحد pH در دو طرف $\text{pH} = 4/76$ امتداد دارد. در این ناحیه میزان H^+ یا OH^- اضافه شده به سیستم دارای اثر کمتری بر روی pH ، در مقایسه با همین میزان اضافه شده در خارج این دامنه بافری دارد. این ناحیه پهن ، ناحیه بافری (buffering region) ، بافر اسید استیک - استات می باشد. در نقطه میانی این ناحیه بافری ، که غلظت دهنده پروتونی (اسید

استیک (دقیقاً برابر گیرنده پروتون (استات) است ، در این ناحیه قدرت بافری سیستم حداکثر می باشد ؛ یعنی با افزودن H^+ یا OH^- ، حداقل تغییرات pH مشاهده می شود .



تعادل اسید و باز

pH خون در شرایط نرمال 7/3-7/5 است. pH درون سلولی بسته به نوع فعالیت سلول ها بسیار متغیر است به طوری که pH درون سلولی استوبلاست به دلیل فعالیت فسفاتاز های قلیایی مثل آلکالن فسفاتاز در حدود 8 است و در پروستات برای فعالیت فسفاتاز اسیدی کمتر از 5 است.

• pH درون میتوکندری در حدود 6/6 است.

عوامل موثر بر تعادل pH خون

pH خون در معرض تغییرات شدید pH است که توسط عوامل زیر تعدیل می شود:

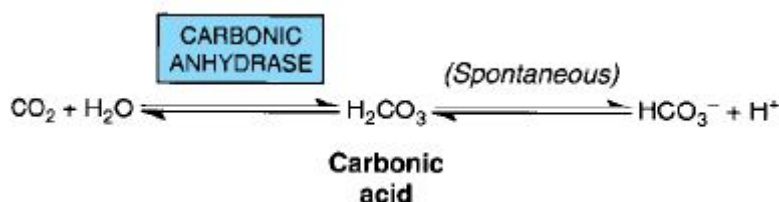
الف - سیستم بافری

ب - سیستم ریوی

ج - سیستم کلیوی

سیستم بافری : اولین سد دفاعی در برابر تغییرات pH است. چهار نوع سیستم بافری وجود دارد.

1- سیستم بافری بیکربنات $\frac{[HCO_3^-]}{[H_2CO_3]}$: مهمترین سیستم بافری خون می باشد. از طریق فعالیت آنزیم کربنیک انیدراز ، CO_2 با اسید کربنیک در تعادل است.

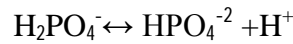


pK این سیستم بافری 6/1 است که در $pH = 7/4$ نسبت نمک به اسید این سیستم برابر با :

$$7.4 = 6.1 + \log \frac{[HCO_3^-]}{[H_2CO_3]} \Rightarrow \frac{[HCO_3^-]}{[H_2CO_3]} = \frac{20}{1}$$

- غلظت اجزای تشکیل دهنده این سیستم بافری بالاست که تنظیم این غلظت از طریق تنفس و کلیه انجام می گیرد.
- این سیستم بافری با غلظت کم در گلبول قرمز نیز وجود دارد.

2- سیستم بافری فسفات $\left[\frac{HPO_4^{-2}}{H_2PO_4^-} \right]$: شامل HPO_4^{-2} و $H_2PO_4^-$ است.



pK این سیستم بافری حدود 6/8 است. این سیستم بافری، بهترین بافر خون بوده ولی چون دارای غلظت کمی است از اهمیت کمی برخوردار است.

- این سیستم بافری در مایعات داخل سلولی دارای اهمیت است.
- 3- سیستم بافری پروتئینی: اهمیت این سیستم به واسطه غلظت بالای این سیستم می باشد که از طریق زنجیره جانبی اسیدهای آمینه می باشد. حلقه ایمیدازولی اسید آمینه هیستیدین با pK برابر 6 دارای بیشترین اهمیت است.
- آلبومین گردش خون و همچنین هموگلوبین گلبول قرمز دارای اهمیت زیادی می باشند.
- 4- سیستم بافری -

- مهمترین بافرهای پلاسما بی کربنات و پروتئین و مهمترین بافرهای گلبول قرمز بی کربنات و هموگلوبین است.

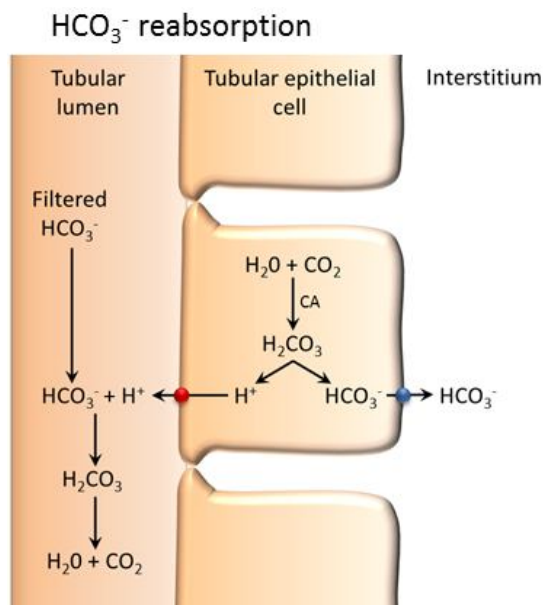
سیستم دیوی

دومین سد دفاعی در برابر تغییرات pH است که نقش خود را از طریق دفع CO_2 انجام می دهد. این سیستم دارای سرعت زیادی در تنظیم اسید و باز می باشد ولی دارای دقت کمی هستند.

