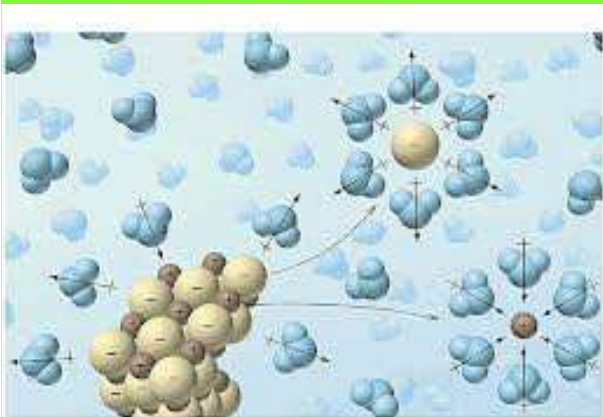


Кислотно-основні рівноваги в біосистемах. Буферні розчини.



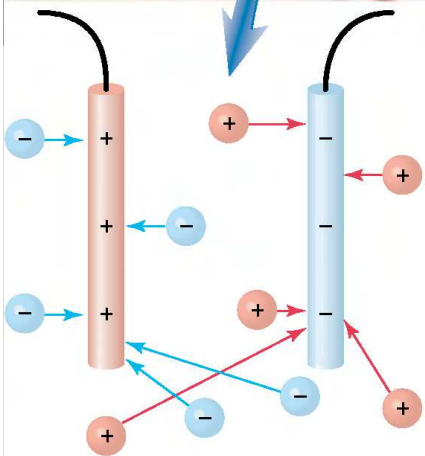
Лектор: доц. М. В. Кирилів

Теорія електролітичної дисоціації

У 1887 р. шведський учений Арреніус запропонував **теорію електролітичної дисоціації**:

Речовини, розчини яких є електролітами, при розчиненні розпадаються на частинки (іони), що несуть позитивні і негативні заряди.

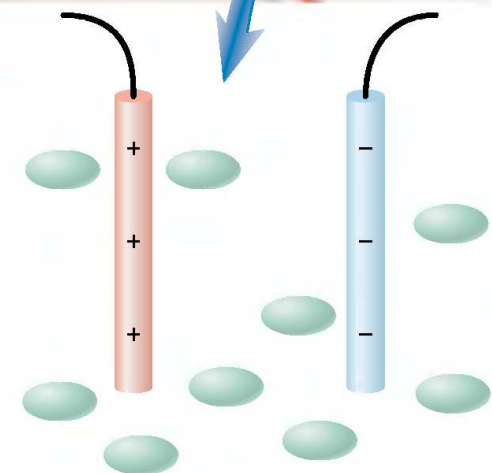




Електроліти – речовини, які здатні проводити електричний струм в розчинах або розплавленому стані.

Сильні електроліти – повністю дисоціюють на йони.

Слабкі електроліти – частково дисоціюють на йони.



Неелектроліти – речовини, які не проводять електричний струм

Ступінь дисоціації

Ступенем дисоціації електроліту називають відношення числа молекул, що продисоціювали, до загального числа молекул електроліту:

$$\alpha = \frac{n_{(\text{дис. молекул})}}{N_{(\text{загальна к-сть. молекул})}}$$

сильні електроліти – $\alpha > 0,3$ (30 %)

(H_2SO_4 , HNO_3 , HCl , HBr , HI , HClO_4 , основи лужних і лужноземельних металів, більшість розчинних у воді солей)

електроліти середньої сили – $0,3 > \alpha > 0,03$,

слабкі електроліти – $\alpha < 0,03$ (3 %)

(HNO_2 , H_2S , H_2SO_3 , NH_4OH , та ін.)

Константа дисоціації

Константа дисоціації (К_д) – це відношення добутку рівноважних молярних концентрацій продуктів дисоціації до рівноважної молярної концентрації вихідного компонента.

