



دانشگاه سمنان
Semnan University

به نام خدا

بیوشیمی ۱

آب و بافر

دکتر محمد درویش خادم

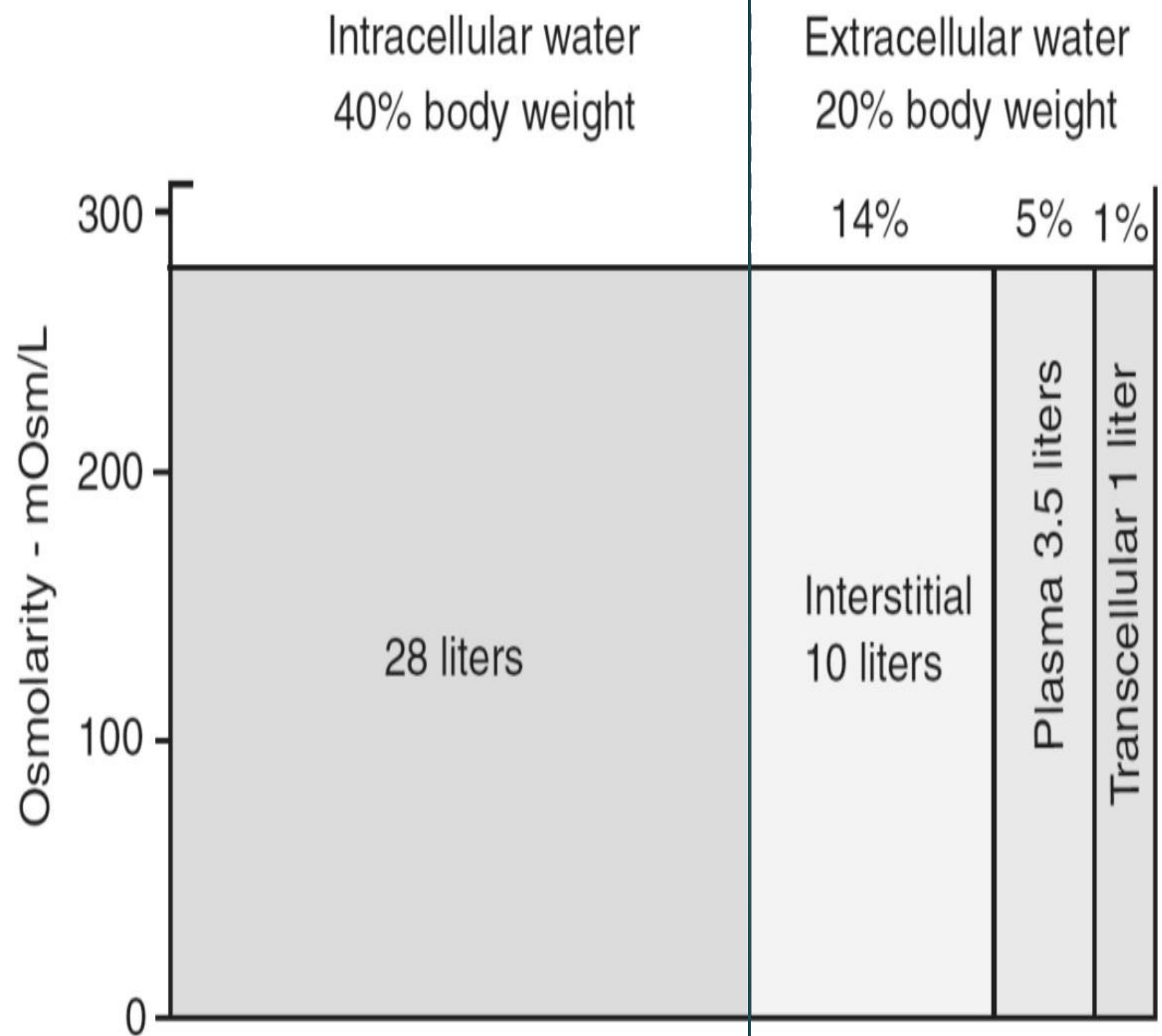
D.V.M., Ph.D. of Biochemistry

دانشکده دامپزشکی دانشگاه سمنان

آب و مفهوم pH

آب، فراوان‌ترین ماده در سیستم‌های زنده،
نقش حیاتی در تعادل شیمیایی بدن و حفظ حیات
ایفا می‌کند.

در حالت کلی، حدود ۶۰ درصد وزن بدن یک
فرد بالغ را آب تشکیل می‌دهد.



چگونگی توزیع آب در بدن یک فرد ۷۰ کیلو گرمی

یونیزاسیون آب

آب به یون‌های H^+ و OH^- تجزیه می‌شود. این یونیزاسیون در تعادل شیمیایی بدن نقش مهمی دارد.



آزمایش‌ها نشان داده‌اند که در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد، مقدار ثابت تعادل (K_{eq}) برابر 1.8×10^{-16} است.

$$K_{eq} = \frac{(H^+)(OH^-)}{(H_2O)}$$

باتوجه به این که در فرمول ثابت تعادل، غلظت‌ها بر حسب مول هستند،
در مورد یک لیتر آب (یک لیتر آب خالص با ۱۰۰۰gr وزن و جرم مولکولی ۱۸ گرم بر مول):

$$\frac{1000 \text{ gr}}{18 \text{ gr/mol}} = 55.5 \text{ mol}$$

که گفته می‌شود، یک لیتر آب دارای ۵۵.۵ مول است.

