

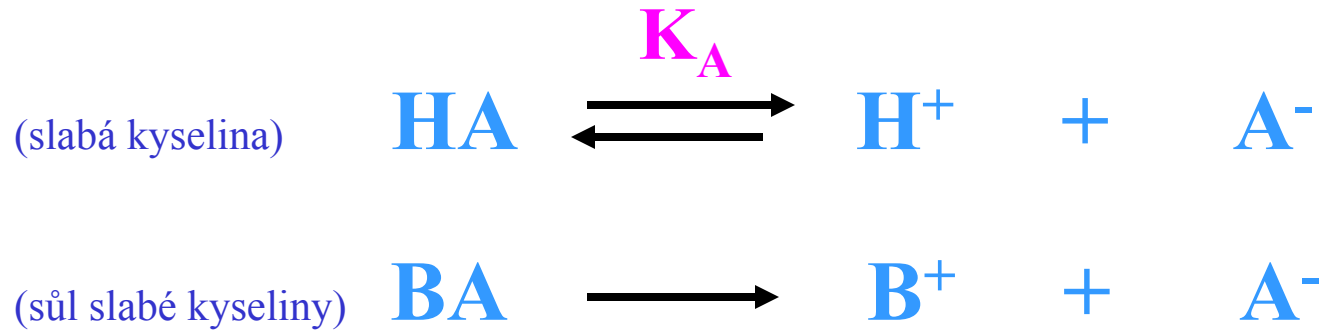
3.

seminář LC

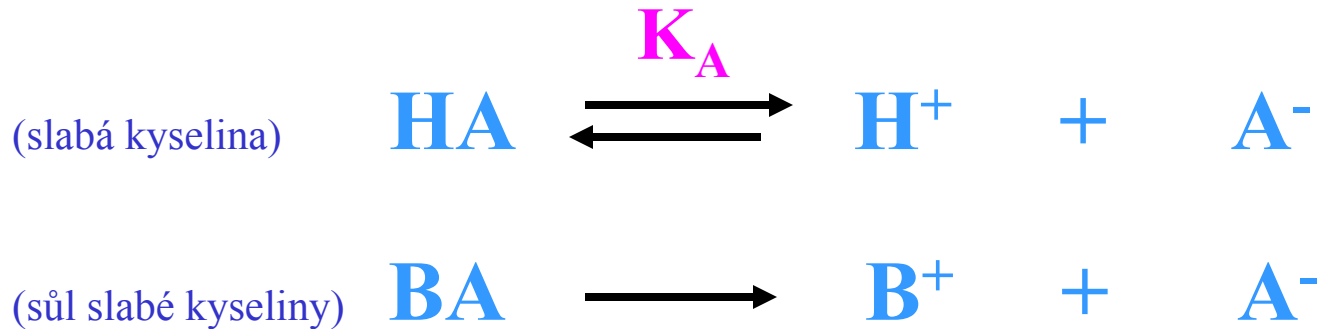
© Biochemický ústav LF MU (V.P.) 2011

P U F R Y

Pufr



Pufr



Slabá kyselina = slabý elektrolyt \rightarrow disociace jen částečná,
vratná (obousměrná) reakce

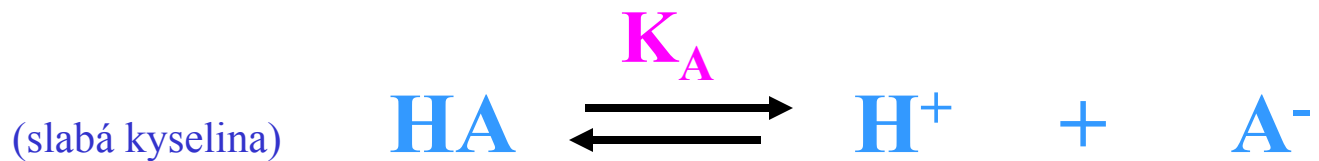
Sůl = silný elektrolyt \rightarrow disociace téměř úplná,
nevratná (jednosměrná) reakce



