

3. GAIA: pH-INDARGABETZAILEAK

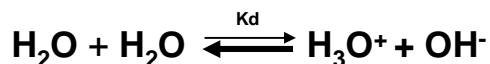
1. pH-aren KONTZEPTUA

pH kontzeptua sortu zen H^+ kontzentrazioa adierazteko modu logaritmikoan (zenbaki osoekin lan egiteko), baina, azken finean, garrantzitsuena da H^+ kontzentrazioari buruz hitz egiten ari garela.

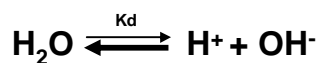
Baina, nondik dator kontzeptua?

a) Uraren disoziazioa eta biderkadura ionikoa

Ura elektrolito ahula da. Soilik partzialki disoziatzen da:



Simplifikatuz:



Uraren oreka konstantea (K_d) esperimentalki neurtua izan da haren eroankortasun elektrikoa neurtuz:

$$K_d = \frac{[H^+] \cdot [OH^-]}{[H_2O]} \approx 1,8 \cdot 10^{-16} \text{ mol/l}$$

Beraz, elektrolitoen kontzentrazioa oso txikia den bitartean, ur puruaren kontzentrazioa oso altua da eta konstante bezala har daiteke:

$$M = \frac{1000 \text{ (g)} / 18 \text{ (g/mol)}}{1 \text{ (l)}} = 55,5 \text{ M}$$

Hortaz, **uraren biderkadura ionikoa** hauxe litzateke:

$$K_d \cdot [H_2O] = [H^+] \cdot [OH^-] = K_w$$

$$K_w = 1,8 \cdot 10^{-16} \cdot 55,5 \approx 10^{-14} \text{ mol/l}$$

b) pH: eskala eta definizioa

Uraren biderkadura ionikotik (K_w) ondoriozta dezakegu $[H^+]$ ezagututa, $[OH^-]$ ere jakin dezakegula:

Disoluzio AZIDOETAN $\rightarrow [H^+] > [OH^-]$ ($>10^{-7}$ // $<10^{-7}$ mol/l)

Disoluzio NEUTROTAN $\rightarrow [H^+] = [OH^-]$ ($10^{-7} = 10^{-7}$ mol/l)

Disoluzio BASIKOETAN $\rightarrow [H^+] < [OH^-]$ ($<10^{-7}$ // $>10^{-7}$ mol/l)

Uraren biderkadura ionikoa pH eskalaren oinarria da. Baina $[H^+]$ zein $[OH^-]$ oso baxuak direnez, zenbaki osoekin eta positiboekin lan egiteko, pH eta pOH kontzeptuak sortu ziren. Normalean, $[H^+]$ -arekin lan egiten dugu eta horregatik pH kontzeptua da erabiliena. Azken finean, pH kontzeptua H^+ kontzentrazioa adierazteko modu bat da. $[H^+]$ -aren logaritmo hamartarra eginez (zenbaki osoekin lan egiteko) eta zeinu negatiboa aurretik jarriz (azkenean zenbaki positiboa edukitzeko), pH-a kalkulatu dugu:

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

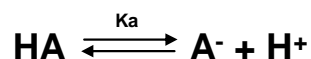
Definizio matematiko horren arabera, pH=7 denean, disoluzioa neutroa izango da; pH<7 denean azidoa eta pH>7 denean basikoa.

2. HENDERSON–HASSELBALCH EKUAZIOA

Ekuaizio hau disoluzio indargabetzaileen pH-a kalkulatzeko formula kimikoa da. Horretarako, disoluzio hura sortuko duen azidoaren disoziazio konstantea (K_a) eta azido eta bere base konjokatuaren kontzentrazioak hartzen dira kontuan:

a) Azidoak eta baseak

Azido eta base sendoak guztiz disoziatzen dira eta ez dituzte orekarik sortzen. Aldiz, azido eta base ahulak partzialki disoziatzen dira eta oreka kimikoak sortzen dituzte. Hurrengo orekan, HA azido bezala jokatu du (H^+ ioiak emango ditu) eta A^- base bezala (H^+ ioiak jasoko ditu):