از طرفی با توجه به این که K_{eq} آب خیلی کم است، می‌توان نتیجه گرفت که غلظت یون‌های حاصل از یونیزاسیون آب در مقایسه با غلظت مولی آب ناچیز است. بنابراین، عملاً غلظت مولی آب را می‌توان ثابت و همان ۵۵.۵ در نظر گرفت. در نتیجه:



$$K_{eq}' = \frac{(\text{H}^+)(\text{OH}^-)}{(\text{H}_2\text{O})} \Rightarrow 1.8 \times 10^{-16} = \frac{(\text{H}^+)(\text{OH}^-)}{55.5} \Rightarrow$$

$$(\text{H}^+)(\text{OH}^-) = 1.8 \times 10^{-16} \times 55.5 \Rightarrow$$

$$(\text{H}^+)(\text{OH}^-) = 10^{-14} = KW$$

KW حاصلضرب غلظت یون های آب نامیده می شود و مفهوم آن این است که در یک لیتر آب خالص در ۲۵ درجه سانتی گراد، حاصلضرب غلظت یون های هیدروژن و هیدروکسیل حاصل از یونیزاسیون آب، برابر 10^{-14} مول

در شرایطی که غلظت یون‌های H^+ و OH^- با هم برابر باشند:

$$[H^+] = [OH^-]$$

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

$$[H^+] = \sqrt{K_w} = \sqrt{1 \times 10^{-14} \text{ M}^2}$$

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

برابر بودن غلظت یون‌های H^+ و OH^- (مول 10^{-7}) = **محل خنثی**

اگر غلظت یون H^+ زیاد شود، محلول اسیدی

اگر غلظت یون OH^- زیاد شود، محلول بازی

In pure water at 25 °C, the concentration of water is 55.5 M—grams of H₂O in 1 L divided by its gram molecular weight: (1,000 g/L)/(18.015 g/mol)—and is essentially constant in relation to the very low concentrations of H⁺ and OH⁻, namely 1×10^{-7} M. Accordingly, we can substitute 55.5 M in the equilibrium constant expression (Eqn 2-3) to yield

$$K_{\text{eq}} = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[55.5 \text{ M}]}$$

On rearranging, this becomes

$$(55.5 \text{ M}) (K_{\text{eq}}) = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = K_{\text{w}} \quad (2-4)$$

The value for K_{eq} , determined by electrical-conductivity measurements of pure water, is $1.8 \times 10^{-16} \text{ M}$ at 25°C . Substituting this value for K_{eq} in Equation 2-4 gives the value of the ion product of water:

$$\begin{aligned} K_{\text{w}} &= [\text{H}^+] [\text{OH}^-] = (55.5 \text{ M}) (1.8 \times 10^{-16} \text{ M}) \\ &= 1.0 \times 10^{-14} \text{ M}^2 \end{aligned}$$

Thus the product $[H^+][OH^-]$ in aqueous solutions at 25 °C always equals $1 \times 10^{-14} \text{ M}^2$. When there are exactly equal concentrations of H^+ and OH^- , as in pure water, the solution is said to be at **neutral pH**. At this pH, the concentrations of H^+ and OH^- can be calculated from the ion product of water as follows:

$$K_w = [H^+] [OH^-] = [H^+]^2 = [OH^-]^2$$

Solving for $[H^+]$ gives

$$\begin{aligned} [H^+] &= \sqrt{K_w} = \sqrt{1 \times 10^{-14} \text{ M}^2} \\ [H^+] &= [OH^-] = 10^{-7} \text{ M} \end{aligned}$$

pH مفهوم

حاصلضرب غلظت یونی آب به عنوان پایه‌ای برای اندازه‌گیری PH در نظر گرفته شده است.

غلظت یون‌های H^+ و OH^- در محیط بسیار کم است، اولین بار Sorensen در سال ۱۹۰۹ بجای استفاده از غلظت یون H^+ از منفی لگاریتم آن استفاده کرد و آن را PH نامید.

$$PH = \log \frac{1}{H^+} = \log \frac{1}{10^{-7}}$$

یا

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

$$PH = -\log (H^+) \Rightarrow -\log 1 \times 10^{-7} \Rightarrow PH = 7$$

$$POH = -\log (OH^-) \Rightarrow -\log 1 \times 10^{-7} \Rightarrow POH = 7$$

در نتیجه در یک محیط خنثی:

$$PH = POH \quad \text{یا} \quad PH + POH = 14$$

در یک محلول خنثی، غلظت $[H^+]$ و $[OH^-]$ برابر است، بنابراین **pH برابر ۷** خواهد بود.

