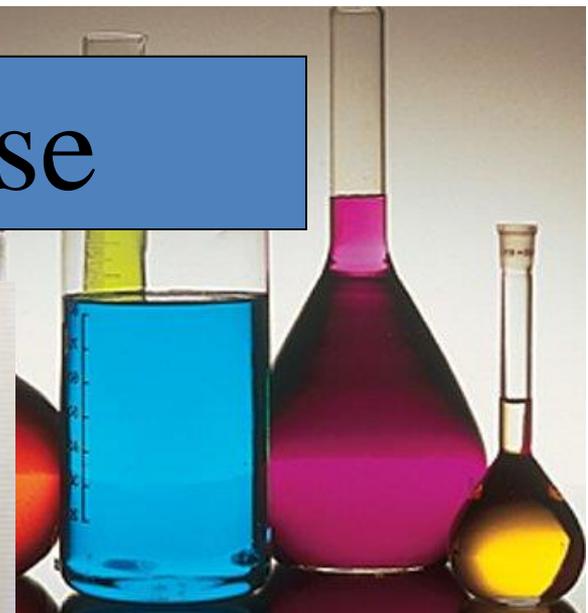


Ácidos, Bases, pH e Solução Tampão:

Antonio Rodrigues

Instituto de Física da USP

Reações ácido-base



O que são ácidos e bases?

- Um ácido é uma substância que, quando dissolvida em água, libera prótons (H^+).
- Uma base é uma substância que aceita prótons.
- Exemplos: **ácido clorídrico** (HCl) é um ácido forte ($\text{HCl} \rightarrow \text{Cl}^- + \text{H}^+$); **hidróxido de sódio** (NaOH) é uma base forte ($\text{NaOH} \rightarrow \text{OH}^- + \text{Na}^+$).
- Tanto a acidez como a basicidade pode ser medida usando a escala de pH (precisamente, o logaritmo negativo da concentração de prótons, $[\text{H}^+]$).

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

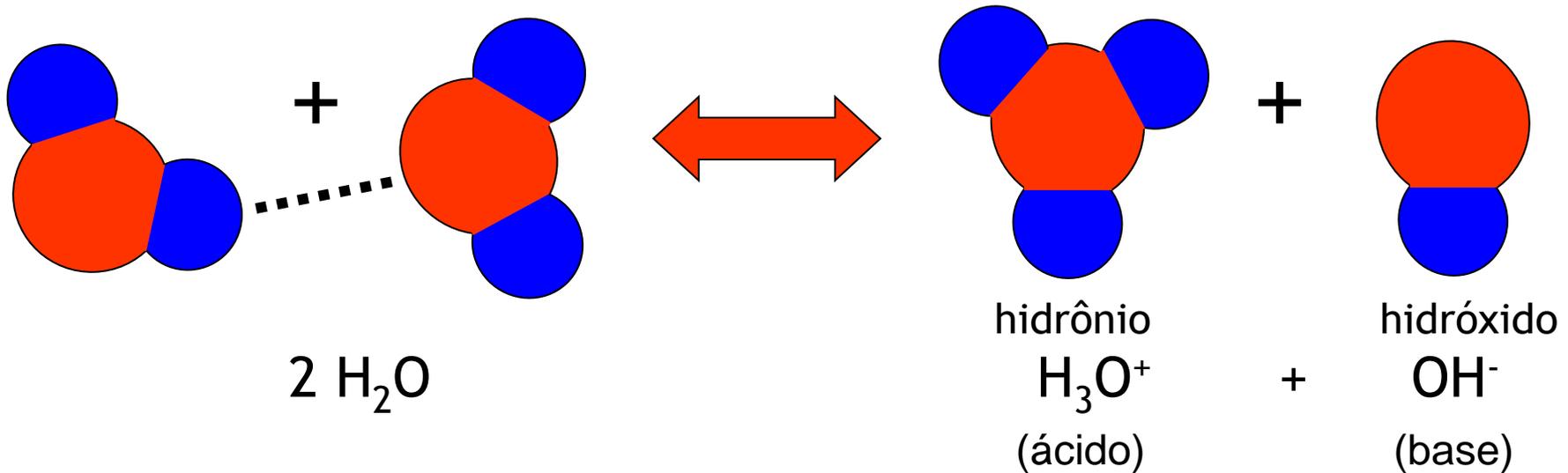
Reações ácido-base?

- As reações químicas (ácido-base) pode ocorrer somente em condições adequadas. Particularmente, reações que envolvem fármacos, proteínas, enzimas e outras moléculas biológicas.
- Uma reação ácido-base pode depender de alguns parâmetros como energia, temperatura, concentração das substâncias, pH do meio ou da vizinhança.

pH de algumas substâncias

Substância	pH
Sangue Humano	7.41
Água de oceano	8.2
Chuva ácida	< 5.6
Leite	~ 6.4
Cerveja	4-5
Vinagre	~ 3
Guaraná	~ 3
Café	2.5-3.5
Coca-Cola	2.4

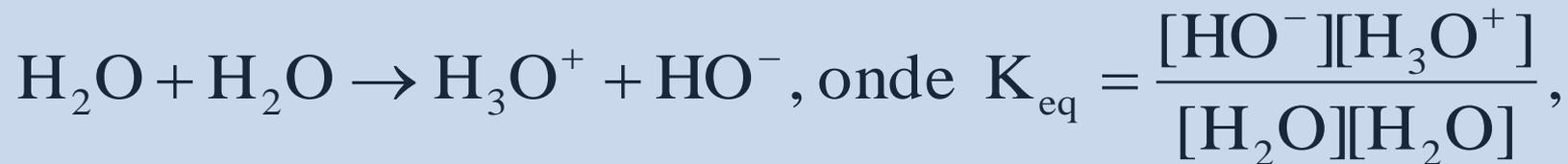
Água: Um ácido muito fraco e uma base muito forte!



