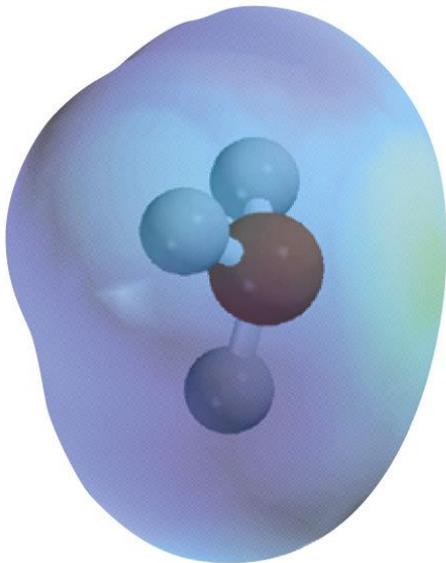


pH, Ácidos, Bases e Tampões

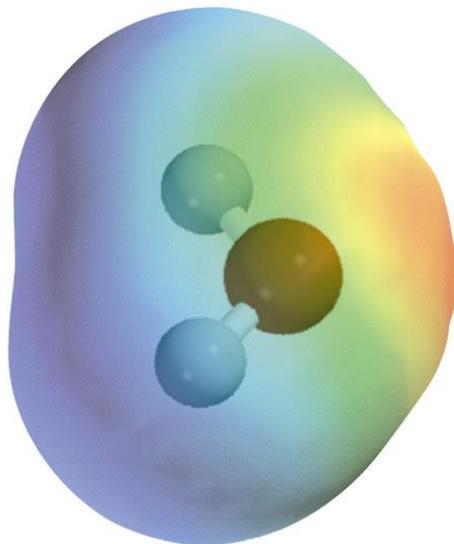
A importância do pH na forma como espécies químicas se comportam

Acidez e Basicidade: O Papel da Água

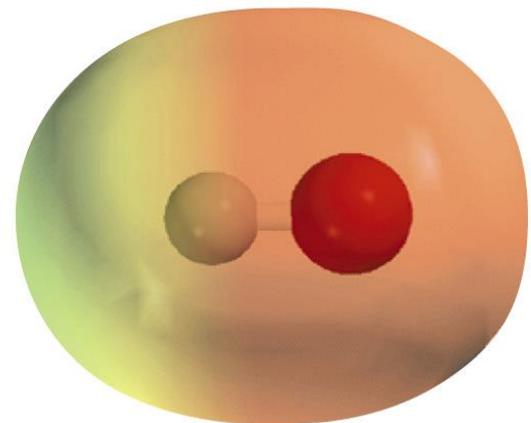
- Água pura ioniza-se levemente gerando íons OH^- e H_3O^+ .



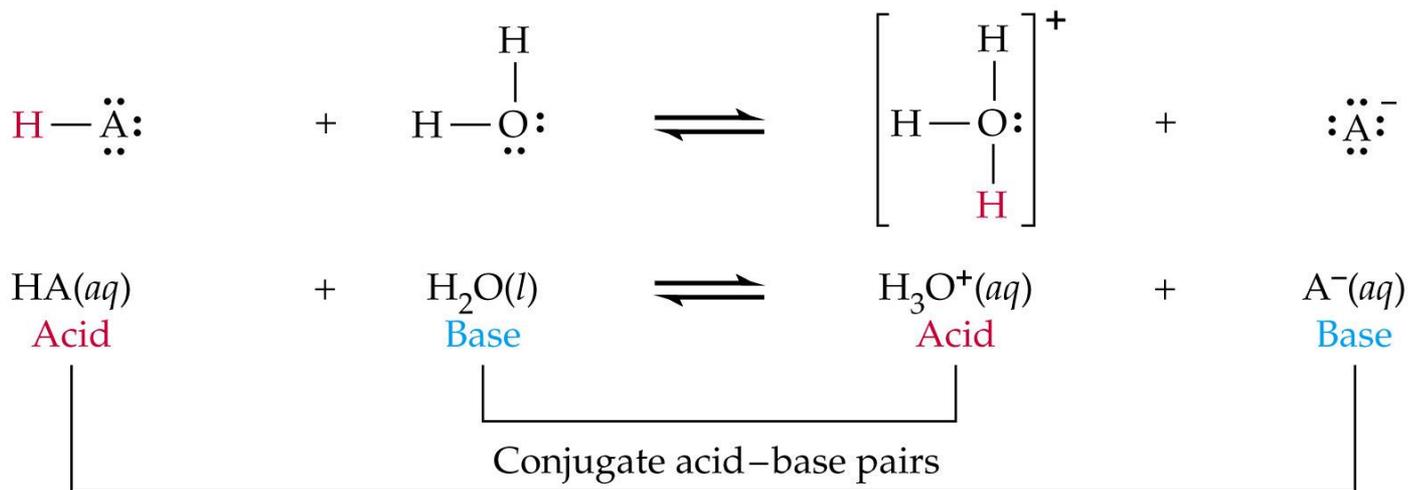
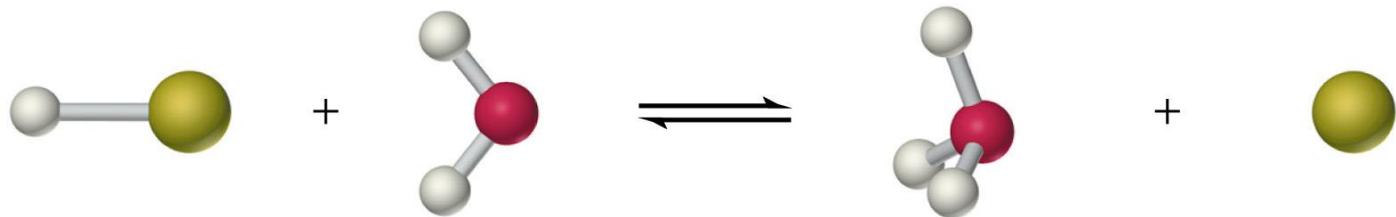
H_3O^+