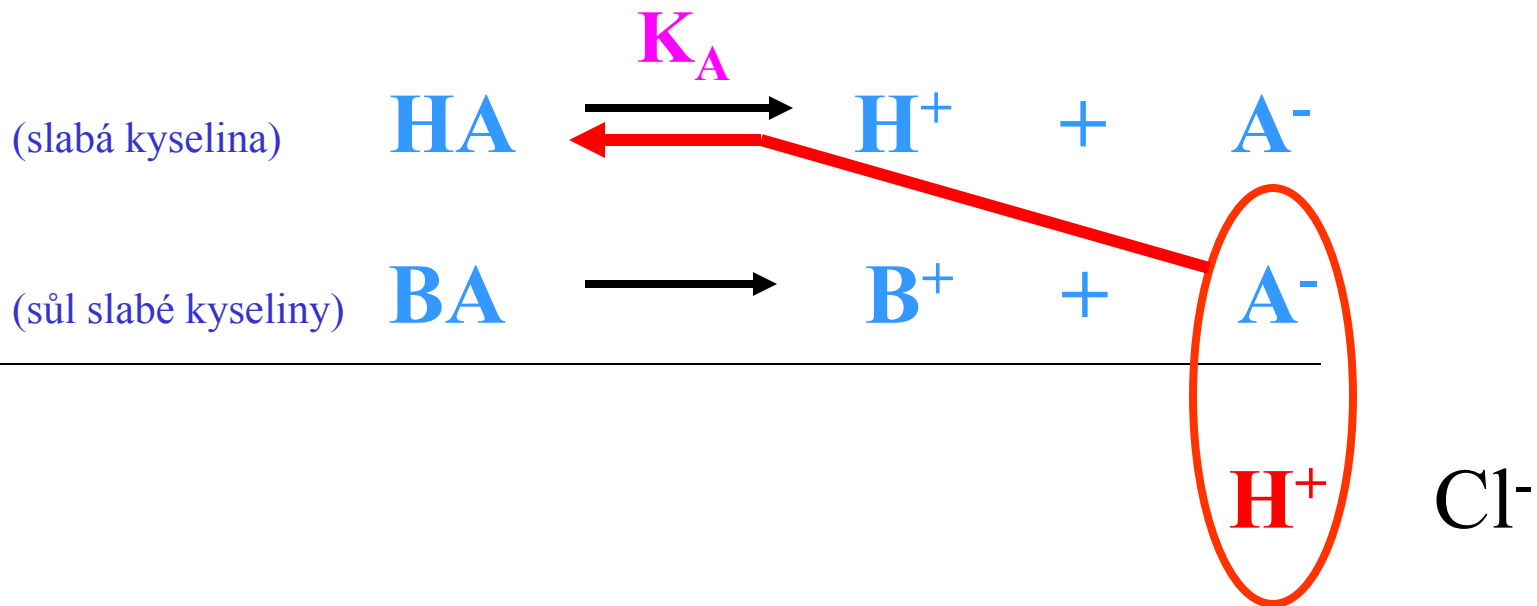
$$K_A = [\text{H}^+] \cdot [\text{A}^-] / [\text{HA}]$$

$$K_{\text{eq}} = [\text{H}^+] \cdot [\text{A}^-] / [\text{HA}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]$$

Pufr – reakce s kyselinou:

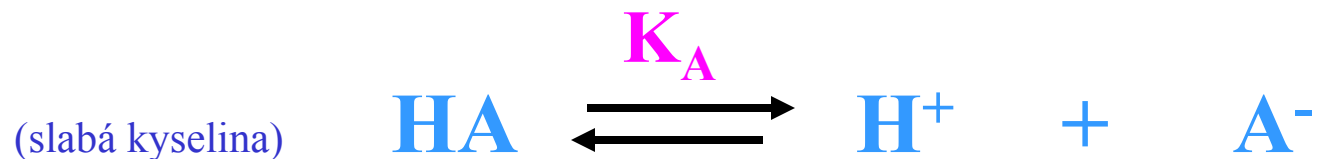


Pufr – reakce s kyselinou:

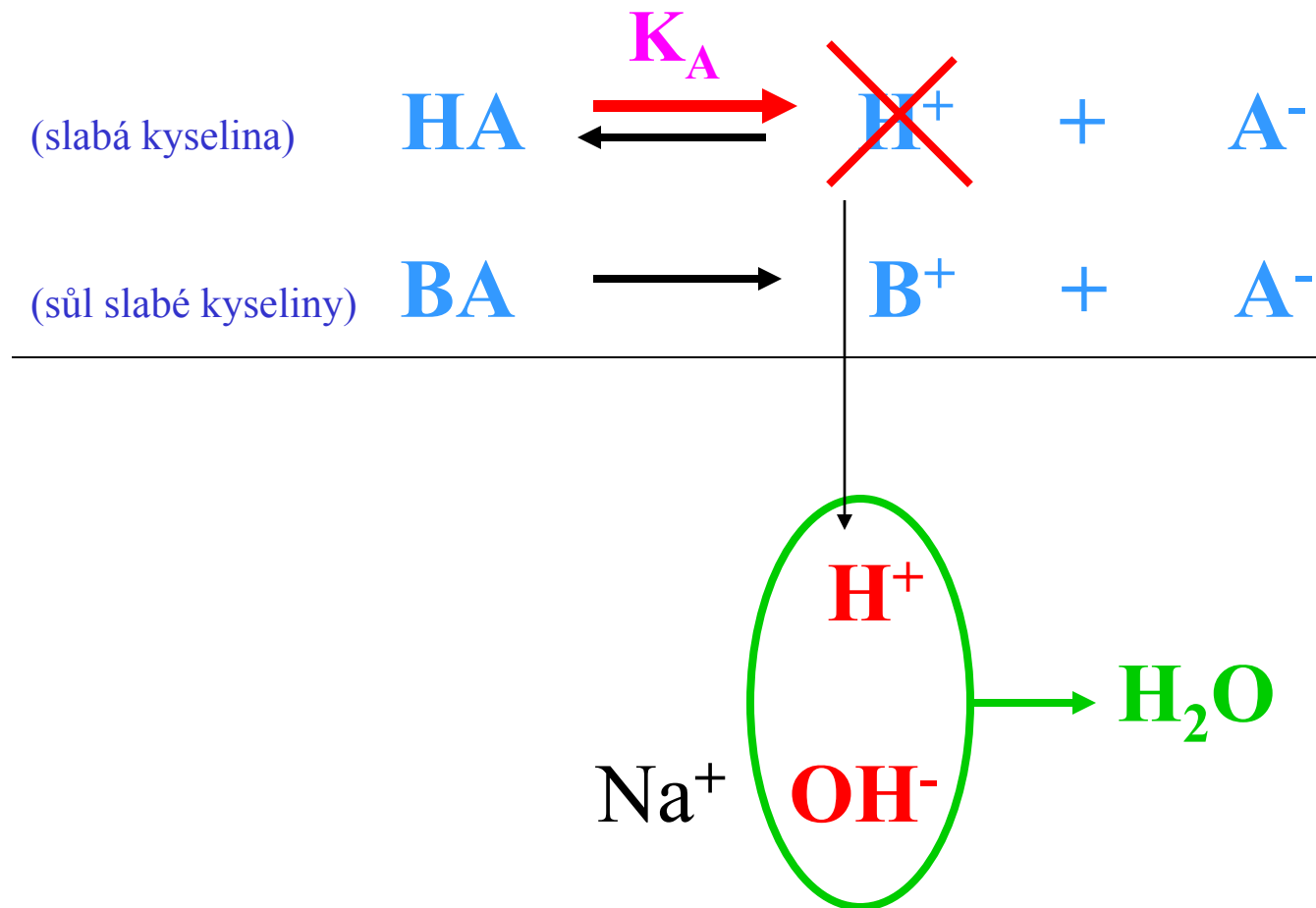


část molekul kyseliny, která není disociována, neovlivňuje pH ! → „přebytečné“ H^+ ionty lze odstranit ve formě nedisociované kyseliny

Pufř - reakce se zásadou:

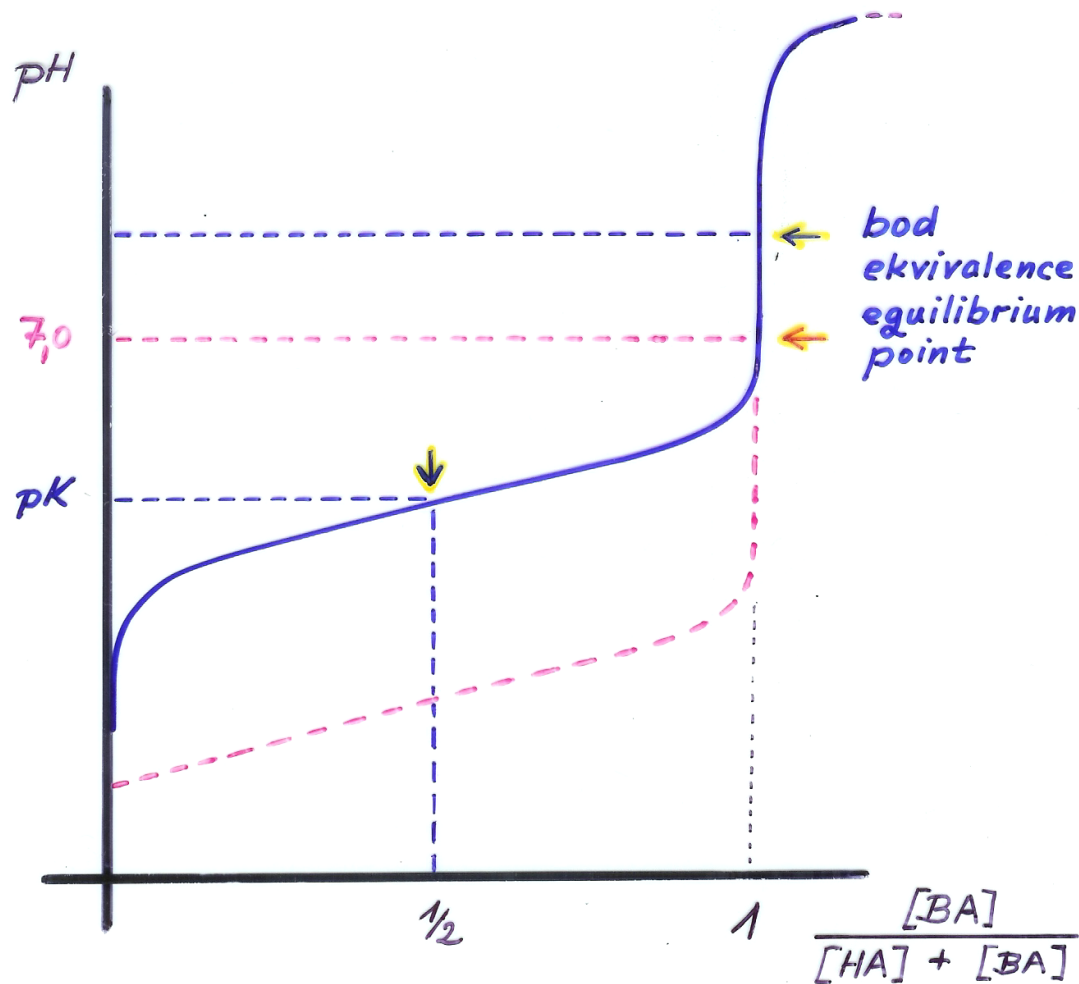


Pufir - reakce se zásadou:

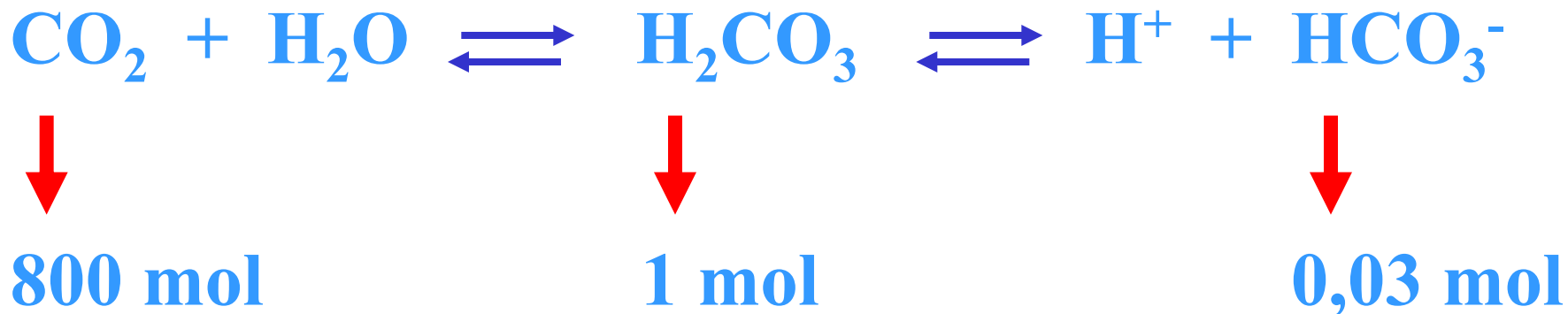


Titrační křivka a schopnost pufrace

„ pK_A 1“



CO₂ v plazmě krevní



Tato **modelová představa** by platila pouze v *úplně uzavřeném* systému (viz dále !). V živém organismu je to stav nedosažitelný. Používá se však pro zdůraznění existence „efektivní koncentrace“ kyseliny uhličitě (následující obrázek). Ta se zvýší **při jakékoliv retenci CO₂**, kdy systém přestává být zcela otevřený (→ např. nutnost zvýšení koncentrace HCO₃⁻ při iontové poruše).

Za existence (*úplně*) otevřeného systému nebude poměr [CO₂] / [HCO₃⁻] 800 / 0,03, ale **1 / 20** (jak odpovídá pH = 7,40).

Nezaměňujte: normální poměr [HCO₃⁻] / [H₂CO₃ + CO₂] = 24 / 1,2 = 20. # log 20 = 1,3 - viz dále !