No equilíbrio: $[H^+] = [OH^-] = 0.0000001 \text{ M} = 10^{-7} \text{ M}$

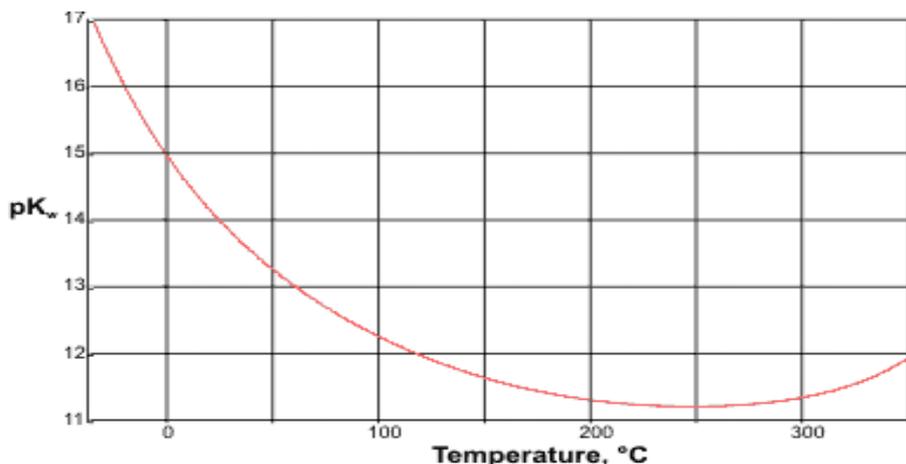
$$\text{pH} = -\log[H^+] = 7$$

Auto dissociação da água



$$\Rightarrow [\text{H}_2\text{O}][\text{H}_2\text{O}]K_{\text{eq}} = [\text{HO}^-][\text{H}_3\text{O}^+] = K_w, \text{ onde } \text{p}K_w = -\log K_w$$

T(°C)	-35	0	25	60	300
$K_w(10^{-14}\text{mol}^2\text{l}^{-2})$	0.001	0.112	0.991	9.311	100
Ref	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>b</i>	<i>b</i>	<i>c</i>



Em 25°C, $\text{p}K_w=14$.

Como, $\text{p}K_a=\text{p}K_w+\log[\text{H}_2\text{O}]=15.74$,

Onde $[\text{H}_2\text{O}]=55.5 \text{ mol l}^{-1}$

Ref.

a - F. Franks, Water: (Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2000)

b - J. Chem. Soc. Faraday Trans. I **73**, 1721 (1977).

c - J. Mol. Liq. **103**, 3 (2003).

Fonte: <http://www.lsbu.ac.uk/water/>

Constante de autoprotólise (K_w) ou produto iônico da água

TABLE 1 - Values of autoprotolysis constants K_{ap} on logarithmic scale ($pK_{ap} = -\log K_{ap}$) for some nonaqueous solvents at various temperatures: data for water are quoted for comparison. The standard state is chosen so that the activity of the undissociated solvent is unity in the pure solvent ($x = 1$), and the (*molal scale*) activities of the involved ionic species are referred to unit activity coefficient at infinite dilution in that solvent.

T/K	SOLVENT			
	WATER	DEUTERIUM OXIDE	ETHYLENE GLYCOL	PROPYLENE GLYCOL
273.15	14.944			
278.15	14.734	15.740	16.47	17.81
283.15	14.535	15.526	16.30	17.64
288.15	14.346	15.326	16.14	17.50
293.15	14.167	15.136	15.99	17.35
298.15	13.997	14.955	15.84	17.21
303.15	13.833	14.784	15.71	17.08
308.15	13.680	14.622	15.57	16.96
313.15	13.535	14.468	15.44	16.83
318.15	13.396	14.322	15.33	16.73
323.15	13.262	14.103		
Constants of $pK_{ap} = A/T + B + CT$				
A/K	4471.33	4913.14	3487.25	3372.00
B	-6.0846	-7.5117	0.927	2.571
C/K ⁻¹	0.017053	0.0200854	0.01079	0.01120
Method of determination : reversible e.m.f. of cell (4)				
Refs.	10-12	16	8	8