• اگر $[H^+]$ زیاد شود، محلول اسیدی است pH (کمتر از ۷)

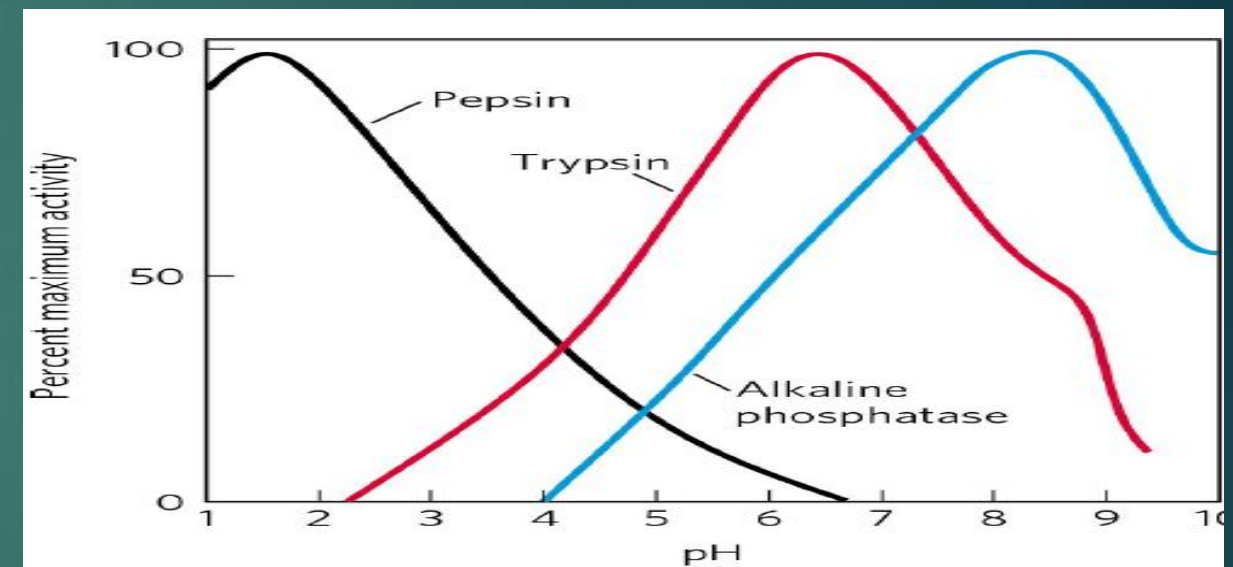
• اگر $[OH^-]$ زیاد شود، محلول بازی است pH (بیشتر از ۷)

اهمیت اندازه‌گیری pH



فعالیت بیولوژیکی

pH بر ساختار و فعالیت مولکول‌های حیاتی مانند آنزیم‌ها تأثیر زیادی دارد.



دو روش اصلی برای اندازه‌گیری pH وجود دارد:

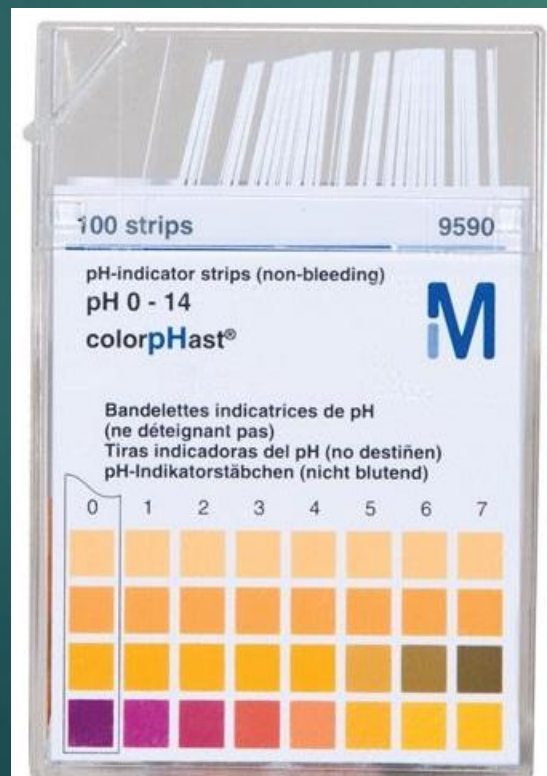
- **نوارهای کاغذی pH:** تغییر رنگ بر اساس pH محلول

- **pH متر الکتریکی:** دستگاهی دقیق با الکترود حساس به یون H^+



تشخیص بیماری

اندازه‌گیری pH مایعات بدن (خون، ادرار) در تشخیص بیماری‌هایی مانند اسیدوز و آلکالوز کمک‌کننده است.