Azidoaren disoziazioaz sortzen diren H^+ -ak abiadura jakin batean sortzen dira, azidoaren disoziazio konstantearen (K_a) arabera, alegia:

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

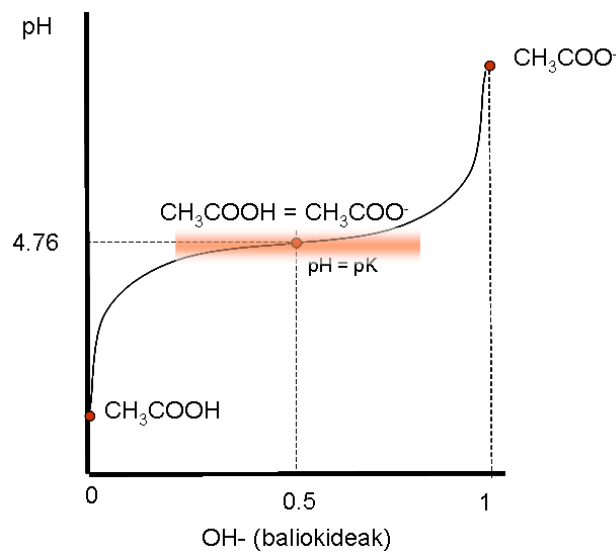
Baina H^+ kontzentrazioarekin gertatzen den bezala, K_a oso zenbaki txikia da eta zenbaki osoekin lan egiteko, **pKa** kontzeptua sortu zen:

$$pK_a = -\log K_a$$

Beraz, definizio matematiko horren arabera, azido indartsuagoa bada, K_a altuagoa edukiko du eta pKa txikiagoa, eta alderantziz.

b) Titulazio-kurbak

Titulazio-kurbak azido ahulen pKa adierazteko balio digute. Azido ahul bati (adibidez: azido azetiko; CH_3COOH ; HAc) base sendo bat (adibidez: sodio hidroxido; NaOH) gehitzen diogunean, HAc-k disoziatu dituen H^+ -ek NaOH-ren OH^- -ekin erreakzionatuko dute H_2O sortuz. H^+ askeak desagertu ahala, HAc-a disoziatuz doa oreka-konstantea mantentzearen. Titulazioak aurrera egiten duen heinean, NaOH gehitu ahala gero eta HAc gehiago disoziatzen da, eta Ac^- -a sortzen da. Titulazioaren erdian, NaOH-aren 0,5 baliokide gehitu denean, hasierako HAc-aren erdia disoziatu da eta, beraz, orain, protoi-emailearen kontzentrazioa, [HAc], protoi-hartzailearena [Ac^-] bezala da. Erdi-puntu horretan, oso erlazio garrantzitsu bat betetzen da: azido azetikoaren (HAc) eta azetatoaren (Ac^-) disoluzio ekimolarraren pH-a azido azetikoaren pKa bezalakoa da (pKa=4,76). NaOH gehiago gehituz gero, azkenean, HAc guztia disoziatuko da Ac^- eta H_2O sortuz eta titulazio kurba bukatuko da (pH=7 inguruan).



d) Indargabetzaileak

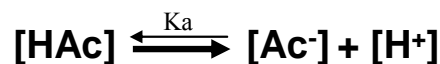
Azido (H^+) edo base (OH^-) kantitate txikiak gehitzean pH-aren aldaketei aurre egiteko joera duten ur-sistemak dira indargabetzaileak. Indargabetze-sistema baten osagaiak dira:

- Azido ahula (protoi-emailea) + haren base konjokatua edo gatza (protoi hartzailea): $\text{HAc} + \text{AcNa}$
- Base ahula (protoi hartzailea) + haren azido konjokatu edo gatza (protoi-emailea): $\text{NH}_3 + \text{NH}_4\text{Cl}$