SOLVENT	pK_{ap}	T/K	Refs.	SOLVENT	pK_{ap}	T/K	Refs.
HYDROGEN PEROXIDE	12.7	α 298.15	17	1-BUTANOL	21.56	α 298.15	31
METHANOL	16.708	α 298.15	18-20	2-METHYL-2-PROPANOL	28.5	$\alpha\sigma$ 298.15	32,33
	16.45	α 298.15	21				
	16.45	α 298.15	22	1-PENTANOL	20.65	α 298.15	31
	16.72	α 298.15	23				
	16.47	α 298.15	24	1-HEXANOL	19.74	α 298.15	31
ETHANOL	19.5	α 298.15	15	1-OCTANOL	19.44	α 298.15	31
	18.9	α 298.15	25				
	18.72	α 298.15	26	DIETHYLENE GLYCOL	17.4	α 298.15	24
	18.95	α 293.15	27,28		17.49	α 298.15	24a
	18.67	α 298.15	27,28	ETHYL CELLOSOLVE	19.3	α 298.15	24
	18.91	α 298.15	22	AMMONIA	32.	α 213.15	34
1-PROPANOL	19.33	α 293.15	27,28		29.	α 223.15	35
	19.24	α 298.15	27,29		32.7	α 223.15	29
2-PROPANOL	20.84	α 293.15	27,29		32.5	b 240.15	36
	20.58	α 298.15	27,28		27.7	b 298.15	36
	20.8	e 298.15	2,30		29.8	b 298.15	37-39

(CONTINUES)

Constante de acidez (pK_a)



$$K_{eq} = \frac{[A^-][H^+]}{[AH]} \rightarrow \text{Constante de equilíbrio}$$

$$K_a = \frac{[A^-][H^+]}{[AH]} \rightarrow \text{Constante de acidez}$$

$$pK_a = -\log K_a \rightarrow \text{O logaritmo negativo de } K_a$$

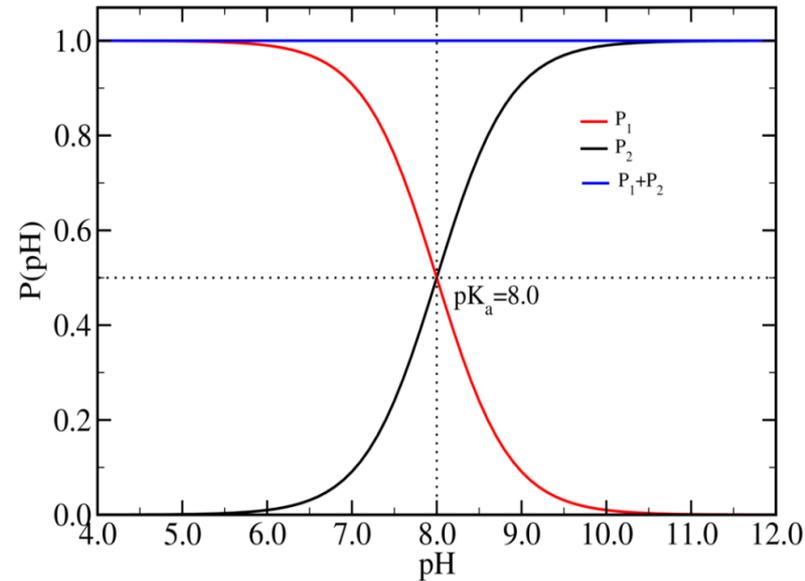
Determinação do pK_a

$$K_{a1} = \frac{[A^-][H^+]}{[AH]}$$

➤ Equação de Henderson-Hasselbalch

$$pH = pK_{a1} + \log \frac{[A^-]}{[AH]} \Rightarrow [AH] = [A]_T \left(\frac{10^{-(pH-pK_{a1})}}{1+10^{-(pH-pK_{a1})}} \right)$$

$$[A]_T = [AH] + [A^-] \Rightarrow [A^-] = [A]_T \left(\frac{10^{(pH-pK_{a1})}}{1+10^{(pH-pK_{a1})}} \right)$$