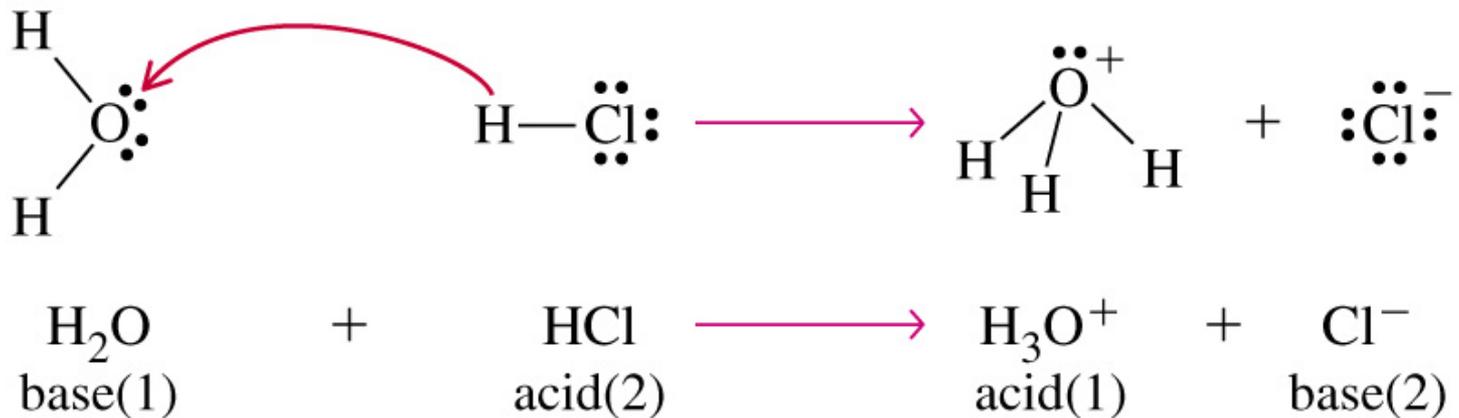
H_2O



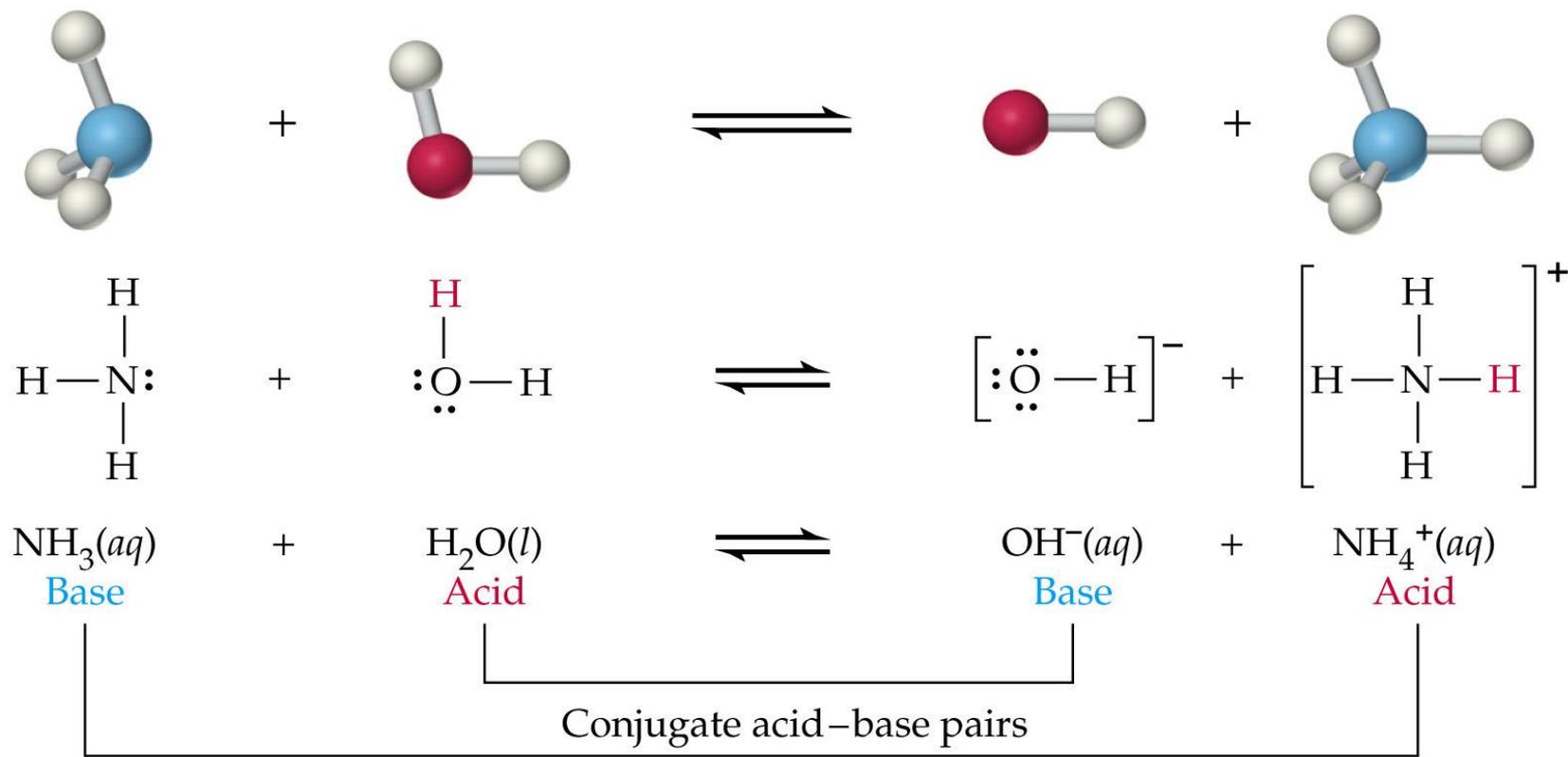
HO^-



➤ Água como base



➤ Água como ácido

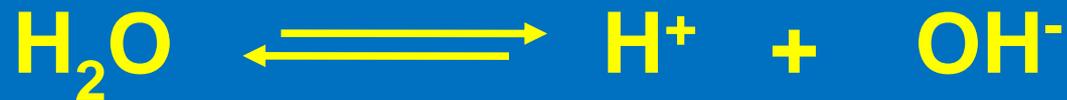


- Bronsted-Lowry: **Ácido** = doador de íons H^+
Base = receptor de íons H^+

Onde A^- é a base conjugada do ácido HA e H_3O^+ é o ácido conjugado da base H_2O .