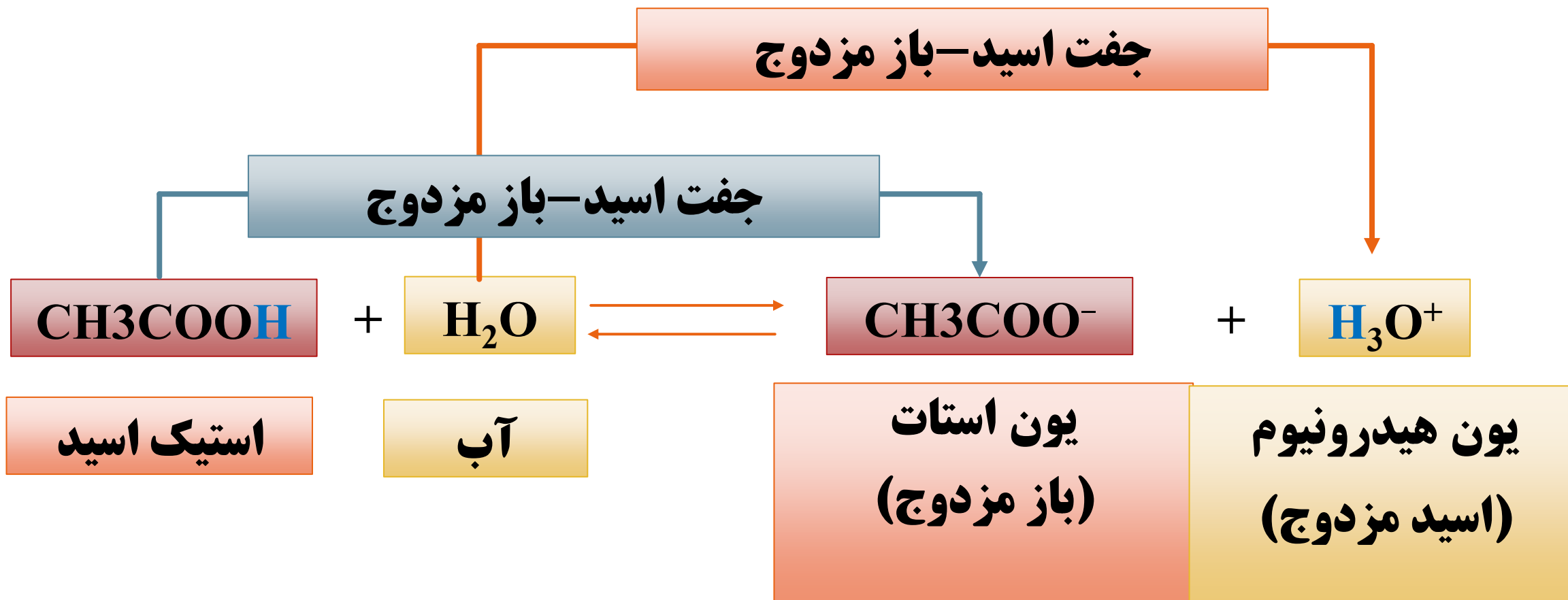


اسیدها و بازها

طبق تعریف برونشتد و لوری:

- اسید: ماده‌ای که پروتون (H^+) از دست می‌دهد.
- باز: ماده‌ای که پروتون (H^+) به دست می‌آورد.

اسید و باز مزدوج (Conjugated Acid-Base Pair) به مجموعه‌ای از یک دهنده پروتون (اسید) و یک گیرنده پروتون (باز) گفته می‌شود که همیشه با هم هستند.



مقایسه قدرت اسیدها با استفاده از ثابت تفکیک اسیدی (K_a) (به صورت pK_a نیز بیان می شود، $pK_a = -\log_{10} K_a$)،
اسیدی که دارای pK_a **کوچکتری** است، **قوی تر** است.

مقایسه قدرت بازها از ثابت تفکیک بازی (K_b) که آن را به صورت pK_b نیز بیان می کنند ($pK_b = -\log_{10} K_b$)
بازی که دارای pK_b **کوچکتری** است، **قوی تر** است.

مثل اسید کلریدریک (HCL) یا اسیدسولفوریک (H_2SO_4)
تمایل برای از دست دادن پروتون شدید است. بطوری که مثلاً یک
مول HCL کاملاً تجزیه شده و یک مول H^+ تولید

اسیدهای قوی

تمایل اسیدها برای
از دست دادن پروتون

میل به از دست دادن پروتون کمتر است و اصولاً تمایل به تجزیه شدن
با ثابت تفکیک K_a متناسب

اسیدهای ضعیف

اسیدهای ضعیف در سیستم‌های بیولوژیکی نقش مهمتری

ثابت تفکیک یا تجزیه اسیدی (K_a) نشان‌دهنده تمایل اسید به تجزیه شدن است. هرچه K_a بزرگتر باشد، اسید قوی تر است.

بنابراین برای یک اسید ضعیف HA می‌توان نوشت:



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

First solve for $[\text{H}^+]$:

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

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

Substitute pH for $-\log [\text{H}^+]$ and $\text{p}K_a$ for $-\log K_a$:

$$\text{pH} = \text{p}K_a - \log \frac{[\text{HA}]}{[\text{A}^-]}$$

Henderson – Hassel balch equation معادله هندرسون - هاسل باخ

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

در شرایطی که یک اسید ضعیف به میزان ۵۰٪ یونیزه شود یا به عبارت دیگر وقتی که

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

آنگاه $\text{pH} = \text{p}K_a$ خواهد بود

At that point, $[\text{HA}] = [\text{A}^-]$, and

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log 1 = \text{p}K_a + 0 = \text{p}K_a$$

بنابراین $\text{p}K_a$ یک اسید ضعیف برابر با pH محیطی است که این اسید ضعیف در آن محیط، بصورت ۵۰٪ یونیزه می‌باشد.

هرچه K_a بزرگتر باشد، $\text{p}K_a$ کوچکتر و در نتیجه اسید قوی‌تر است.

precisely neutral solution at 25 °C, in which the concen-

TABLE 2–6 The pH Scale

$[H^+]$ (M)	pH	$[OH^-]$ (M)	pOH*
10^0 (1)	0	10^{-14}	14
10^{-1}	1	10^{-13}	13
10^{-2}	2	10^{-12}	12
10^{-3}	3	10^{-11}	11
10^{-4}	4	10^{-10}	10
10^{-5}	5	10^{-9}	9
10^{-6}	6	10^{-8}	8
10^{-7}	7	10^{-7}	7
10^{-8}	8	10^{-6}	6
10^{-9}	9	10^{-5}	5
10^{-10}	10	10^{-4}	4
10^{-11}	11	10^{-3}	3
10^{-12}	12	10^{-2}	2
10^{-13}	13	10^{-1}	1
10^{-14}	14	10^0 (1)	0