Aurreko titulazio-kurbako irudian ikus daitekeen bezala, erdiko puntuan dagoen azido azetiko eta azetato ioiz (biak kontzentrazio beran) osatutako nahastea indargabetze-sistema bat da. Titulazio-kurba horrek zati nahiko laua du, erdiko puntutik hasi eta 0,5 pH unitate hartuta alde banatara (lauki gorri margotutako aldea, alegia). Eredu horretan, sistemari H^+ edo OH^- gehitutakoan zertxobait baino ez da aldatzen pH-a. Bikote indargabetzailearen “indargabetze-eremua” deritzen. Eta justu protoi-emailearen (HAc) eta protoi-hartzailearen (Ac^-) kontzentrazioak berdinak direnean (erdiko puntuan), sistemaren indargabetzeko ahalmen maximoa da, hau da, disoluzioaren pHa eta azidoaren pKa berdina den momentu beran.

e) Henderson-Hasselbalch ekuazioa

Ekuazio honek pH-a, pKa eta indargabetze-kontzentrazioa erlazionatzen ditu:



$$K_a = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{Ac}^-]}{[\text{HAc}]} \xrightarrow{\text{bakanduz}} \text{H}^+ = \frac{K_a \cdot [\text{HAc}]}{[\text{Ac}^-]} \xrightarrow{\text{log jarriz}} \log [\text{H}^+] = \log K_a + \log \frac{[\text{HAc}]}{[\text{Ac}^-]}$$

$$\xrightarrow{\text{ordezkatur}} \text{pH} = \text{pKa} - \log \frac{[\text{HAc}]}{[\text{Ac}^-]} \xrightarrow{\text{zeinua aldatuz}} \text{pH} = \text{pKa} + \log \frac{[\text{Ac}^-]}{[\text{HAc}]} \longrightarrow$$

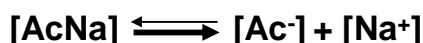
$$\text{pH} = \text{pKa} + \log \frac{[\text{protoi-hartzaile}]}{[\text{protoi-emaile}]}$$

Beraz, azido baten pKa baldin badakigu, azido (protoi-emaile) eta haren base konjokatuaren (edo gatzaren: protoi-hartzailearen) kantitateekin jolastuz gero, disoluzioan nahi dugun pHa lortu dezakegu. Izan ere, disoluzio indargabetzailearen pHa azidoaren pKa eta osatzen duten azido eta base konjokatuaren kontzentrazioaren proportzioaren menpean dago.

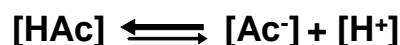
Disoluzio indargabetzaileen mekanismoa:

Adb: Azido ahula (HAc) + bere gatza (AcNa)

1. Gatzaren anioia (Ac^-) eta azidoaren base konjokatua (Ac^-) berdinak dira.
2. Disoluzioan, gatza erabat disoziatuko da



3. Beraz, disoluzioan topatuko dugun Ac^- anioia ia dena gatzetik eratorriko denez, haxe beteko da: $[\text{Ac}^-] \approx [\text{gatza}]$
4. Azidoa, aldiz, ia ez da disoziatzen:



5. Beraz, esan dezakegu, gutxi gora behera haxe beteko dela: $[\text{HAc}] \approx [\text{azido totala}]$
6. Henderson-Hasselbalch ekuazioan aplikatuz:

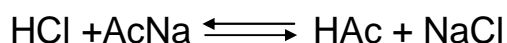
$$\text{pH} = \text{pKa} + \log \frac{[\text{gatza}]}{[\text{azidoa}]}$$

Ekuziotik atera ditzakegun ondorioak:

a) Disoluzio indargabetzailea diluitu arren, haren pH-a berdin mantenduko da
Disoluzioaren pH-a $[\text{gatza}] / [\text{azido}]$ kontzentrazioen zatiduraren (proportzioaren) menpean dago. Beraz, disoluzioa diluitu arren, $[\text{gatza}] / [\text{azido}]$ proportzioa berdin mantenduko litzatekeenez, pH-a berdin mantenduko da.

b) Nondik dator sistemaren ezaugarri indargabetzailea?