Produto Iônico da Água (Kw)

- A ionização da água pode ser expressa quantitativamente na forma de constante de equilíbrio.



$$K_{eq} = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} \qquad K_{eq} = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{55,5 \text{ M}}$$

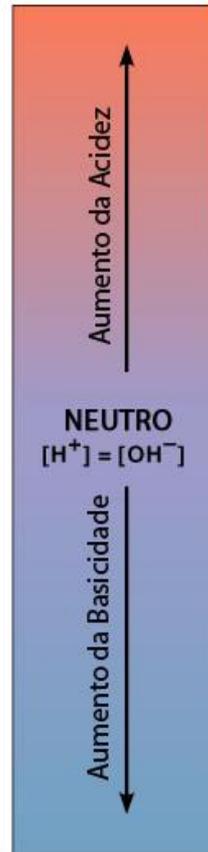
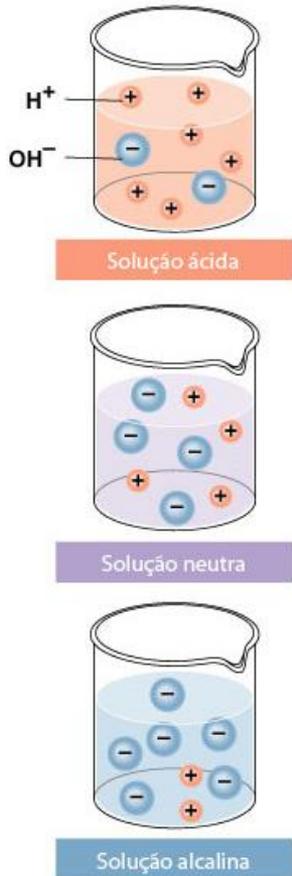
$$K_w = K_{eq} \cdot 55,5 \text{ M} = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]$$

Nas CNTP, $K_w = 1 \cdot 10^{-14}$

Acidez e Basicidade: pH

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

$$K_w = [\text{H}^+].[\text{OH}^-] = 1.10^{-14}$$



escala de pH

0	
1	ácido estomacal
2	suco de limão
3	suco de laranja
4	vinho
4	suco de tomate
5	
6	urina
6	leite
7	água pura
7	sangue humano
8	
8	água do mar
9	
10	
10	leite de magnésia
11	
11	amônia caseira
12	
12	
13	limpa forno
14	soda cáustica

TABLE 2-6 The pH Scale

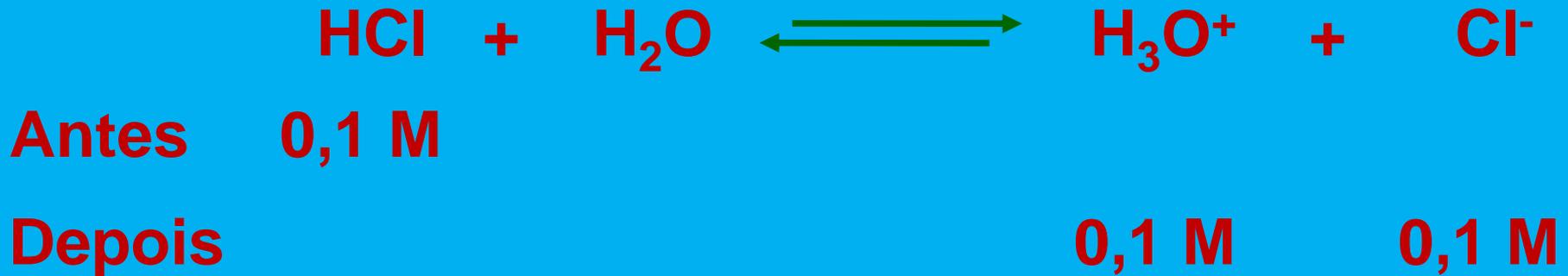
$[\text{H}^+]$ (M)	pH	$[\text{OH}^-]$ (M)	pOH*
10^0 (1)	0	10^{-14}	14
10^{-1}	1	10^{-13}	13
10^{-2}	2	10^{-12}	12
10^{-3}	3	10^{-11}	11
10^{-4}	4	10^{-10}	10
10^{-5}	5	10^{-9}	9
10^{-6}	6	10^{-8}	8
10^{-7}	7	10^{-7}	7
10^{-8}	8	10^{-6}	6
10^{-9}	9	10^{-5}	5
10^{-10}	10	10^{-4}	4
10^{-11}	11	10^{-3}	3
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 $\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-]$, which is analogous to the expression for pH. Note that in all cases, $\text{pH} + \text{pOH} = 14$.