Наприклад:

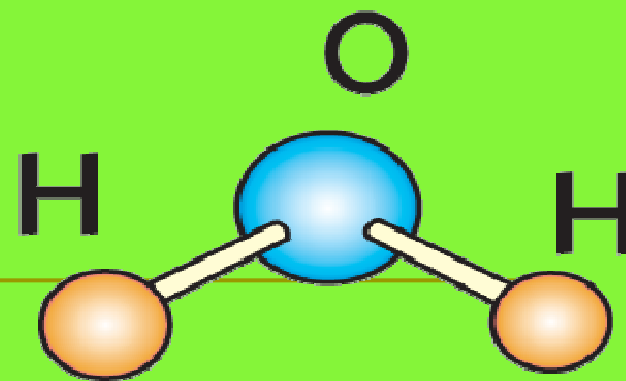


$$K_d = \frac{[CH_3COO^-] \cdot [H^+]}{[CH_3COOH]}$$

Величина константи дисоціації є кількісною мірою сили електролітів, тобто характеризує їх здатність до дисоціації. Чим більше значення К_д, тим сильніший електроліт.

Дисоціація води

Вода – слабкий електроліт.



$$K_d = \frac{[H^+] \cdot [OH^-]}{[H_2O]} \quad K_d(H_2O) = 1,8 \cdot 10^{-16}$$

Значення K_d води показує, що число молекул, які розпадаються на йони дуже мале. Тому рівноважну концентрацію води можна вважати величиною сталою $[H_2O] = \text{const}$, яка дорівнює її молярній концентрації (55,56 моль/л).

$$[H^+] \cdot [OH^-] = 1,8 \cdot 10^{-16} \times 55,56 = 1 \cdot 10^{-14}$$

Йонний добуток води

Добуток рівноважних молярних концентрацій йонів H^+ та OH^- є величиною сталою і називається **йонним добутком води (K_{H_2O})**.

$$K_{H_2O} = [H^+] \cdot [OH^-] = 1 \cdot 10^{-14} \quad (t = 25^\circ C)$$

У чистій воді концентрація гідроксид йонів дорівнює концентрації йонів Гідрогену

$$[H^+] = [OH^-] = \sqrt{K_{H_2O}} = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7} \text{ моль / л}$$

Це дає змогу обчислити концентрацію йонів H^+ або OH^- , якщо одна з цих величин відома:

$$[H^+] = \frac{10^{-14}}{[OH^-]} \quad \text{або} \quad [OH^-] = \frac{10^{-14}}{[H^+]}$$

Водневий показник (pH)

Концентрація йонів H^+ характеризує кислотність середовища, яку для зручності виражають значенням **водневого показника**, або показника йонів Гідрогену (pH).

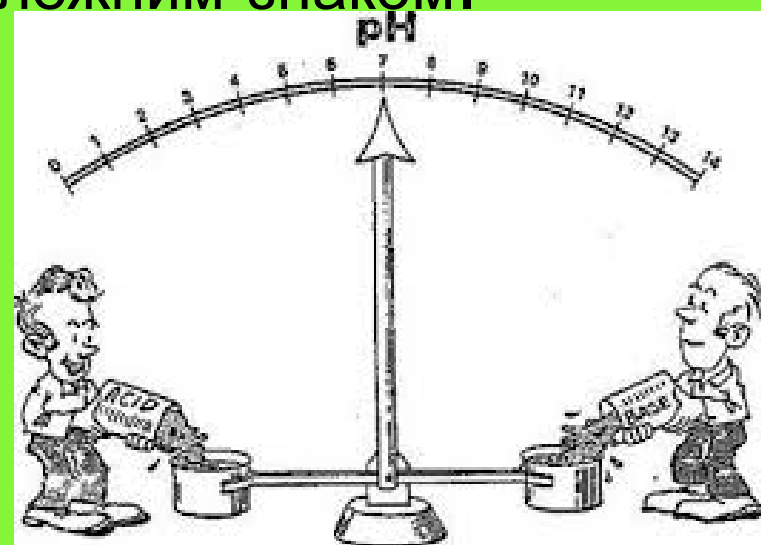
$$pH = -\lg[H^+]$$

pH – це десятковий логарифм молярної концентрації йонів Гідрогену, взятий з протилежним знаком.

