

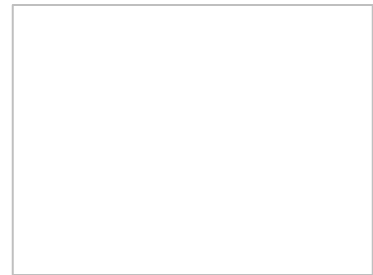


**Instituto de Química – USP**

**QFL 0450**

**Química Geral e Orgânica para Biomedicina**

**Ácidos e Bases - Aula 1 de 3**





Compreender aspectos de acidez e basicidade é essencial em Biomedicina:

i) Reações orgânicas e biológicas são catalisadas por:

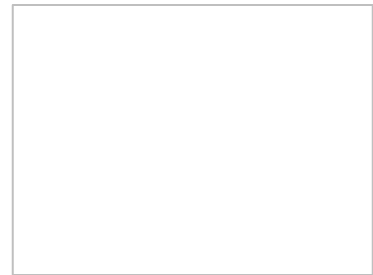
a) ácidos/bases doadores/aceptores de prótons (Ex:  $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$ )

b) ácidos/bases de Lewis (Ex:  $\text{AlCl}_3$ )

ii) Muitas reações bioquímicas são reações ácido-base.

iii) Reação ácido-base como uma etapa em diversas reações orgânicas.

iv) O meio biológico tem a acidez controlada (tamponado)

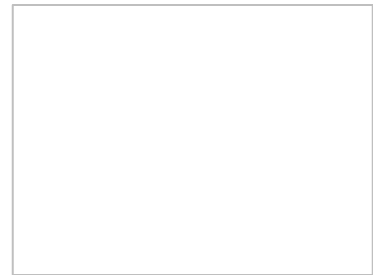




**Em 1814 – Gay-Lussac concluiu que :**

As substâncias que neutralizam

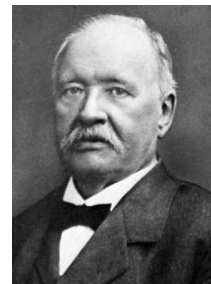
“bases” são “ácidos”



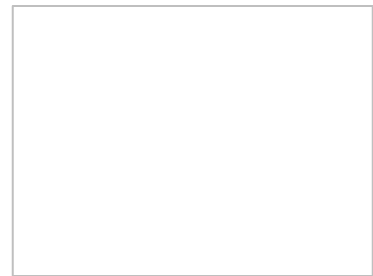


## **Arrhenius (1884):**

- Um ácido é uma substância que ao reagir com a água produz íons hidrogênio ( $H^+$ ).
- Uma base é um composto que reage com a água produzindo íons hidróxidos ( $OH^-$ ).



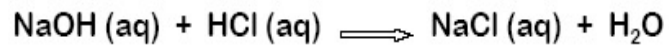
Svante A. Arrhenius





# Acidez e Basicidade de Arrhenius

## REAÇÃO DE NEUTRALIZAÇÃO



## EQUAÇÃO IÔNICA





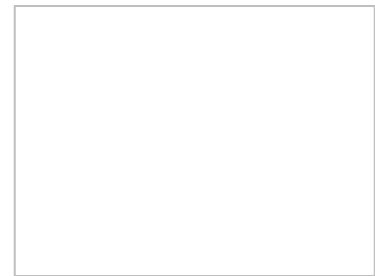
**Johannes N.  
Brønsted**



**Thomas M. Lowry**

## **Brønsted-Lowry (1923):**

- Um ácido é doador de prótons ( $H^+$ ).
- Uma base é receptor de prótons.