Função sigmoide

(+) função crescente

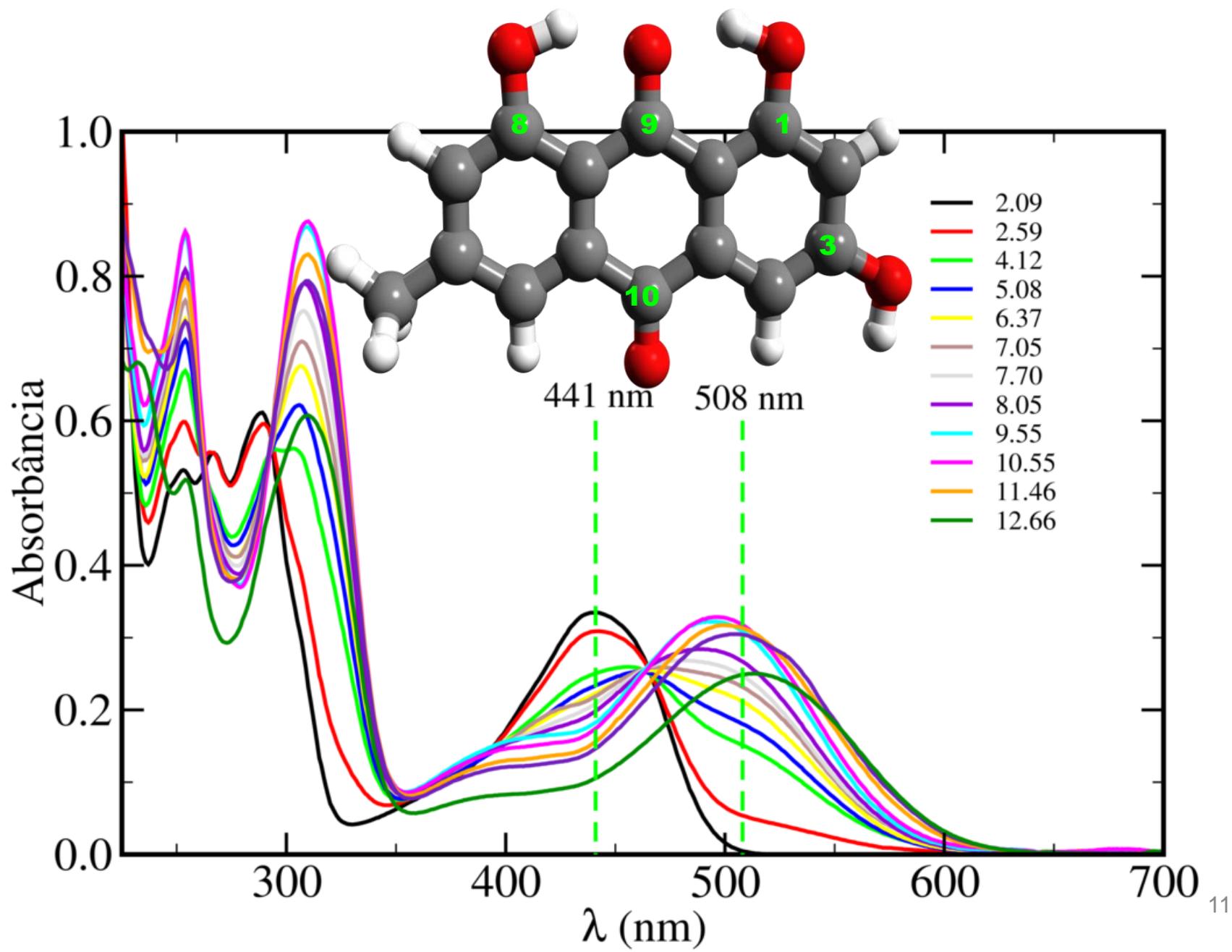
(-) função decrescente

➤ Equação de Bouguer–Lambert–Beer

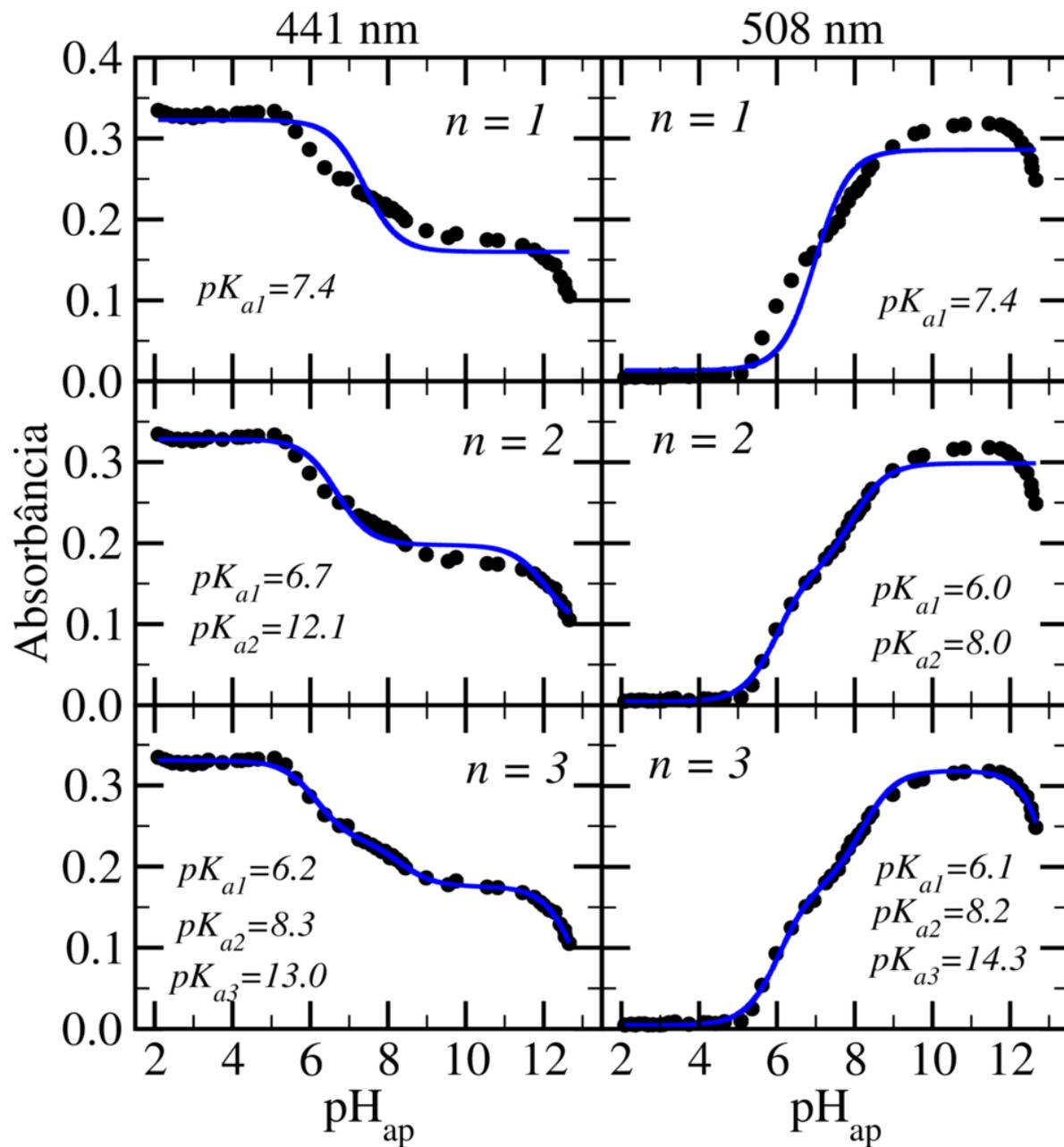
$$A_T \equiv \log \left(\frac{I_0}{I} \right) = \varepsilon^{AH} \cdot [AH] \cdot l + \varepsilon^{A^-} \cdot [A^-] \cdot l$$