Kyselina uhličitá v plazmě:

$[\text{CO}_2]$ = fyzikálně rozpuštěný CO_2
(chemicky nezreagovaný)

$[\text{H}_2\text{CO}_3]$ = CO_2 zreagovaný na kyselinu

$[\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{CO}_3]$ = „efektivní koncentrace
kyseliny uhličitě“

(Efektivní ve smyslu „účinná“ koncentrace vyjadřuje,
že jako kyselina uhličitá budou působit také její
molekuly, doplňované z přebytku CO_2)

Hendersonova – Hasselbalchova rovnice

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{c_s}{c_a}$$

Hendersonova – Hasselbalchova rovnice

pro $\text{HCO}_3^- / \text{H}_2\text{CO}_3$ v plazmě krevní:

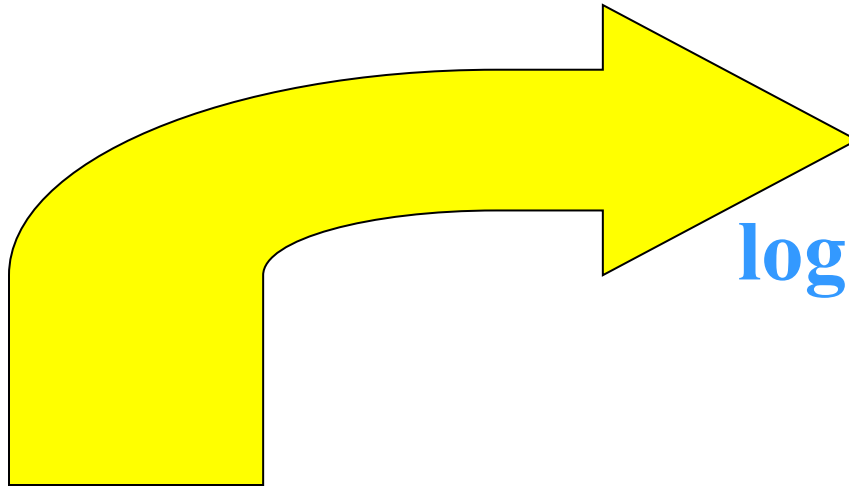
$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{c_s}{c_a}$$

$$\text{pH} = \text{pK}_{\text{H}_2\text{CO}_3} + \log \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{CO}_3]}$$

$$\text{pH} = \text{pK}_{\text{H}_2\text{CO}_3} + \log \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{CO}_3]}$$

$$\text{pH} = 6,10 + \log \frac{[\text{HCO}_3^-]}{0,230 \cdot \text{pCO}_2}$$

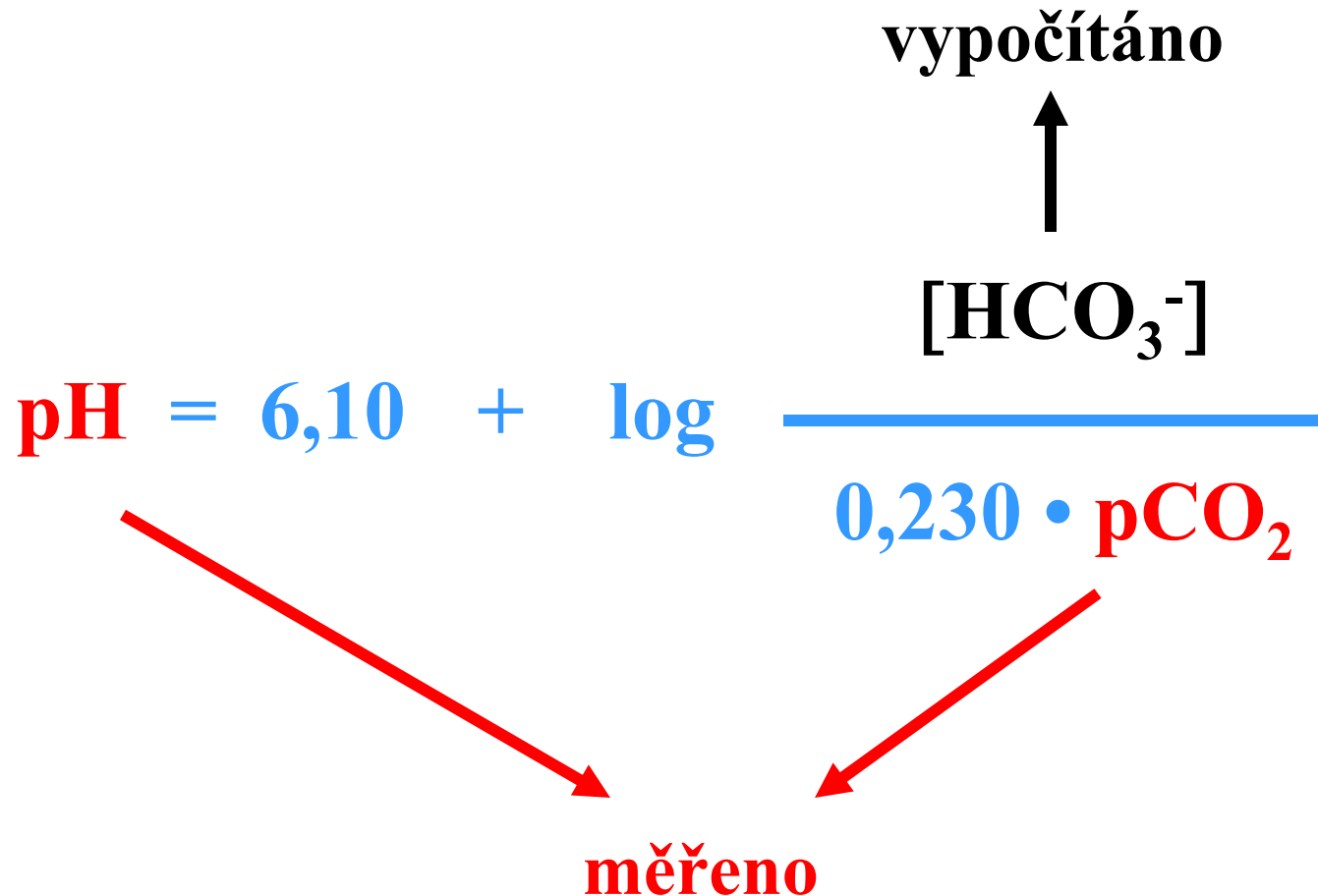
$$\text{pH} = 6,10 + \log \frac{[\text{HCO}_3^-]}{0,230 \cdot \text{pCO}_2}$$