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

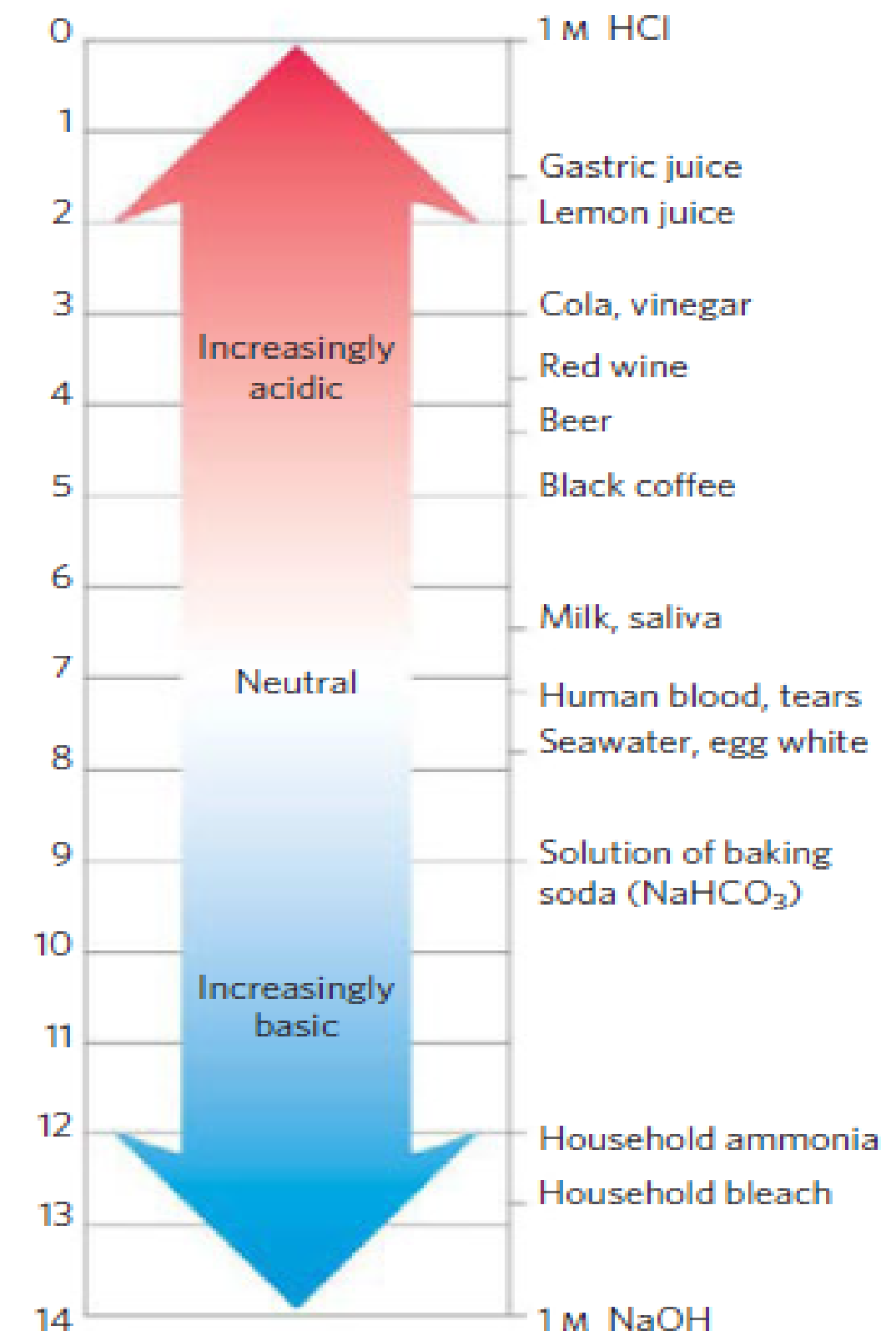
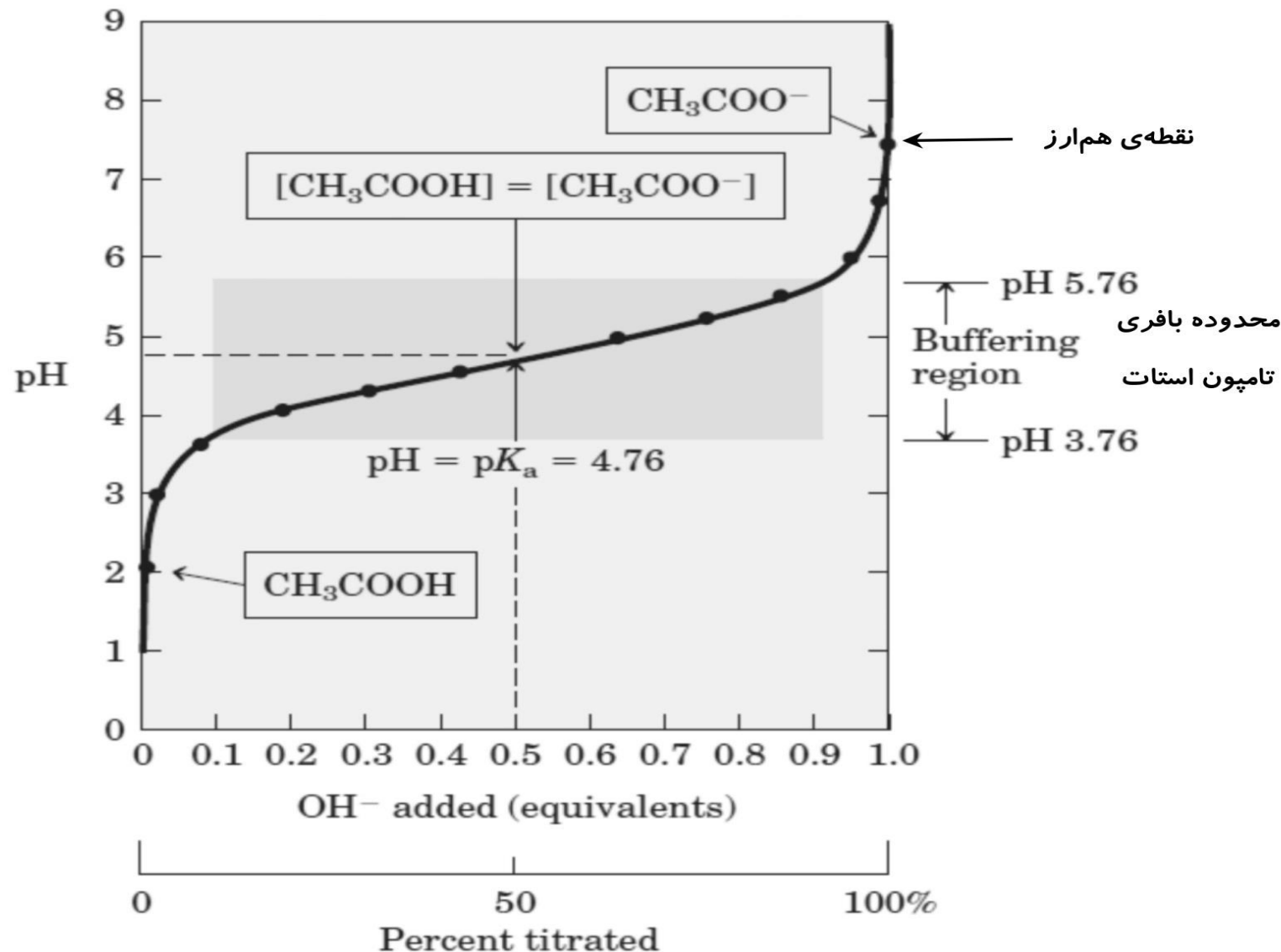