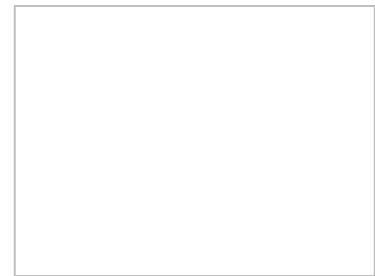
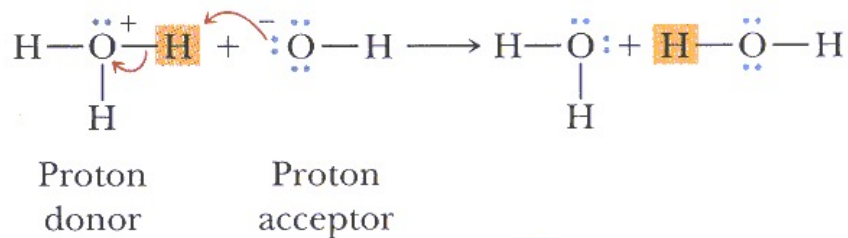




# Ácidos e Bases de Bronsted-Lowry

Ácido é uma espécie que tem a tendência de doar um próton. Base é uma espécie que tem a tendência de receber um próton.

Exemplo:

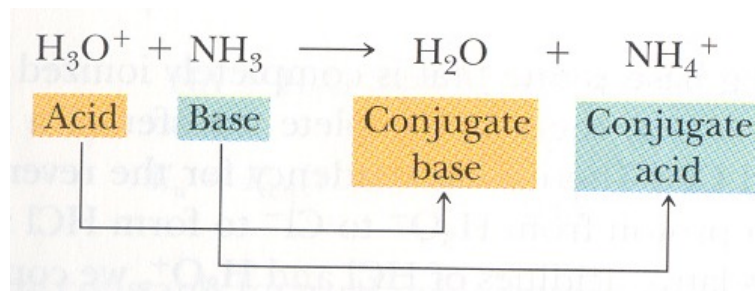




## Ácidos e Bases de Bronsted-Lowry

Quando um ácido transfere um próton para uma base, o ácido é convertido na sua **base conjugada**. Quando a base recebe um próton, a base é convertida no seu **ácido conjugado**.

Exemplo:

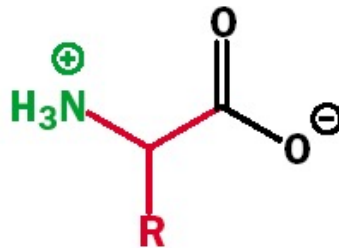




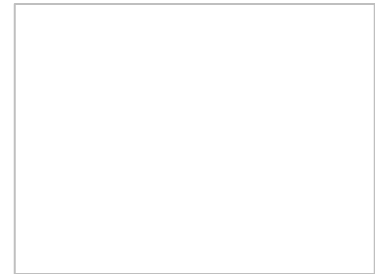


Substâncias que podem atuar tanto como ácido quanto como base são denominadas **anfóteras**. Exemplo: água. Em química orgânica esta situação é muito comum.

Uma espécie neutra que contém tanto uma carga positiva quanto uma negativa é chamada de **zwitteriônica**. Exemplo:



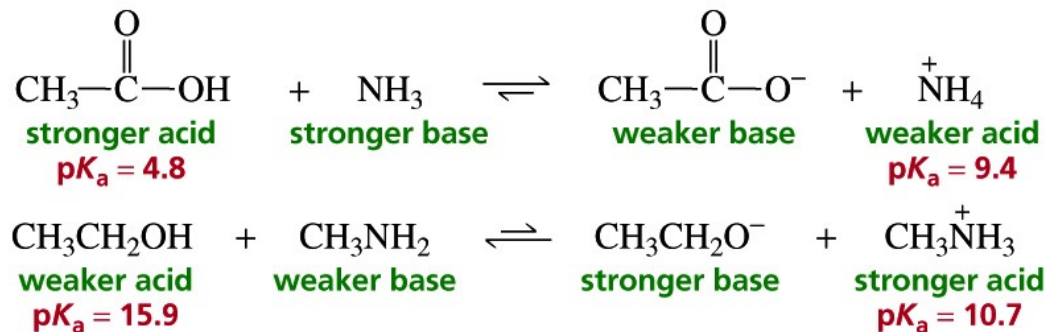
an amino acid zwitterion





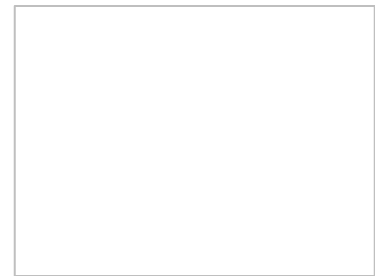
Ácidos doam prótons

Bases recebem prótons



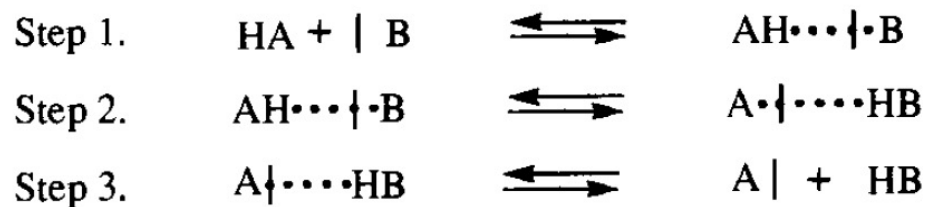
Ácidos/bases **fortes** reagem para dar ácidos/bases **fracos**

Ácidos/bases **estáveis** são ácidos/bases **fracos**

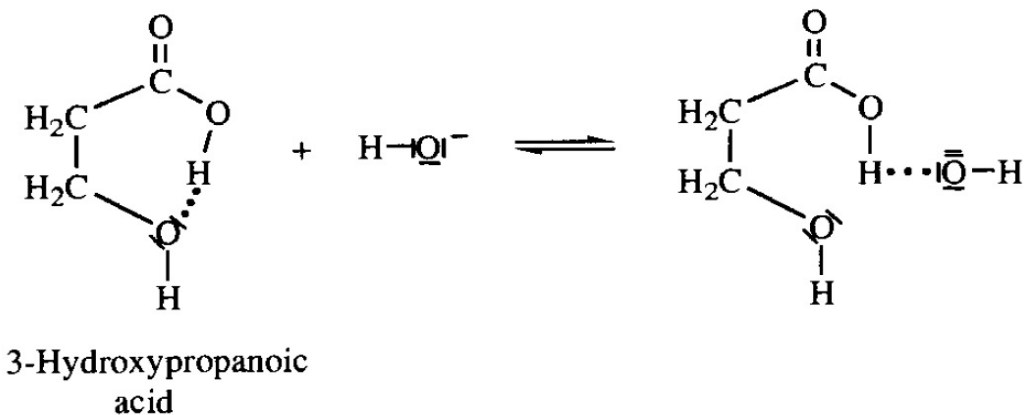




Transferências de prótons entre O e N são extremamente rápidas, sendo controladas por difusão.



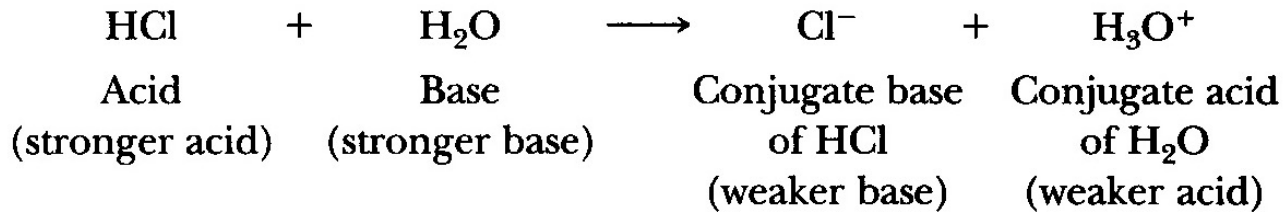
Exemplo de exceção:



**Base forte:** Uma base que é completamente ionizada em solução aquosa.

**Ácido forte:** Um ácido que é completamente ionizado em solução aquosa.

Exemplo:

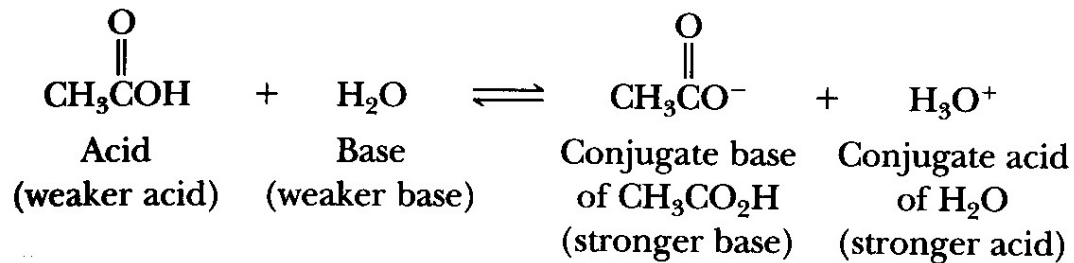


Em fase gasosa, 1 molécula em  $10^{240}$  está dissociada!



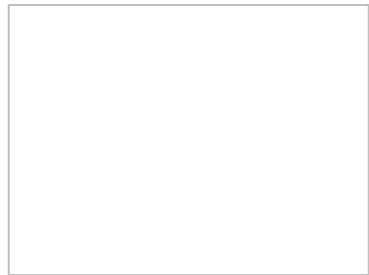
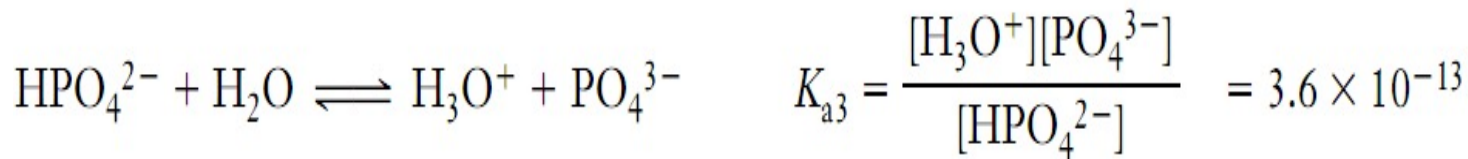
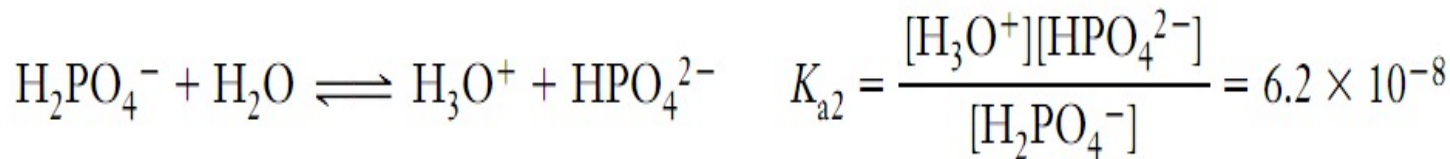
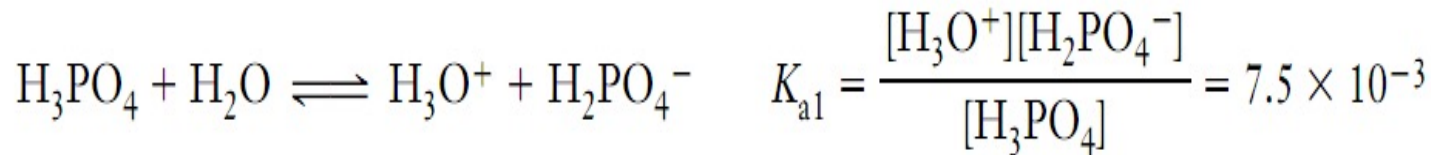
## Medida Quantitativa da Força de um Ácido e Base Fraca

- i) Um ácido fraco ou base fraca é um que não é completamente ionizado em solução aquosa.
- ii) A maioria dos ácidos orgânicos e bases orgânicas são fracos.