pOH – гідроксильний показник

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

$$pH + pOH = 14$$



Характеристика кислотності середовища за значенням рН

Інтервал рН	Характеристика середовища	$[H^+]$, моль/л
0-3	сильно кисле	$10^{-1}-10^{-3}$
4-6	слабко кисле	$10^{-4}-10^{-6}$
7	нейтральне	10^{-7}
8-10	слабко лужне	$10^{-8}-10^{-10}$
11-14	сильно лужне	$10^{-11}-10^{-14}$

Кисотно-основний стан (КОС)

Кисотно-основний стан – це співвідношення концентрації катіонів Гдрогену (H^+) та гідроксид-йонів (OH^-) у біологічних середовищах.

Кислотність біосередовища (оцінюють за величиною рН) характеризує багато важливих процесів життєдіяльності організму.

Кожна фізіологічна рідина – шлунковий сік, кров, сік підшлункової залози тощо – характеризується певною кислотністю, яка може змінюватися у вузькому інтервалі рН. Відхилення значення рН від норми може бути причиною тяжких патологічних станів.

Кисотно-основний стан у біологічних рідинах

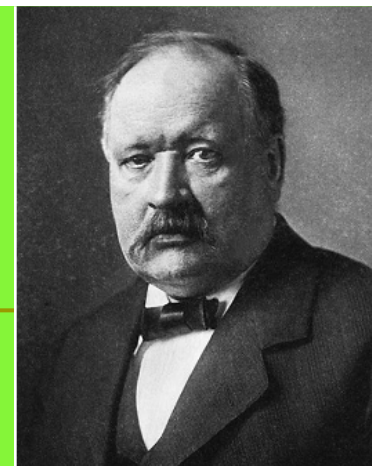
Середовище	Значення рН	Можливі коливання
Шлунковий сік	1,0	0,9-1,1
Сеча	5,8	5,0-6,5
Жовч	7,35	6,2-8,5
Плазма крові	7,36	7,25-7,44
Спинномозкова рідина	7,6	7,35-7,8
Сік підшлункової залози	8,8	8,6-9,0

Наслідки зміщення рН для організму



- ❑ Зміна ступеня дисоціації електролітів;
- ❑ Порушення діяльності ЦНС;
- ❑ Порушення комплексоутворення;
- ❑ Порушення нервово-м'язевої збудливості;
- ❑ При зміні рН в кислий бік пригнічується робота майже усіх ферментів;
- ❑ Зміна рН крові на $\pm 0,4$ спричинює смерть.

Теорії кислот і основ



Йонна теорія Арреніуса

Кислоти – це електроліти, які при дисоціації у водних розчинах утворюють катіони Гідрогену (гідроксонію H_3O^+) і аніони кислотного залишку:



Основи – це електроліти, які при дисоціації у водних розчинах утворюють катіони металу і гідроксид-аніони



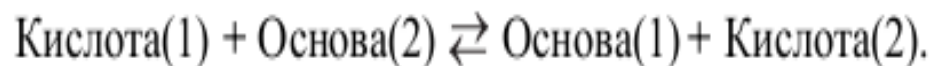
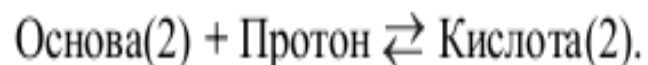
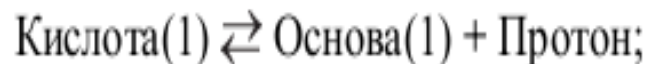
Теорії кислот і основ

Протонна(протолітична) теорія кислот і основ Бренстеда та Лоурі

Кислотою називають сполуку, що віддає протони, тобто є донором протонів:



Основою називають сполуку, що приєднує протони, тобто є акцептором протонів:



Внаслідок цього кислота(1) перетворюється на основу(1), а основа(2) – на кислоту(2).