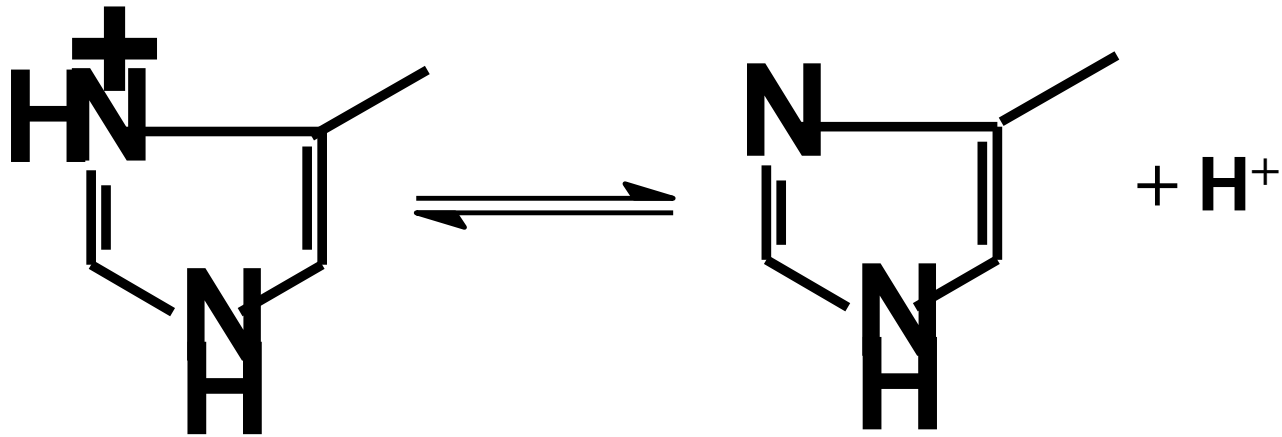
$$\log \frac{24}{1,2} = \log 20 = 1,30$$

[HCO₃⁻] je udávána nikoliv v **mol . l⁻¹**
(jak je tomu u ostatních výpočtů pH) ,
ale v **mmol . l⁻¹** (tj. svým obvyklým rozměrem)

Princip stanovení parametrů ABR



Imidazolové jádro His :



Odpovídající pK_A His ve vodném prostředí = 6,1;
v bílkovině je přibližně 6 – 8 a to v závislosti na strukturním okolí His).

His spolu s Cys jsou jediné aminokyseliny schopné (svými postranními řetězci v bílkovině) pufrovat za fyziologického pH krve (~ 7,4) !

Z pufrujících bílkovin uvažujeme v plasmě albumin a v erythrocytech hemoglobin.

Pufrační kapacita :

Pufrační systém	IVT		IST	ICT
	plná krev	erythrocyty plasma		
$\text{HCO}_3^-/\text{H}_2\text{CO}_3 + \text{CO}_2$	50 %	17 % 33 %	HCO_3^-	HCO_3^-
Protein/HProtein	45 %	27 % 18 %	-	proteiny
$\text{HPO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{PO}_4^-$	5 % (anorg.)	(anorg.) 1 %	3 % (org.) 1 %	anorg. fosfáty
Koncentrace pufračních systémů (mmol . l ⁻¹)	48	3	„interakční reakce“ mezi pufračními systémy	
	42	3		