## Ácidos Polipróticos



**pH ?????**

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$$

**PARA UMA MESMA CONCENTRAÇÃO (0,1 mol/L)**

**ÁCIDO CLORÍDRICO      pH = 1**

**ÁCIDO ACÉTICO          pH = 3,7**

## O CONCEITO DE pKa



$$K_{\text{eq}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{AH}][\text{H}_2\text{O}]}$$

$[\text{H}_2\text{O}] = 55,5 \text{ mol/L}$  constante

$$K_{\text{a}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

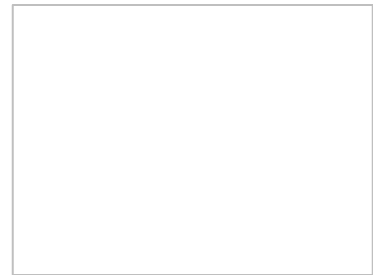
$$\text{pKa} = -\log K_{\text{a}}$$



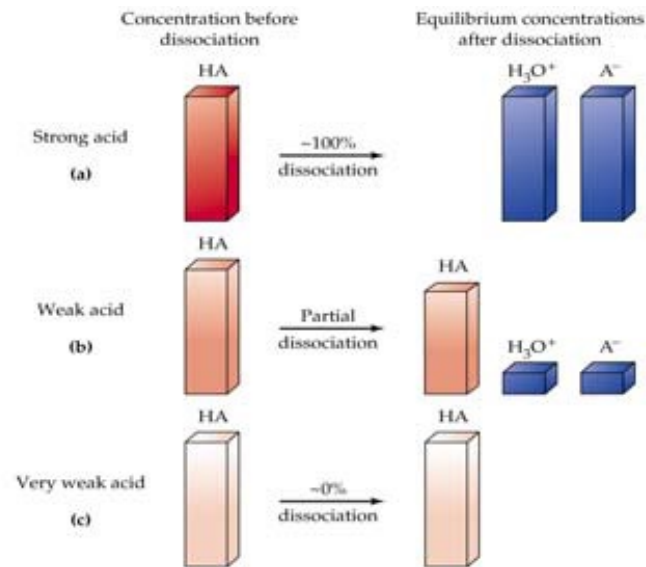


Posição do equilíbrio

**TENDÊNCIA PARA A FORMAÇÃO DO ÁCIDO MAIS FRACO**



# Ácidos fortes *versus* ácidos fracos

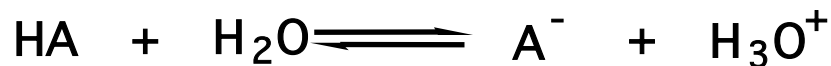


## **Notar que:**

Em química orgânica, falamos em ácido mais forte ou mais fraco, mas na verdade todos são fracos!

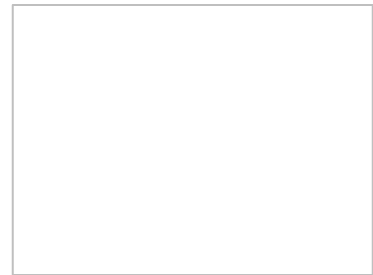


- A equação para a ionização de um ácido fraco, HA, em água, e a constante de ionização do ácido,  $K_a$ , para este equilíbrio são:



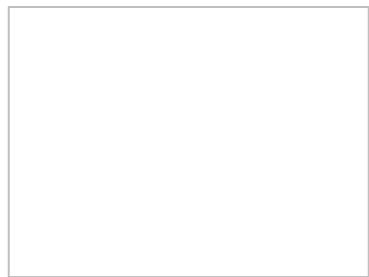
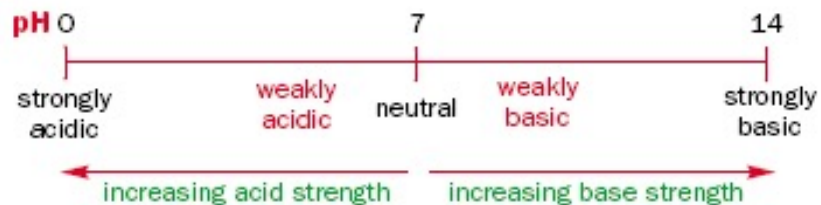
$$K_a = K_{eq}[\text{H}_2\text{O}] = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

$$pK_a = -\log K_a$$





Solution	pH
	14
NaOH, 0.1M	13
Household bleach	12
Household ammonia	11
	10
Milk of magnesia	10
Borax	9
Baking soda	8
Egg white, seawater	8
Human blood, tears	7
Milk	7
Saliva	7
Rain	6
	5
Coffee	5
Tomatoes	4
Wine	4
	3
Cola, vinegar	3
Lemon juice	2
	1
Gastric juice	1
	0





## Equação de Henderson-Hasselbalch

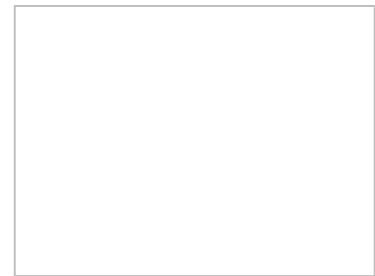
Consideremos um ácido fraco:  $HA(aq) \rightleftharpoons H^+(aq) + A^-(aq)$

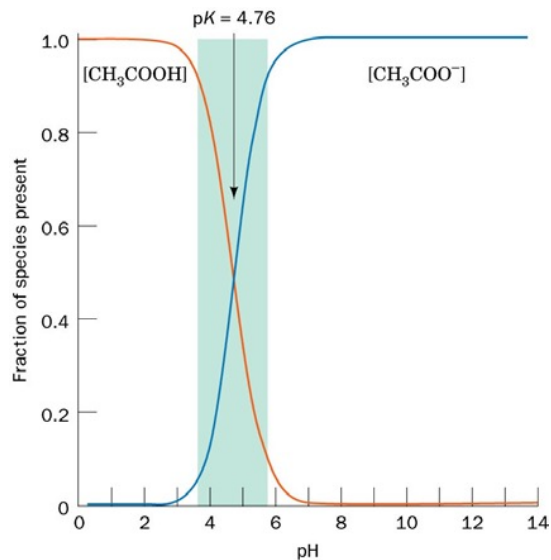
$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} \quad \text{ou} \quad [H^+] = K_a [HA] / [A^-]$$

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

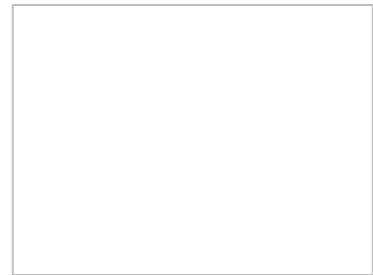
$$-\log[H^+] = -\log K_a + \log \frac{[A^-]}{[HA]}$$

$$pH = pK_a + \log \frac{[\text{base conj.}]}{[\text{ácido}]}$$





- Um composto existe primariamente em sua forma ácida a um  $\text{pH} <$  que o seu  $\text{pK}_a$
- Um composto existe primariamente em sua forma básica a um  $\text{pH} >$  que o seu  $\text{pK}_a$
- Uma solução tampão mantêm um  $\text{pH}$  quase constante pela adição de pequenas quantidades de ácido ou base





## Equação de Henderson-Hasselbalch

Qual é o pH de uma solução  
0.3 M de HCOOH e 0.5 M em HCOOK?