Ці пари (кислота – основа) називають поєднаними (спряженими).

Буферні системи



Буферними системами називають розчини, які здатні зберігати постійну концентрацію йонів Гідрогену, тобто значення рН середовища,

при додаванні до них невеликих кількостей кислоти чи лугу або при їх розбавлянні.



Склад буферних розчинів



Буферні системи можуть бути утворені:

Слабкою кислотою і сіллю цієї кислоти, утвореною сильною основою,

наприклад $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa}$ (ацетатний буфер), $\text{H}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3$ (гідрокарбонатний буфер);

Слабкою основою і сіллю цієї основи, утвореною сильною кислотою,

наприклад $\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$ (амонійний буфер);

Солями багатоосновних кислот,

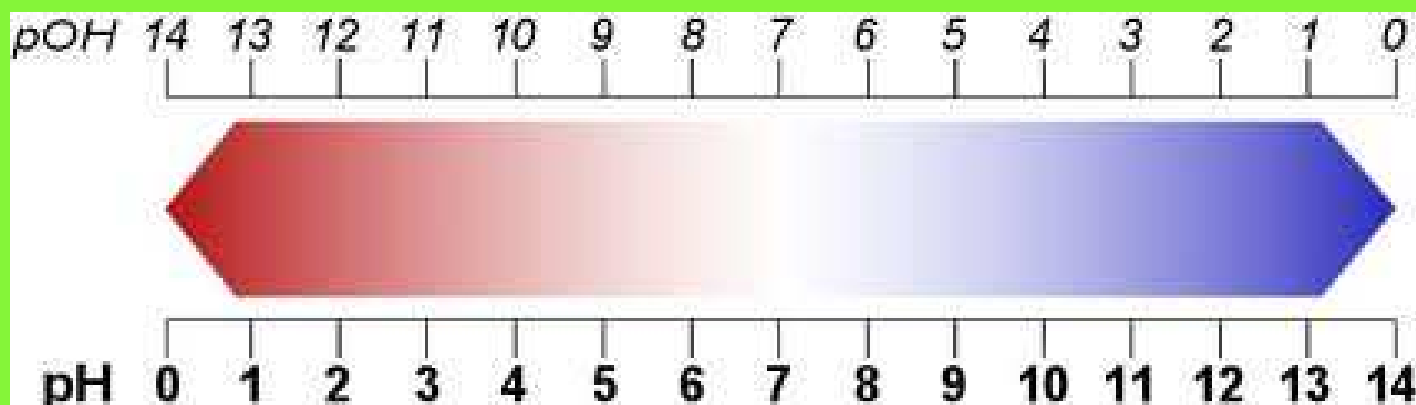
наприклад $\text{NaH}_2\text{PO}_4 + \text{Na}_2\text{HPO}_4$ (фосфатний буферний розчин),

$\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3$ (карбонатний буфер);

Рівняння Гендерсона-Гассельбаха

Для визначення рН буферних систем використовують рівняння Гендерсона-Гассельбаха:

$$pH = pKa - \lg \frac{[кислота]}{[спряжена основа]}$$

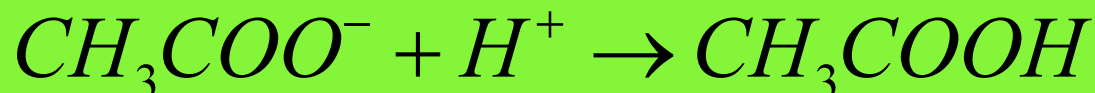


Ацетатний буферний розчин

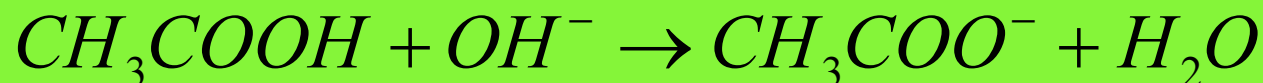


Механізм буферної дії:

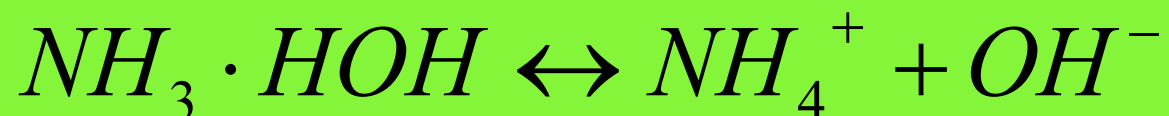
Якщо до буферного розчину додати сильної кислоти, то йони Гідрогену реагуватимуть з аніонами солі, утворюючи слабку ацетатну кислоту:



При добавлянні розчину лугу гідроксид-іони взаємодіятимуть з йонами H^+ ацетатної кислоти з утворенням малодисоційованих молекул води:

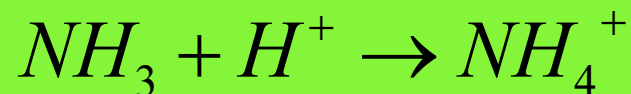


Амонійний буферний розчин

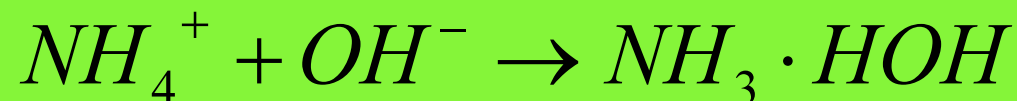


Механізм буферної дії:

при добавлянні кислоти до амонійного буферного розчину, йони Гідрогену будуть зв'язуватись з амоніаком, утворюючи катіон амонію:



При добавлянні лугу йони OH^- провзаємодіють з катіонами амонію, внаслідок чого замість сильної основи утвориться еквівалентна кількість слабкої основи NH_4OH :



Буферна ємність

Кількісною мірою стійкості буферних систем підтримувати сталезначення рН є величина буферної ємності.

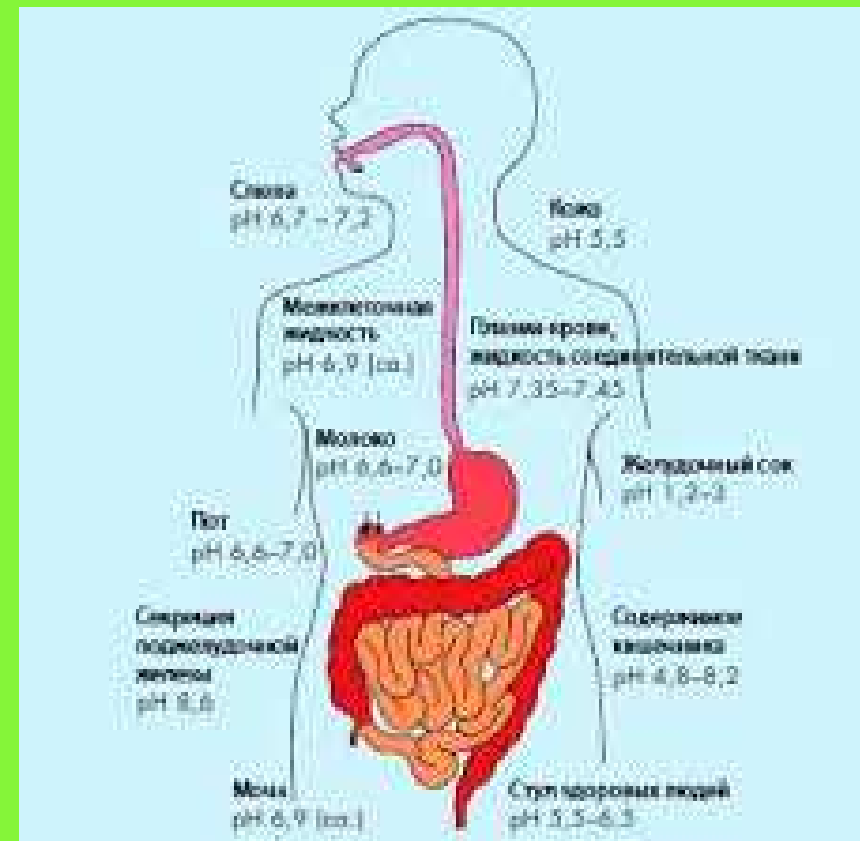
Буферною ємністю називають кількість моль-еквівалентів сильної кислоти або сильної основи, яку необхідно долити до одного літра буферного розчину, щоб змінити його рН на одиницю.