$$A_T = A_1 \underbrace{\left(\frac{10^{-(pH-pK_{a1})}}{1+10^{-(pH-pK_{a1})}} \right)}_{P_1} + A_2 \underbrace{\left(\frac{10^{(pH-pK_{a1})}}{1+10^{(pH-pK_{a1})}} \right)}_{P_2} \Rightarrow A_T = \sum_{i=1}^n A_i \left(\frac{10^{\pm(pH - pK_{a_i})}}{1+10^{\pm(pH - pK_{a_i})}} \right)$$

Exemplo: Emodina



Exemplo: Emodina



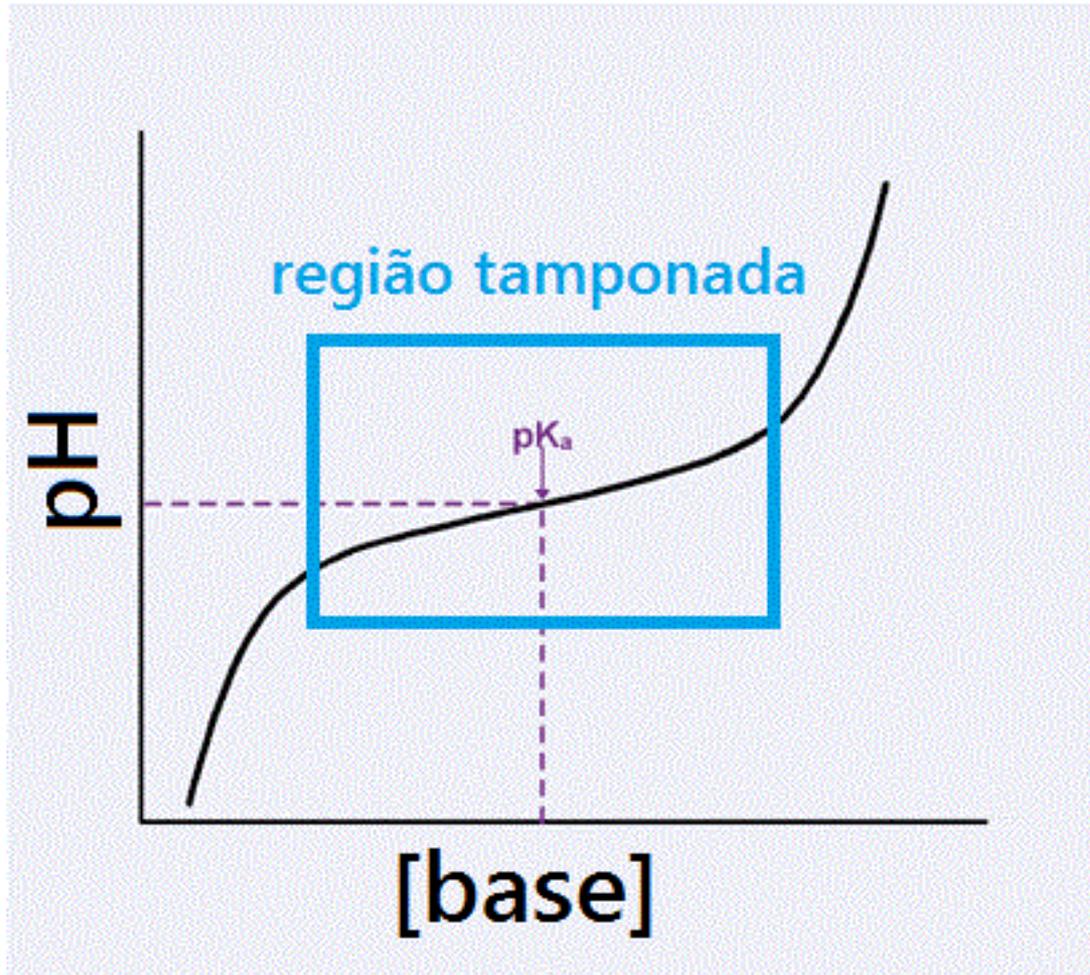
$$A_T = \sum_{i=1}^n A_i \left(\frac{10^{\pm(pH - pK_{a_i})}}{1 + 10^{\pm(pH - pK_{a_i})}} \right)$$

Chem. Phys. 440, 69 (2014).

pK_a de alguns compostos em solução aquosa

Composto	pK_a
Ácido clorídrico	-6.3
Ácido sulfúrico	-3.0
Ácido sulfônico	-2.8
Ácido acético	4.7
Ácido benzoico	4.3
Tiofenol	6.6
Fenol	9.8
Metanol	15.5
2-propanol	17.1