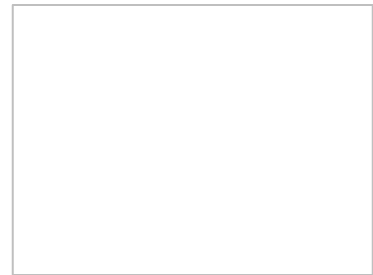
$$pH = pK_a + \log \frac{0,5}{0,3}$$

$$K_a = 1,7 \times 10^{-4}$$

$$pK_a = 3,77$$

$$pH = 3,77 + \log 1,7 = 4,00$$

Tampão formiato 0,8 M pH 4,0





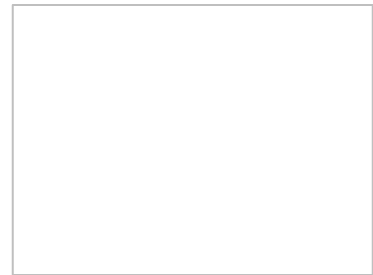
Qual é o pH da água ?



$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HO}^-] = 1 \times 10^{-7}$$

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+] \times [\text{HO}^-] = 1 \times 10^{-14}$$

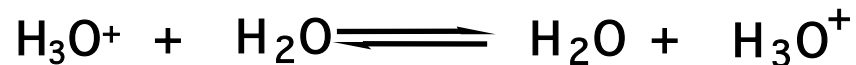
Produto iônico ou constante de autoprotólise da água





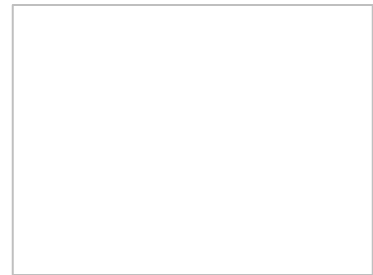


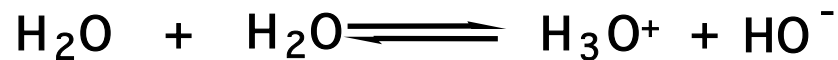
Qual é o pKa do íon hidrônio ?



$$K_a = K_{eq} [\text{H}_2\text{O}] = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{H}_2\text{O}]} [\text{H}_2\text{O}] = 55,56$$

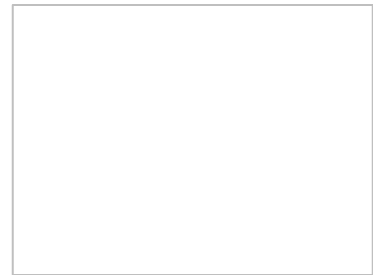
$$pK_a = -\log K_a = -\log[55,56] = -1,74$$