- Gatzetik eratorritako Ac^- anioitik dator. Zeren eta $[\text{Ac}^-]$ kontzentrazioa hain handia izanda, azido sendo bat botatzean (adibidez, HCl), azido horrek askatuko dituen H^+ -ak Ac^- anioiak beregana ditzake HAc sortuz. Modu horretan, ez dira H^+ askerik egongo disoluzioan eta pH-a ez da jaitsiko:



d) Azidoa sendoa gehitzean, pH-aldaketa “indargabetu” da baina ez da “galerazi”:
Ikusi dugun bezala, Ac^- anioia H^+ -rekin batzen denean $[\text{Ac}^-]$ kontzentrazioa jaitsiko da eta $[\text{HAc}]$ kontzentrazioa igoko da; hau da:

$$\text{pH} = \text{pKa} + \log \frac{[\text{Ac}^-] \downarrow}{[\text{HAc}] \uparrow}$$

Beraz, $[Ac^-] / [HAc]$ proportzioa txikituz joango da gradualki, eta ondorioz, pH-a txikituz joango da. Hala ere, ekuazioa begiratzuz gero, argi ikusten da pH-a eta $[Ac^-] / [HAc]$ proportzioaren arteko erlazioa logaritmikoa dela, beraz, pH-aren aldaketa oso motela izango da $[Ac^-]$ edo $[HAc]$ gastatzen ez diren bitartean.

e) Disoluzio indargabetzaile baten ahalmen indargabetzaile altuena azido ahularen pKa puntuan dago:

Ekuazioa begiratzuz, $[Ac^-] = [HAc]$ balitz, $\log 1 = 0$ emango luke, eta beraz, $pH = pKa$ izango litzateke azkeneko emaitza. Horren interpretazioa honako hau da: disoluzio indargabetzailea sortzeko erabili dugun azido ahularen pKa-ren zenbakian mantenduko da hoberen pH-a disoluzio indargabetzaile horrek. Hori erreza da ulertzea, zeren eta argi ikusten da $[Ac^-] = [HAc]$ direnean, $[Ac^-]$ eta $[HAc]$ soberan dagoela eta $[Ac^-] / [HAc]$ proportzioa aldatzea gehiago kostatuko dela. Ondorioz, sistema indargabetzailea sortzeko erabiltzen dugun substantzien kontzentrazioa geroz eta handiagoa bada, hobe.

3. pH-aren GARRANTZIA GORPUTZEAN

- **Zergatik ikasten da H^+ kontzentrazioa (edo pH-a)?** Disoluzioen H^+ kontzentrazioak (pH-a) paper garrantzitsua jokatzen du prozesu biologikoetan. Adibidez, entzimak pH-arekiko sentikorrak dira, izan ere, proteinen talde funtzionalen ionizazioa aldatzen bada, entzimaren funtzioa zein egitura kaltetu daitezke. Gizakiengan, pH-aren muturreko baloreak 6,8 - 7,8 dira (normalean 7,35 - 7,44 tartean mantendu behar da).

- **Nondik datoz organismoan ditugun H^+ -ak?** Metabolismotik eratorritako H^+ -ak ditugu organismoan:

1. Ehunek sortutako CO_2 -tik

CO_2 zeluletatik **odolera heltzen** denean, azpian aipatzen dugun erreakzioa eskumara bideratuko da eta bikarbonato ioia metatuko da, ondorioz, pH-a txikituko da (H^+ kontzentrazioa igoko zelako). Horrek heriotza ekar dezake. Baina, **birikietako kapilarretan**, kontrako prozesua emango da, CO_2 askatuz (airearekin bota), erreakzioa ezkerredera bideratuko da eta azido karbonikoa (CO_3H_2) $CO_2 + H_2O$ bihurtuko da. Modu horretan, H^+ kontzentrazioa eta bikarbonato (CO_3H^-) kontzentrazioa txikituko dira eta ondorioz, txikitua zegoen pH-a lehenengo balioetara bueltatuko da.