Буферна ємність залежить від концентрації компонентів та їх співвідношення.

Найбільшу буферну ємність мають розчини, в яких концентрації обох компонентів однакові

Буферні системи організму

- Гідрогенкарбонатна система
- Фосфатна система
- Білкова система
- Гемоглобінова система



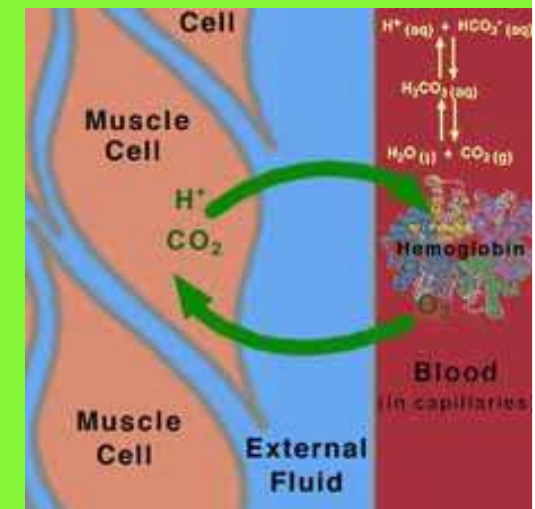
Гідрокарбонатна буферна система

Ця система діє переважно в еритроцитах та в позаклітинних рідинах. Вона характеризується великою буферною ємністю і тісно пов'язана з дією інших буферних систем організму. Складається зі слабкої карбонатної кислоти, та гідрокарбонат йона:



Співвідношення гідрокарбонат-іонів та карбонатної кислоти в крові при рН 7,4 становить 20:1.

Надлишок йонів гідрокарбонату забезпечує так званий **лужний резерв крові**, що відповідає 25–30 ммоль/л хімічно зв'язаного вуглекислого газу.



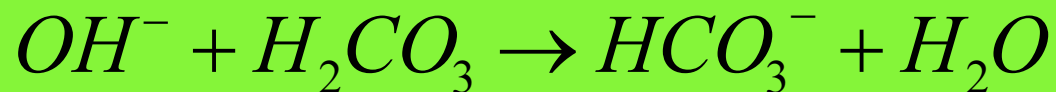
Механізм дії гідрокарбонатної буферної системи

При потраплянні в кров кислот йони H^+ реагують з гідрокарбонат-іонами і замість сильної кислоти утворюється еквівалентна кількість слабкої карбонатної кислоти:

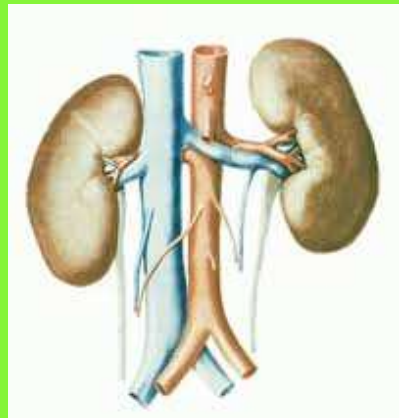


її надлишок легко дегідратується в легенях під дією карбоангідази і виводиться з організму.