O controle do pH

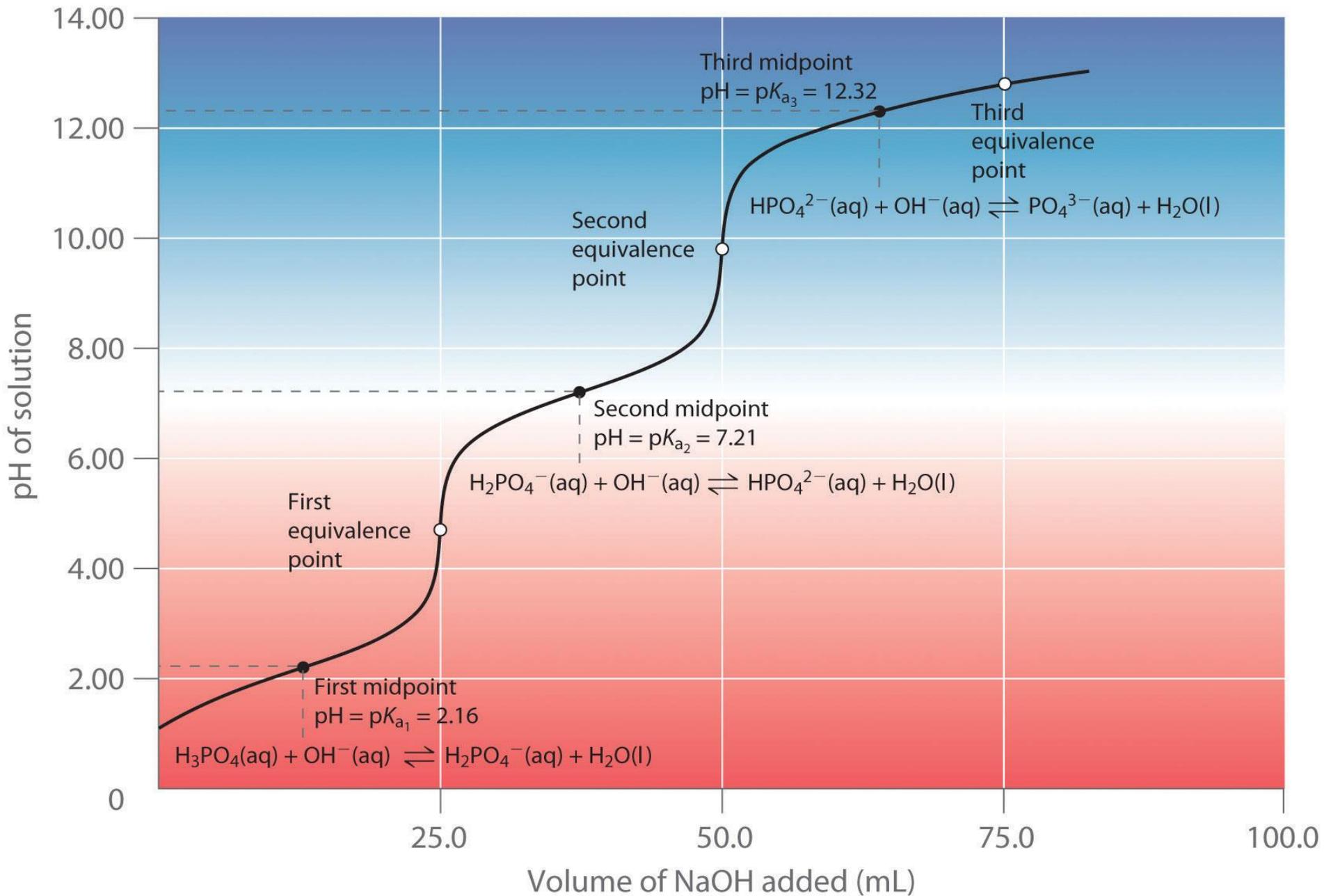


Solução tampão



- Fármacos, proteínas, enzimas têm suas atividades biológicas muito sensíveis as variações de pH

O controle do pH



pH em solventes não aquosos! (Metanol)

metanol	Tampão 1	Tampão 2
	1	
pH	3.46	5.25
pH*	5.79	7.53

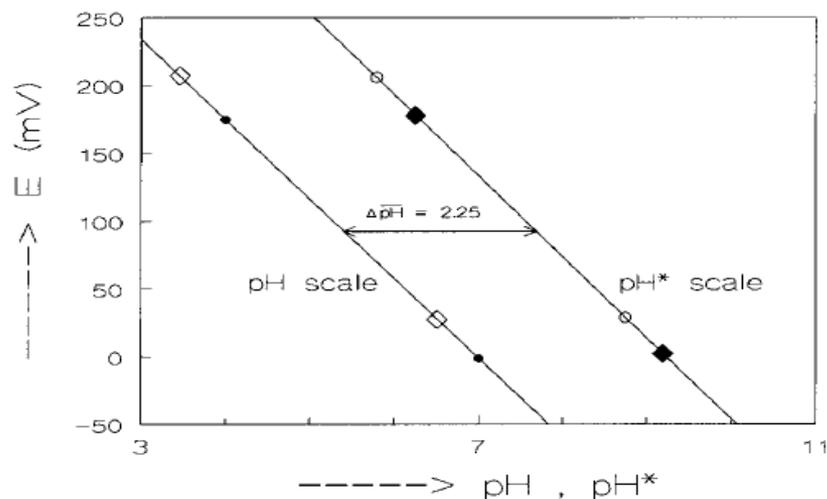


Figure . Conversion from pH to pH* scale. Measured emf values between reference and indicator electrode, E , (mV) are plotted *versus* the pH or pH* of standard buffer solutions. For the pH scale (●) aqueous buffer solutions are used and for the pH* scale (○) the buffer solutions according to de Ligny [2] in 100% methanol are used. The pH_{app} values indicate the measured values for the aqueous buffer solutions in the pH* scale (◆) and for the methanolic buffer solutions in the pH scale (◇). The difference between the pH and pH* scale is ca. 2.25, in accordance with the difference in liquid-liquid junction potential according to de Ligny [2, 5].