2. Karbohidrato eta gantzen metabolismo partzialetik (CO_2 -raino katabolizatzen ez diren substantzien disoziazioak uretan H^+ -ak sortzen ditu):

- Ehunek O_2 nahikorik jasotzen ez dutenean (adb: esfortzu fisiko handia egitean, hemorragia bat pairatzean), hartxidura gertatzen da:

Hartzidura: Glukosa → → → Azido laktikoa → Laktatoa⁻ + H⁺

- Glukosa eskura ez dagoenean (adb: baraualdian, alkoholismoan), gantzetatik gorputz zetonikoak sortzen dira, izan ere, garunak, erregai modura, bakar bakarrik glukosa edo gorputz zetonikoak erabil ditzake:

Gantzak → → → **Gorputz zetonikoak** → Anioia⁻ + H⁺

3. Proteinen metabolismitik

Proteinak osatzen dituzten aminoazidoen oxidazioaren ondorioz azido sendoak eraten dira (SO₄H₂, HCl, PO₄H₃...). Azido horiek disoziatzean, H⁺-ak sortuko dituzte.

4. pH-aren ERREGULAZIOA (HOMEOSTASIA) - INDARGABETZAILEAK

Lehen aipatu dugun bezala, gorputzeko pH-aren balioa muga oso zehatzetan mantendu behar du. Beraz, pH-an aldaketak gertatzen badira, homeostasia ez galtzeko, gure gorputzak erregulazio mekanismoak eduki behar ditu. Erregulazio mekanismo horiei **indargabetzaileak** deritze.

1. pH-aren erregulazio kimikoa (Indargabetzaile kimikoak)

Gure barne-ingurune kimiko batzuek indargabetzaile kimikoen funtzioa dute. Substantzia kimiko horiek H⁺ hartzeko zein emateko gaitasuna dute. pH-an aldaketa ematen denean, berehala jartzen da martxan mekanismo hori. Indargabetzaile kimikoen funtzioa ondoko hau da:

- Ingurunean gehiegizko H⁺ kontzentrazioa dagoenean, ingurunetik H⁺-ak kendu
- Ingurunean H⁺ kontzentrazioa txikiegia denean, H⁺-ak ingurunera askatu

Adibide 1: Azido karboniko / Bikarbonato sistema indargabetzailea

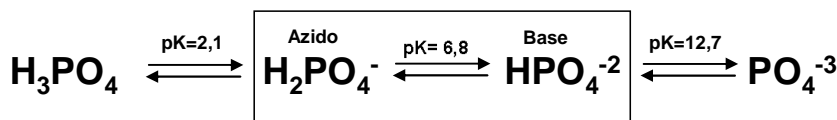


- Ingurunean **pH-a** ↓ denean (= [H⁺] ↑), erreakzioak ezkerrera joko du, bikarbonato ioiek H⁺-ak lotuko dituzte, eta pH-a berriro igoko da.

- Ingurunean **pH-a** ↑ denean (= [H⁺] ↓), erreakzioak eskumara joko du, bikarbonato ioiek H⁺-ak askatuko dituzte, eta pH-a berriro jaitsiko da

Adibide 2: Fosfatoaren sistema indargabetzailea

Azido / base bikote baten disoziazio-formen proportzioa ingurunearen pH-ak baldintzatzen du. Horregatik, gorputzeko pH-a 7,4 inguru denez, azido fosforiko / fosfatoaren forma disoziatu nagusienak H₂PO₄⁻ eta HPO₄⁻² dira (erreakzioan, laukiaren barnean adierazita). Arrazoia da, disoziazio-bikote horren pK=6,8 dela, hau da, gure pH-tik oso gertu. Fosfatoaren sistema indargabetzailea garrantzitsua da zelulek fosfatoz osatutako molekula asko dituztelako (ATP, ADP, AMP, forskolina...).