При надходженні в кров лужних продуктів вони нейтралізуються кислотою за рівнянням:



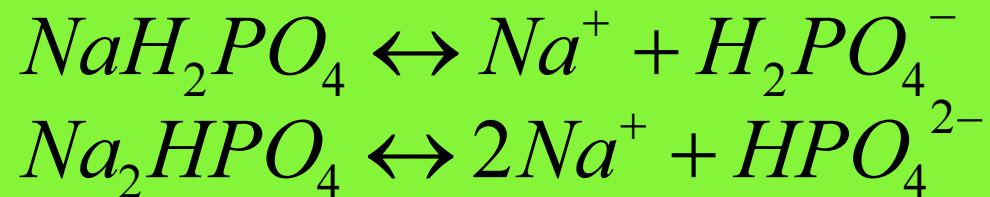
У даному разі сильна основа замінюється йонами гідрокарбонату, які виводяться з організму нирками. Отже, рН крові залишається практично незмінним



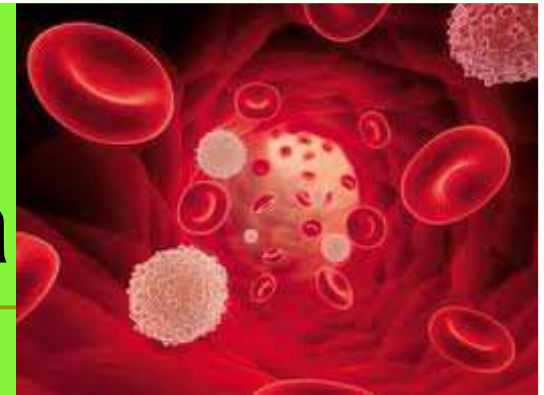
Фосфатна буферна система

Характеризується невеликою буферною ємністю, що пояснюється малою концентрацією фосфатіонів у плазмі крові. Ця система підтримує стає рН у тканинах нирок, сечі та травних соках.

Склад:

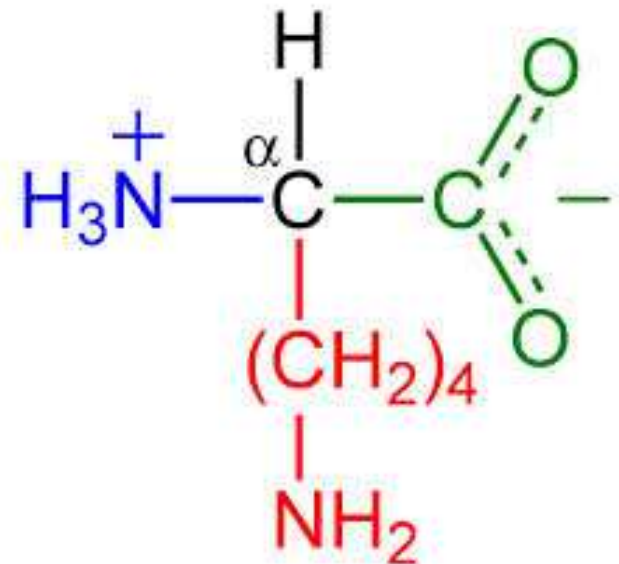


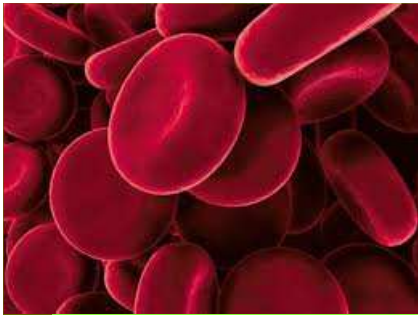
Білкова буферна система



Складається переважно з альбумінів, що містяться в плазмі крові. Механізм буферної дії цієї системи пояснюють наявністю в молекулах білків залишків амінокислот, які виявляють амфотерні властивості. Тому білки

(протеїни) протидіють зміні рН, вступаючи в реакцію як з кислотами, так і з основами.