FIGURE 2–15 The pH of some aqueous fluids.

منحنی تیتراسیون اسیدهای ضعیف

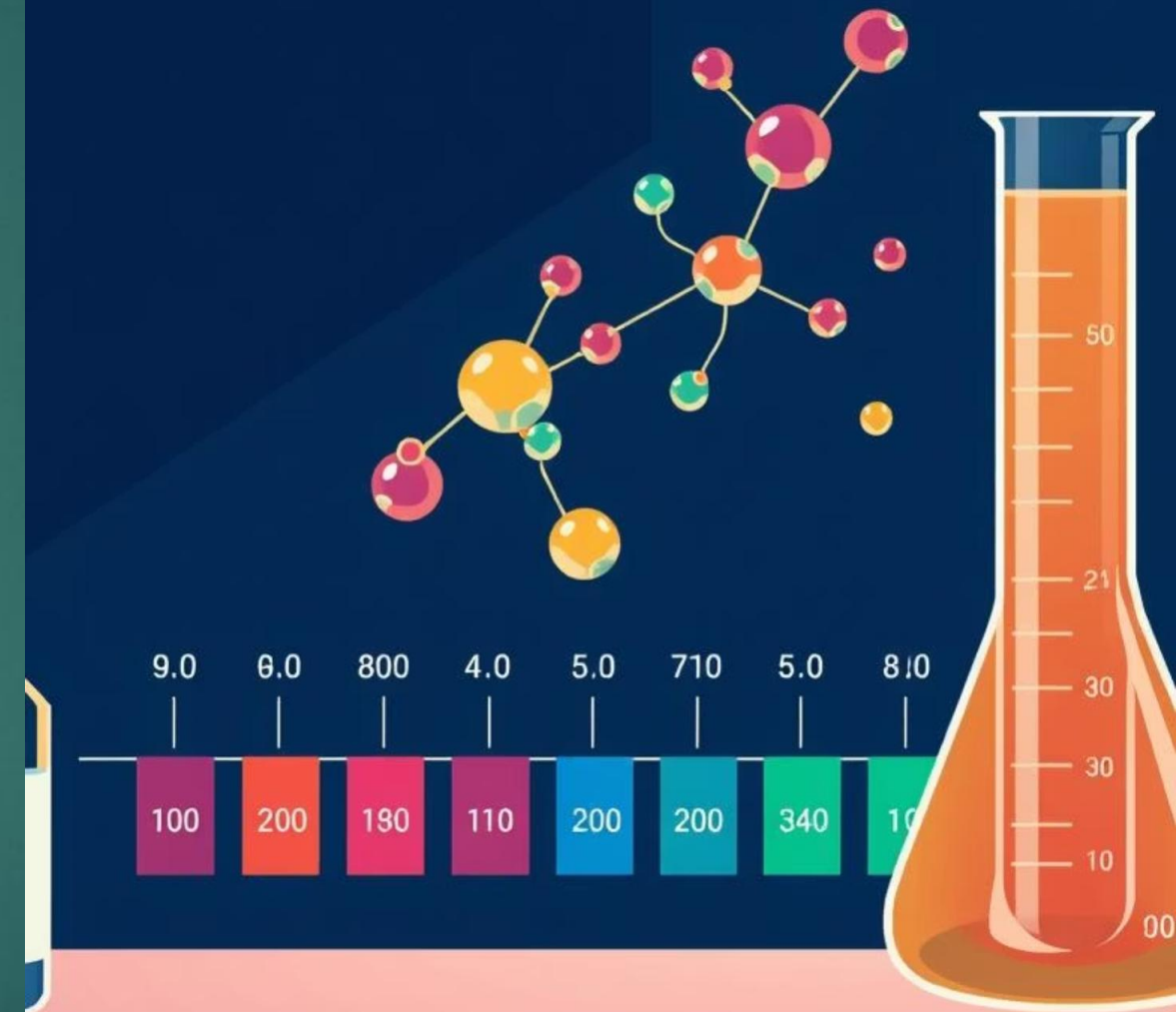
منحنی تیتراسیون، نمودار تغییرات pH محلول در مقابل حجم باز اضافه شده است. این منحنی برای تعیین غلظت اسید و pKa آن استفاده می‌شود.