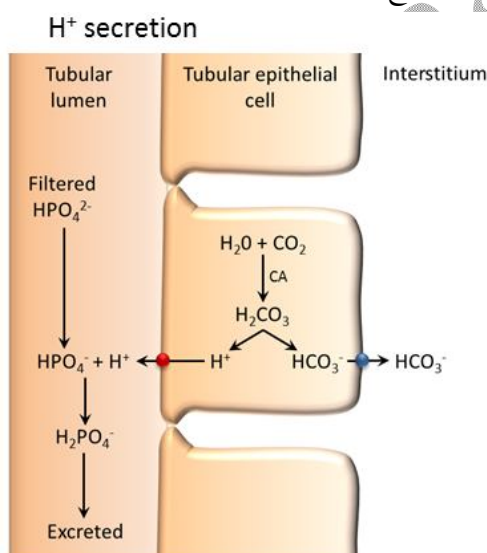
سیستم کلیوی

- سومین سد دفاعی است که از طریق دفع H^+ و باز جذب HCO_3^- نقش خود را ایفا می کند.
- اضافه اسیدهای غیر فرار و بی کربنات از کلیه ها دفع می شود، در نتیجه pH ادرار با توجه به رژیم غذایی متفاوت است. کلیه ها از سه طریق به تعادل اسید و باز می پردازند:

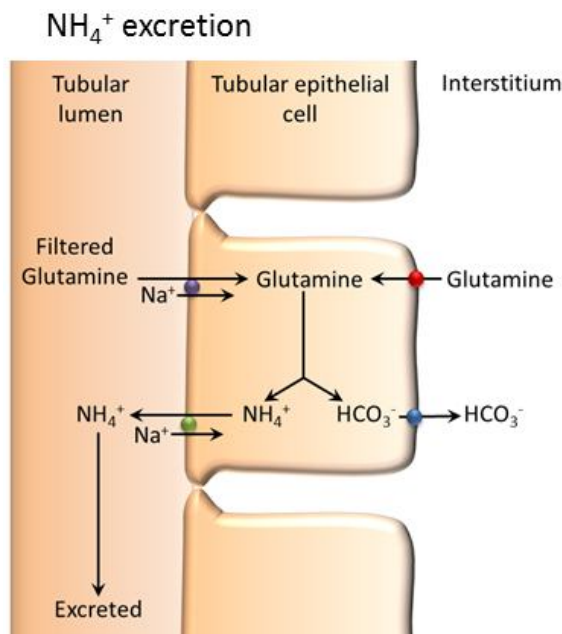
الف- از طریق باز جذب بی کربنات: باز جذب بی کربنات نیازمند ترشح H^+ از سلول های توبولی است که از طریق جابه جایی Na^+/H^+ انجام می گیرد. H^+ از این سلول ها خارج و سدیم به سلول های توبولی وارد می شود. بی کربنات حاصل از این طریق به همراه سدیم از سلول های توبولی خارج و به خون وارد می شوند.



ب- ترشح یون H⁺: تامپون فسفات در توبول ها با دریافت H⁺ و تبدیل فسفات دی سدیک به منو سدیک نقش دارد. H₂PO₄ به دلیل عدم جذب توسط کلیه ها از طریق ادرار دفع می شود.



ج- دفع NH₃: کلیه ها از طریق تبدیل آمونیاک حاصل از تجزیه گلوتامین به یون آمونیوم و دفع آن از طرق کلیه ها به تنظیم pH خون می پردازند.



عدم تعادل اسید و باز

- 1- اسیدوز متابولیکی
 - 2- آلکالوز متابولیکی
 - 3- اسیدوز تنفسی
 - 4- آلکالوز تنفسی
- کاهش pH خون به کمتر از حد طبیعی را اسیدوز و افزایش pH خون به بالاتر از حد طبیعی را آلکالوز گویند.
 - اگر نسبت $\frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]}$ کمتر از حد طبیعی باشد اسیدوز رخ می دهد. برای کوچک شدن کسر یا باید میزان بی کربنات $[\text{HCO}_3^-]$ کم شود (اسیدوز متابولیکی) یا باید میزان فشار CO_2 افزایش یابد (اسیدوز تنفسی).

در حالت Hypoventilation کدام یک از موارد زیر اتفاق می افتد؟ (تغذیه 85)

- 1) اسیدوز متابولیک
- 2) آلکالوز تنفسی
- 3) اسیدوز تنفسی
- 4) آلکالوز متابولیک

پاسخ: گزینه 3 (هیپوونتیلیسیون به معنی کاهش فعالیت ریه است در نتیجه میزان CO_2 افزایش می یابد).

در اسیدوز تنفسی کدام ماده زیر افزایش می یابد؟ (تغذیه 86)

- 1) Pco_2
- 2) HCO_3^-
- 3) pH
- 4) اسید لاکتیک

پاسخ: گزینه 1

نکته مهم: داوطلبین محترم توجه فرمایید که با تهیه این جزوات دیگر نیاز به خرید هیچ گونه کتاب مرجع دیگری نخواهید داشت. برای اطلاع از نحوه دریافت جزوات کامل با شماره های زیر تماس حاصل فرمایید.

021/66902061- 66902038

013/33338002(رشت)

013/42342543(لاهیجان)