BB_b

BB_p

pH - aktivita (a_{H^+}) vs. koncentrace (c_{H^+}):

$$\text{pH} = -\log (a_{\text{H}^+}) \approx -\log [c_{\text{H}^+}]$$

↓
 a_{H^+}

↓
 c_{H^+}

$$a_{\text{H}^+} = c_{\text{H}^+} \cdot \gamma$$

aktivitní koeficient

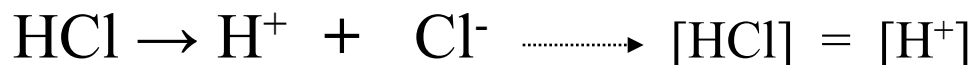
$$\text{pH} + \text{pOH} = 14$$

$$\text{pK}_a + \text{pK}_b = 14$$

$$\text{p}_- = -\log_-$$

silná kyselina / strong acid :

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

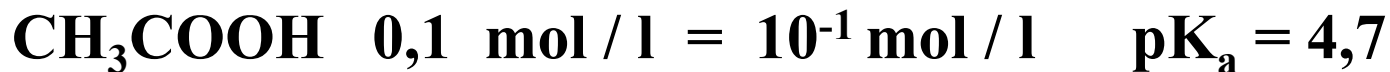


$$\text{pH} = -\log [\text{H}^+] = -\log 10^{-1} = -(-1) = 1$$

slabá kyselina / weak acid :

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{pK}_a - \frac{1}{2} \log c_a$$

2krát je zde $\frac{1}{2}$ ze záporného log
 $c_a = \text{celková koncentrace kyseliny}$



$$\begin{aligned} \text{pH} &= \frac{1}{2} \text{pK}_a - \frac{1}{2} \log c_a = \frac{1}{2} \cdot 4,7 - \frac{1}{2} \cdot (-1) = \\ &= 2,85 \end{aligned}$$

silná zásada / strong base :

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

$$\text{NaOH } 0,01 \text{ mol/l} = 10^{-2} \text{ mol/l}$$



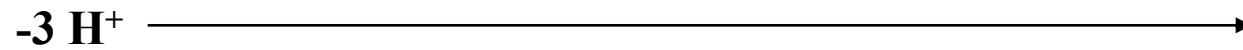
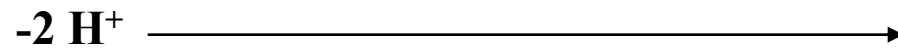
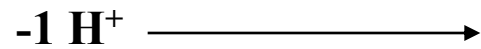
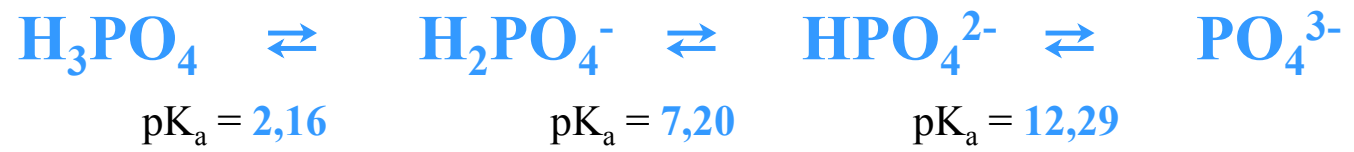
$$\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] = -\log 10^{-2} = -(-2) = 2$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 2 = 12$$

slabá zásada / weak base :

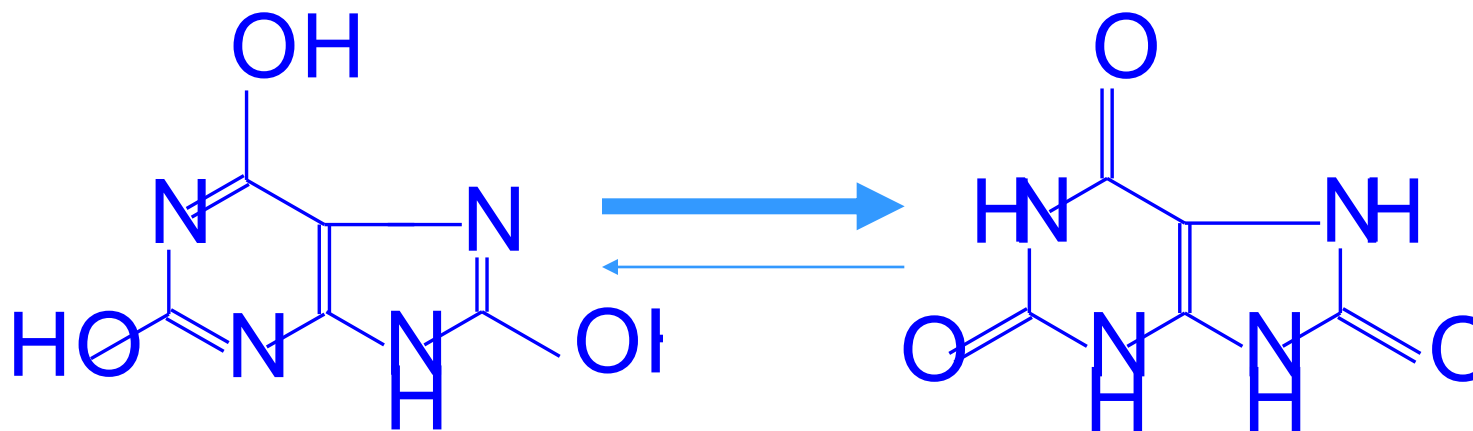
$$\text{pOH} = \frac{1}{2} \text{pK}_b - \frac{1}{2} \log c_b$$