Tampão 1: mistura de 0.01m de ácido oxálico ($C_2H_2O_4 \cdot 2H_2O$), mais 0.01m óxalato de amônio ($(NH_4)_2CO_4 \cdot H_2O$).

Tampão 2: mistura de 0.01m de ácido salicílico ($C_7H_6O_3$), mais 0.01m de salicilato de sódio ($C_7H_5NaO_3$).

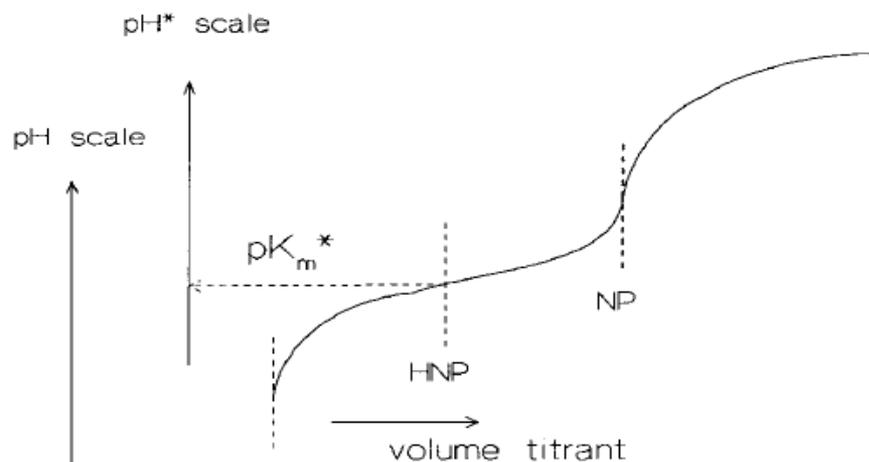


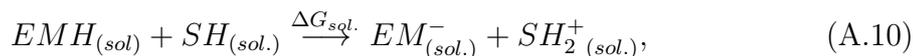
Figure . Determination of pK_m^* values. First, the pH meter is calibrated with aqueous buffer solutions of pH 4 and 7 (pH scale) and then the pH scale is converted to the pH* scale. The pK_m^* values are taken from HNP.

Electrophoresis, 24, 1544 (2003).

Rec. Trav. Chim. 76, 699 (1960).

A.3 Equação do pK_a (Eq. 3.6)

A equação que relaciona o pK_a da Emodina com a diferença de energia livre do processo de desprotonação é deduzida aqui a partir da equação A.1, que a reescrevemos da seguinte maneira,



onde $\Delta G_{sol.}$ é a variação de energia livre envolvida no processo de desprotonação da Emodina em solução. Para esse processo podemos considerar um sistema contendo os reagentes e os produtos nas condições termodinâmicas, em que a temperatura (T) e a pressão (P) sejam constantes. Assim a energia livre de Gibbs desse sistema é dado em função das grandezas intensivas T , P , η_E , η_S , η_{E^-} e η_{S^+} (onde η_j é o número de mols dos reagentes e produtos), de tal modo que podemos escrever essa propriedade como $G = G(T, P, \eta_E, \eta_S, \eta_{E^-}, \eta_{S^+})$. Assim a derivada total de G é dada por:

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P, \eta_j} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T, \eta_j} dP + \left(\frac{\partial G}{\partial \eta_E}\right)_{T, P, \eta_j \neq E} d\eta_E + \left(\frac{\partial G}{\partial \eta_S}\right)_{T, P, \eta_j \neq S} d\eta_S + \left(\frac{\partial G}{\partial \eta_{E^-}}\right)_{T, P, \eta_j \neq E^-} d\eta_{E^-} + \left(\frac{\partial G}{\partial \eta_{S^+}}\right)_{T, P, \eta_j \neq S^+} d\eta_{S^+}, \quad (A.11)$$

onde η_j representa as variáveis η_E , η_S , η_{E^-} e η_{S^+} . Usando as seguintes definições termodinâmicas,

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P, \eta_j} = -S; \quad \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T, \eta_j} = V; \quad \left(\frac{\partial G}{\partial \eta_E}\right)_{T, P, \eta_j \neq E} = \mu_E, \quad (A.12)$$

onde S é a entropia do sistema, V é o volume e μ_E é o potencial químico da Emodina. Essa definição do potencial químico é análoga para μ_S , μ_{E^-} e μ_{S^+} . Assim, substituindo as funções S , V e μ_j na equação A.11, obtém-se,

$$dG = -SdT + VdP + \mu_E d\eta_E + \mu_S d\eta_S + \mu_{E^-} d\eta_{E^-} + \mu_{S^+} d\eta_{S^+}. \quad (A.13)$$