- Inguruneko **pH-a** ↓ denean ($[H^+] \uparrow$), erreakzioak ezkerrera joko du, base bezala jokatzen duen ioiek H^+ -ak lotuko dituzte, eta pH-a berriro igoko da.
- Inguruneko **pH-a** ↑ denean ($[H^+] \downarrow$), erreakzioak eskumara joko du, azido bezala jokatzen duen ioiek H^+ -ak askatuko dituzte, eta pH-a berriro jaitsiko da

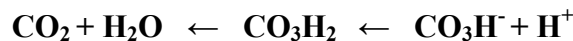
Adibide 3: Proteina plasmatikoen sistema indargabetzailea

- Proteinak organismoen indargabetzaile-erreserba nagusia dira
- Proteinak anfoteroak dira: azido (H^+ emailea) zein base (H^+ hartzailea) bezala joka dezakete, izan ere, aminoazidoek leku ionizagarri asko dituzte eta egoeraren arabera H^+ -ak askatu edo bereganatu dezakete.
- Proteina plasmatikoeek duten pK-gatik, odoleko pH-an anioiak dira, hau da, azido ahulak bezala jokatzen dute.

2. Arnas-sistemak gidatutako pH-aren erregulazioa

Indargabetzaile kimikoak lan egiten hasi eta minutu batzuk geroago, pH-a ez bada guztiz orekatu, aireztapenaren mekanismo indargabetzailea jarriko da martxan. Aireztapenean ematen diren aldaketa erreflexuengatik, CO_2 -aren presio partziala (pCO_2) alda daiteke eta horrek, odoleko pH-aren aldaketen aurrean, babes mekanismo bezala jokatzen du, bikarbonato ioiaren (CO_3H^-) kontzentrazioan eragiten duelako.

Hiperbentilazioa: Odolaren **pH-a jaisten** denean ($[H^+] \uparrow$), konpentsatzeko, birikietako aireztapena areagotzen da (hiperbentilazioa). CO_2 gehiago kanporatuko da eta erreakzioa ezkerrera desplazatzea lortuko litzateke (pCO_2 -aren jaitsieragatik odolean). Ondorio bezala, H^+ kontzentrazioa jaitsi eta pH-a orekara bueltatuko litzateke.



Hipobentilazioa: Odolaren **pH-a igotzen** denean ($[H^+] \downarrow$), konpentsatzeko, birikietako aireztapena moteltzen da (hipobentilazioa). CO_2 gutxiago kanporatuko da eta erreakzioa eskumara desplazatzea lortuko litzateke (pCO_2 -aren igoeragatik odolean). Ondorio bezala, H^+ kontzentrazioa igo eta pH-a orekara bueltatuko litzateke.



3. Giltzurrunek gidatutako pH-aren erregulazioa

Epe luzeko erantzuna izango da. Martxan jarriko da baldin eta ikusi ditugun lehenengo bi mekanismoak oreka azido-basikoa berreskuratzeko gai ez badira. Desoreka antzeman eta ordu batzuk eta gero jartzen da martxan.

- Odolaren **pH-a jaisten** denean ($[H^+] \uparrow$), konpentsatzeko, gernuan H^+ -ak kanporatuko dira azido titulable bezala edota amonio ioien (NH_4^+) bidez, era berean, bikarbonatoa (CO_3H^-) birxurgatuko da eta plasmara joango da soberazko H^+ -ekin lotzeko. Horrela laguntzen du giltzurrunak pH-aren orekan.

- Odolaren **pH-a igotzen** denean ($[H^+] \downarrow$), konpentsatzeko, gernuan H^+ -ak birxurgatuko dira azido titulable edota amonio ioi (NH_4^+) bezala (protoiak berreskuratzeko eta ondoren ingurunean askatzeko), era berean, bikarbonatoa (CO_3H^-) gernuaren bidez kanporatuko da organismoko H^+ -ekin lotu ez dadin. Horrela laguntzen du giltzurrunak pH-aren orekan.