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





purin (pyrimidin + imidazol)



laktim
(enol-)

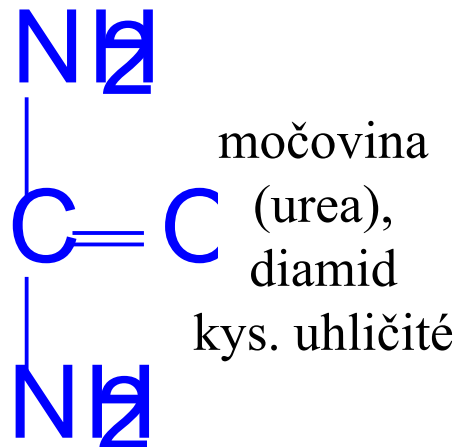
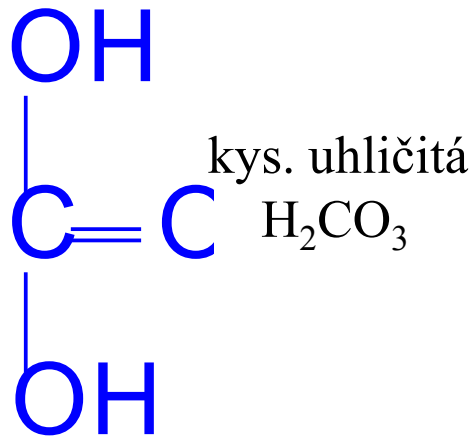
kys. močová
tautomerie

laktam
(keto-
oxo-)

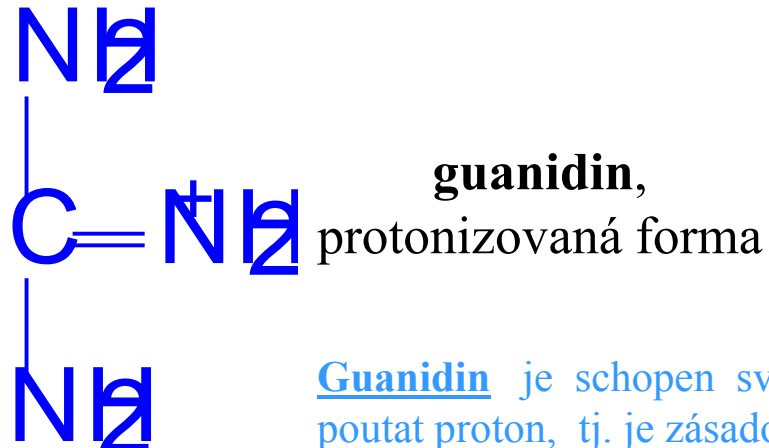
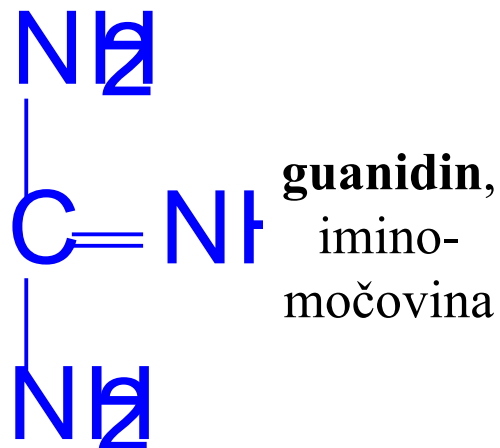
$\text{-OH} \rightarrow \text{-O}^- + \text{H}^+$
disociace (kyselina!) \rightarrow polarita \rightarrow
rozpustnosť

nemůže disociovat
nerozpustná

Guanidin (odvození, vlastnosti) :



Močovina = velmi polární látka,
dobře rozpustná ve vodě.
Snadno difunduje membránami.
V roztoku je neutrální, protože
není elektrolytem.
Je konečným produktem odbourání
dusíku bílkovin a aminokyselin.



Guanidin je schopen svojí iminoskupinou
poutat proton, tj. je zásadou.
Nachází se v postranním řetězci Arg, jeho
deriváty jsou kreatin, kreatinin a kreatinfosfát
(fosfagen)..