Considerando que o processo ocorre a temperatura e pressão constantes, assim, a equação A.13 se resume a,

$$dG = \mu_E d\eta_E + \mu_S d\eta_S + \mu_{E^-} d\eta_{E^-} + \mu_{S^+} d\eta_{S^+} \quad (T \text{ e } P \text{ constantes}). \quad (A.14)$$

O número de mols dos reagentes (η_r) e produtos (η_p) pode ser dado pelas seguintes relações, $\eta_r = \eta_{r0} - \xi$ e $\eta_p = \eta_{p0} + \xi$, onde η_{i0} é o número de mol inicial de cada componente e ξ é definido como extensão da reação, que tem dimensão de mol. Como a reação ocorre dos reagentes para os produtos, temos, portanto que ξ varia de 0 até um dado valor máximo, que é definido pela estequiometria da reação. Assim, diferenciando essas relações, obtém-se, $d\eta_r = -d\xi$ e $d\eta_p = +d\xi$, onde os sinais negativos indicam que os reagentes estão diminuindo, enquanto os produtos estão aumentando. Assim, substituindo $d\eta_j$ na equação A.14 e reorganizando, obtém-se,

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,P} = \mu_{E^-} + \mu_{S^+} - \mu_E - \mu_S. \quad (\text{A.15})$$

Considerando também que todas as concentrações dos componentes envolvidos no processo são pequenas, o suficiente para se comportarem como uma solução ideal, podemos usar a seguinte definição para o potencial químico,

$$\mu_X(T, [X]) = \mu_X^*(T) + RT \ln \left(\frac{[X]}{[X]^*} \right), \quad (\text{A.16})$$

onde $\mu_X^*(T)$ é o potencial químico do componente X num dado estado conhecido, que tomamos como o estado padrão da matéria ($[X]^* = 1 \text{ mol/L}$). Assim substituindo a função $\mu_X(T, [X])$ na equação A.15, obtém-se,

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,P} &= \{ \mu_{E^-}^*(T) + \mu_{S^+}^*(T) - \mu_E^*(T) - \mu_S^*(T) \} \\ &+ RT \{ \ln[EM^-] + \ln[SH_2^+] - \ln[EMH] - \ln[SH] \}. \end{aligned} \quad (\text{A.17})$$

Na equação A.17, a grandeza $\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,P}$ tem dimensão de potencial químico, que de acordo com o potencial de Gibbs pode ser definido como, $\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,P} = \Delta G$, que é justamente a variação da energia livre de Gibbs com a extensão da reação ξ . A soma dos potenciais químicos na equação A.17, ou seja, o primeiro termo dessa equação é definido como,

$$\Delta G^* = \mu_{E^-}^*(T) + \mu_{S^+}^*(T) - \mu_E^*(T) - \mu_S^*(T), \quad (\text{A.18})$$

onde ΔG^* é a variação de energia livre envolvida no processo de desprotonação, logo após atingir o equilíbrio químico, que de acordo com a equação A.10, $\Delta G^* = \Delta G_{sol.}$. Assim, substituindo a função $\Delta G_{sol.}$ na equação A.17, e reorganizando essa equação, obtém-se,

$$\Delta G = \Delta G_{sol.} + RT \ln \left(\frac{[EM^-][SH_2^+]}{[EMH][SH]} \right). \quad (\text{A.19})$$

Quando o sistema está em equilíbrio, a energia livre de Gibbs deve ser mínima com relação à extensão da reação ξ , ou seja, $\Delta G = 0$.

$$\Delta G_{sol.} = -RT \ln \left(\frac{[EM^-][SH_2^+]}{[EMH][SH]} \right). \quad (\text{A.20})$$

O termo em parêntese na equação A.20, representa a constante de equilíbrio ($K_{eq.}$) do processo de desprotonação, que de acordo com a equação A.2, está relacionada com a constante de acidez (K_a). Portanto a equação A.20 pode ser escrita da seguinte maneira,

$$\Delta G_{sol.} = -RT \ln \left(\frac{K_a}{[SH]} \right) \quad \Rightarrow \quad K_a = [SH] e^{-\frac{\Delta G_{sol.}}{RT}}, \quad (\text{A.21})$$

que passando a função logarítmica em ambos os lados da equação A.21, obtém-se a seguinte equação,

$$pK_a = \frac{\Delta G_{sol.}}{RT \ln 10} - \log[SH], \quad (\text{A.22})$$

onde usamos a definição de que $pK_a = -\log(K_a)$. A equação A.22, representa uma relação direta entre a constante de acidez (pK_a) e a diferença de energia livre do processo, $\Delta G_{sol.}(EMH + SH \rightarrow EM^- + SH_2^+)$. Note que a equação A.22, também se aplica ao processo dado por, $\Delta G_{sol.}(EMH \rightarrow EM^- + H^+)$, porém devemos omitir o último termo dessa equação. A demonstração da equação A.22 apresentada aqui foi baseada no livro do McQuarrie [328], como discutido acima, mas encontramos na literatura outras maneiras de demonstração dessa equação, veja o trabalho de Pliego Jr. [288], onde essa equação foi demonstrada a partir de ciclos termodinâmicos.

Referências Bibliográficas

- [228] University Science D. A. McQuarrie e J. D. Simon. Molecular Thermodynamics. Sausalito, Calif, Books, (1999).
- [288] J. R. Pliego Jr. Chem. Phys. Lett. 367, 145 (2003).