در تیتراسیون یک اسید ضعیف با باز قوی مانند NaOH

- با افزودن باز، pH به تدریج افزایش می‌یابد.
- در نقطه نیمه‌تیتراسیون، pH برابر با pKa اسید است.
- در نقطه هم‌ارزی، اسید به طور کامل خنثی شده است.

بافرها و تنظیم pH بدن



بافر ها

بافر ها محلول هایی هستند که در برابر افزودن مقادیر کمی اسید قوی یا باز قوی، در برابر تغییرات شدید pH مقاومت می کنند.

بافر ها معمولاً از یک اسید ضعیف و نمک آن (باز مزدوج آن)
یا یک باز ضعیف و نمک آن (اسید مزدوج آن) تشکیل شده اند.

مثال: اسید استیک (CH_3COOH) و استات سدیم (CH_3COONa) یک سیستم بافری را تشکیل می دهند.

pH خون بین ۷.۳۵–۷.۴۵ است که

اگر pH خون بیش از ۷.۴۵ باشد **آلکالوز** و اگر به کمتر از ۷.۳۵ برسد **اسیدوز** ایجاد می گردد.

اگر pH به کمتر از ۶.۸ و یا بیشتر از ۷.۸ برسد، مرگ حاصل می شود.

بافر ها در حفظ pH ثابت محیط های بیولوژیکی مانند خون بسیار حیاتی هستند.

مکانیسم عمل بافرها

خنثی سازی یون H^+

یون های H^+ **افزوده** شده با باز همراه ترکیب شده و اسید ضعیف تولید می کنند که تمایل کمی به تجزیه دارد.

اسید ضعیف و باز همراه

هر سیستم بافری شامل **یک اسید ضعیف** (دهنده پروتون) و **باز همراه آن** (گیرنده پروتون) است.

تبدیل اسید/باز قوی

بافر ها اسیدها و بازهای قوی را به اسیدها و بازهای ضعیف تبدیل می کنند و از تغییرات شدید pH جلوگیری می نمایند.

خنثی سازی یون OH^-

یون های OH^- **افزوده** شده با یون های حاصل از تجزیه اسید ترکیب شده و آب تولید می کنند.