Гемоглобінова буферна система

Виявляє свою дію в еритроцитах. Її частка в забезпеченні буферної ємності крові становить близько 75 %. Ця буферна система є різновидом білкових буферів, оскільки складається з протеїнів, тобто відновленої і окисненої форм гемоглобіну, які умовно позначають HHb (гемоглобін) і HHbO_2 (оксигемоглобін). Обидві форми гемоглобіну взаємозв'язані, тому що гемоглобін, приєднуючи кисень, перетворюється на оксигемоглобін



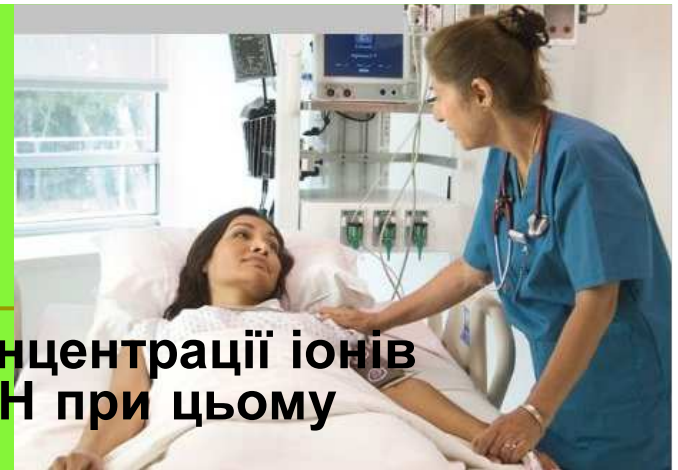
Ацидоз

Ацидоз характеризується збільшенням концентрації іонів водню, порівняно з нормою. Величина рН при цьому знижується.

Розрізняють метаболічний та респіраторний ацидоз.

Метаболічний ацидоз настає внаслідок накопичення в організмі нелетких кислот (при деяких захворюваннях печінки, нирок, діабеті) або при втраті лужних сполук (при тривалому блюванні, проносах). Інколи ацидоз може виникати при тривалому голодуванні або дуже інтенсивному фізичному навантаженні. У випадку великого фізичного навантаження м'язи, здійснюючи молочнокисле бродіння, виділяють надмірну кількість молочної кислоти. Накопичення цієї сполуки є причиною болю і втоми, а зниження рН крові має наслідком нудоту, запаморочення і задишку, що нерідко виникають у спортсменів після бігу на короткі дистанції.

При затримці виділення вуглекислоти легенями внаслідок гіповентиляції виникає *респіраторний ацидоз*. Такий стан може бути наслідком астми, пневмонії. Легкий респіраторний ацидоз може виникати навіть внаслідок затримки дихання.



Алкалоз — зміщення рН крові (та інших тканинах організму) в лужну сторону

Розрізняють метаболічний та респіраторний алкалоз.

Респіраторний алкалоз виникає внаслідок гіпервентиляції легень, що призводить до надлишкового виведення CO_2 з організму і падіння парціального тиску CO_2 в артеріальній крові.

Гіпервентиляція легень може спостерігатися при органічних ураженнях головного мозку (енцефаліти, пухлини та ін), дії на дихальний центр різноманітних токсичних агентів (наприклад, деяких мікробних токсинів, кофеїну, коразолу), при підвищеній температурі тіла, сильній крововтраті тощо.

Метаболічний алкалоз може виникнути внаслідок великих втрат кислого шлункового соку при шлункових свищах, неприборканій блювоті. Також може розвинутися при тривалому прийомі діуретиків, деяких захворюваннях нирок, а також при ендокринних розладах, що приводять до надмірної затримки натрію в організмі.