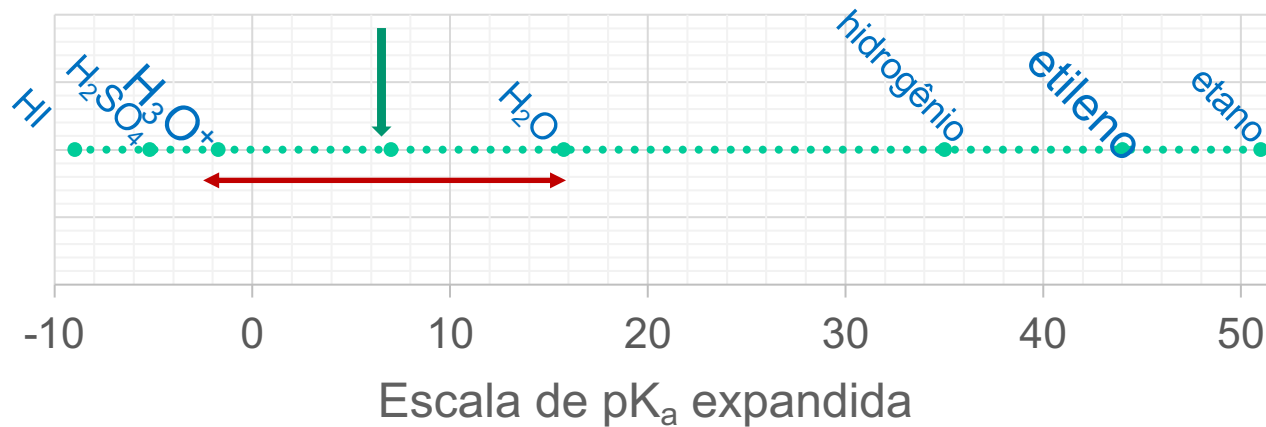
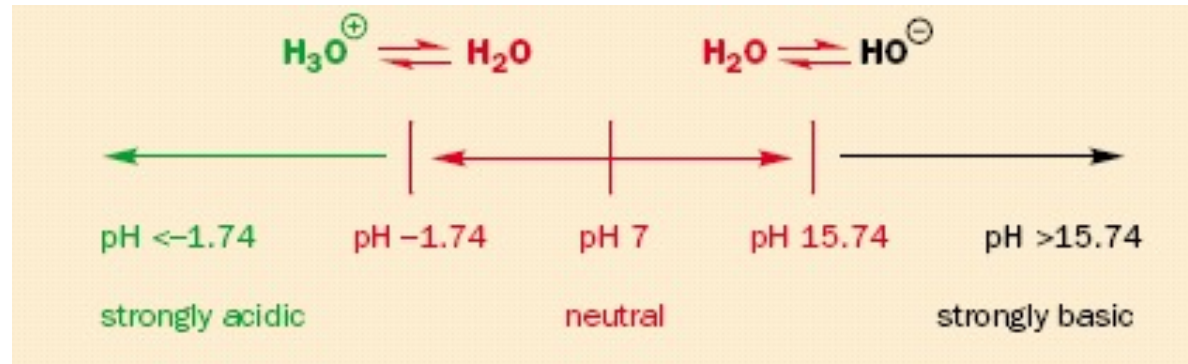


$$K_a = K_{eq} [\text{H}_2\text{O}] = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HO}^-]}{[\text{H}_2\text{O}][\text{H}_2\text{O}]} [\text{H}_2\text{O}] = \frac{1 \times 10^{-14}}{55,56}$$

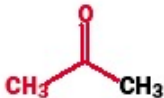
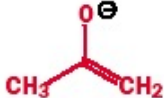


$$pK_a = -\log K_a = -\log [1,8 \times 10^{-16}] = 15,74$$



# pKa de compostos orgânicos e a escala de pH



- i) Quanto maior o valor de  $pK_a$ , mais fraco o ácido.
- ii) Quanto mais forte o ácido, mais fraca sua base conjugada.
- iii) Os valores de  $pK_a$  variam entre -10 a 50: uma diferença de  $10^{60}$ .
- iv) Efeito nivelador do solvente.  
Exemplo: em água a faixa de  $pK_a$  é entre -1,74 e 15,74.

Acid	$pK_a$	Conjugate base
HI	ca. -10	$I^-$
HCl	ca. -7	$Cl^-$
$H_2SO_4$	ca. -3	$HSO_4^-$
$HSO_4^-$	2.0	$SO_4^{2-}$
$CH_3COOH$	4.8	$CH_3COO^-$
$H_2S$	7.0	$HS^-$
$NH_4^+$	9.2	$NH_3$
$C_6H_5OH$	10.0	$C_6H_5O^-$
$CH_3OH$	15.5	$CH_3O^-$
	20.0	
	25	
$NH_3$	33	$NH_2^-$
$C_6H_6$	ca. 43	$C_6H_5^-$
$CH_4$	ca. 48	$CH_3^-$



- Quanto mais fraca é a base, mais forte é seu ácido conjugado
- Bases estáveis são bases fracas
- Quanto mais estável é a base, mais forte é seu ácido conjugado