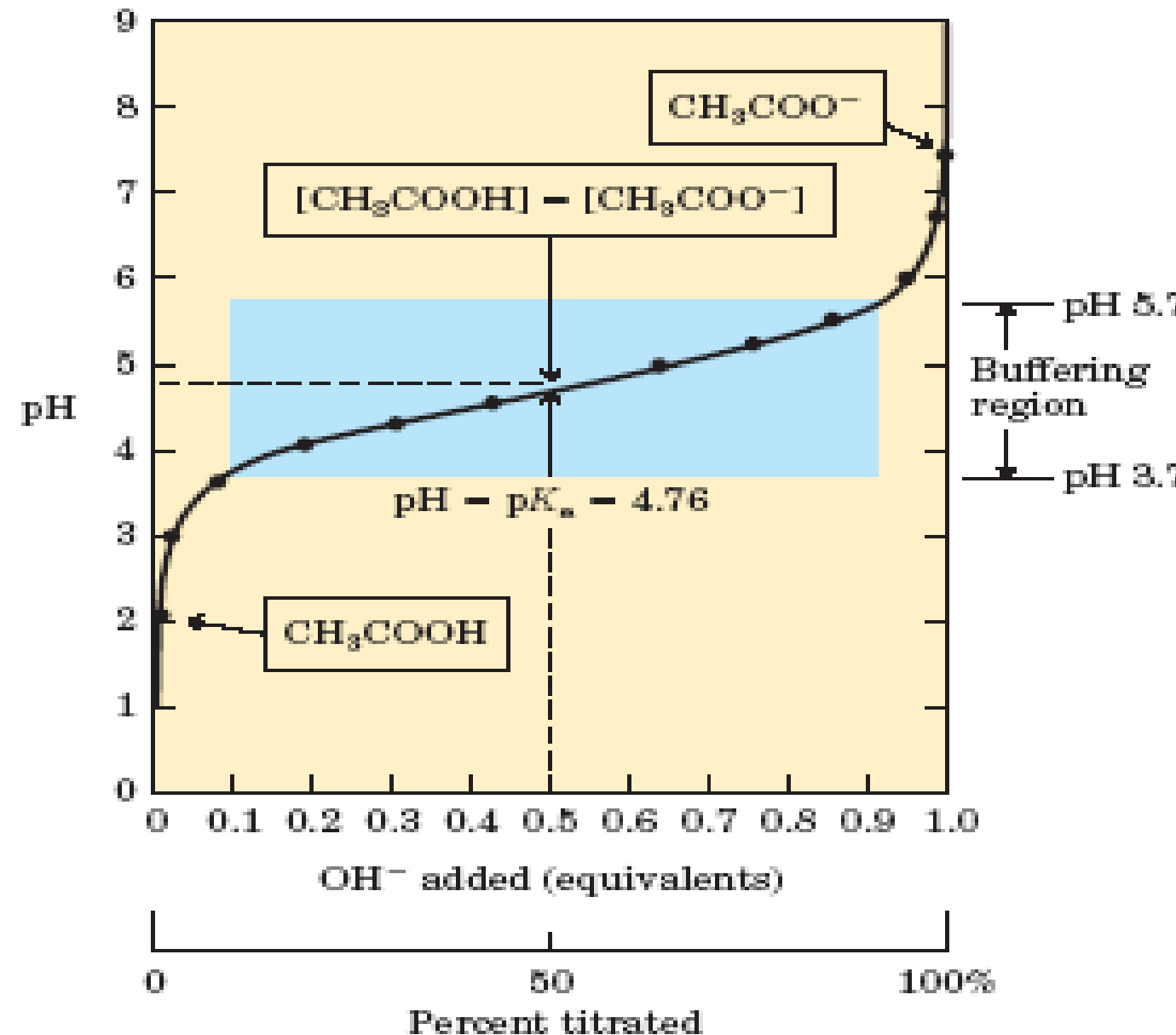
ظرفیت بافری و محدوده عمل

ظرفیت بافری، توانایی بافر در **جلوگیری از تغییرات ناگهانی pH** است. این ظرفیت به غلظت بافر و نسبت اسید به باز بستگی دارد.

محدوده عمل بافر

محدوده‌ای از pH که به طور مؤثری دارای فعالیت بافری است و بافر می‌تواند در آن از تغییرات شدید pH جلوگیری کند.

ماکزیمم قدرت بافری در نقطه $pK_a \pm 1$ اسید است.



بافرهای فیزیولوژیک

بافرهای pH مایعات داخل سلولی را در محدوده ثابتی نگه می‌دارند. تغییر pH می‌تواند کشنده باشد، زیرا عملکرد بیومولکول‌ها و آنزیم‌ها را مختل می‌کند.

اولین خط دفاعی

بافرهای فیزیولوژیک اولین

خط دفاعی بدن در برابر

تغییرات pH هستند.

سیستم‌های بافری مهم بدن

دو سیستم بافری اصلی در بدن، بافر بیکربنات و بافر فسفات هستند.

بافر بیکربنات

از HCO_3^- و H_2CO_3 تشکیل شده است.

غلظت اجزا توسط **کلیه‌ها** و **ریه‌ها** کنترل می‌شود.

بهترین بافر خون است و در صورت ورود ترکیبات اسیدی یا بازی عمل می‌کند.

بافر فسفات

از HPO_4^{2-} و H_2PO_4^- تشکیل شده است.

بافر مهمی در **ادرار** و **داخل سلول** است.

pKa آن ۶.۹ است، اما به دلیل غلظت کم در پلاسما، نقش مهمی در خون ندارد.

بافر پروتئین‌های داخل سلولی

این پروتئین‌ها دارای گروه‌های عاملی مانند **گروه آمین** ($-\text{NH}_2$) و **گروه کربوکسیل** (COOH) و همچنین زنجیره‌های جانبی برخی اسید آمینه‌ها هستند که می‌توانند یون هیدروژن (H^+) را جذب یا آزاد کنند.

به همین دلیل، پروتئین‌ها می‌توانند در برابر تغییرات اسیدی یا بازی محیط مقاومت کنند و pH سلول را ثابت نگه دارند.

برخی اسید آمینه‌های مهم در بافری پروتئین‌ها عبارتند از:

هیستیدین (Histidine): زنجیره جانبی هیستیدین دارای گروه ایمیدازول است که pK_a آن نزدیک به pH فیزیولوژیک است و می‌تواند به راحتی H^+ را جذب یا آزاد کند. به همین دلیل، **هیستیدین مهم‌ترین اسید آمینه در بافرینگ پروتئین‌ها است.**

— **گلوتامات** (Glutamate) و **آسپاراتات** (Aspartate): این اسید آمینه‌ها دارای گروه کربوکسیل در زنجیره جانبی خود هستند که می‌توانند H^+ را جذب یا آزاد کنند.

— **لیزین** (Lysine) و **آرژینین** (Arginine): این اسید آمینه‌ها دارای گروه آمین در زنجیره جانبی خود هستند که می‌توانند H^+ را جذب کنند.

هموگلوبین، که یک پروتئین داخل سلولی در گلبول‌های قرمز است، یکی از مهم‌ترین بافرهای پروتئینی بدن به شمار می‌رود و به ویژه در انتقال CO_2 و تنظیم pH خون نقش دارد.

شاد و پیروز باشید...