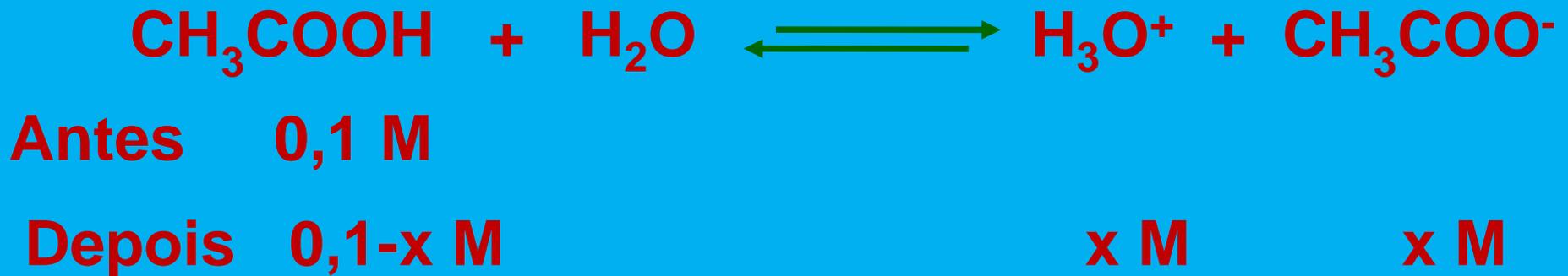
$$14 = \text{pH} + \text{pOH} \quad 6$$

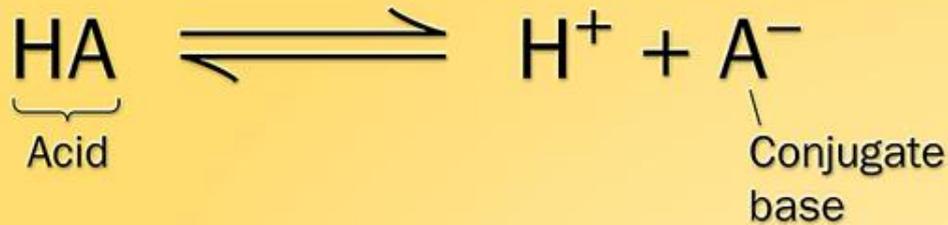
Força de Ácidos e Bases

- **Ácidos fortes ionizam-se completamente!**



- **Ácidos fracos ionizam-se parcialmente!**





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

$$\text{p}K_a = -\log K_a$$

- Quanto maior o K_a mais forte é o ácido!
- E menor o $\text{p}K_a$:

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

pK_a : Acidez Relativa

relative electronegativities of carbon atoms

most electronegative

sp

$>$

sp^2

$>$

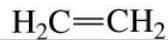
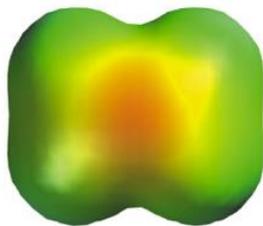
sp^3

least electronegative

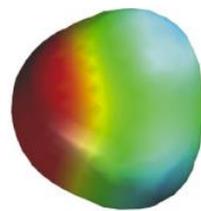
relative acid strengths



$<$



$<$



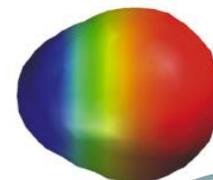
$<$



$<$



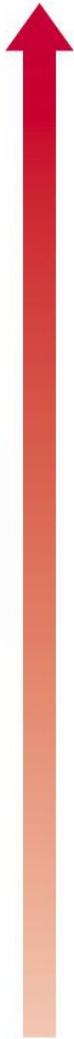
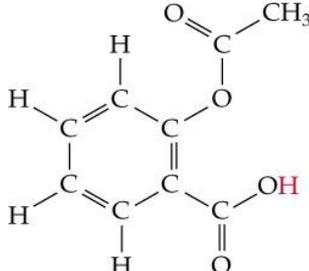
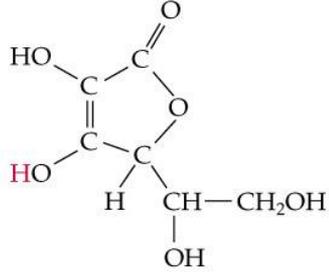
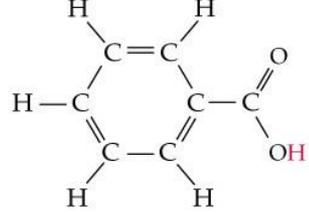
$<$



Valores de pK_a

TABLE 15.2

Acid–Dissociation Constants at 25°C

	Acid	Molecular Formula	Structural Formula*	K_a	pK_a^\dagger
Stronger acid 	Hydrochloric	HCl	$H-Cl$	2×10^6	-6.3
	Nitrous	HNO ₂	$H-O-N=O$	4.5×10^{-4}	3.35
	Hydrofluoric	HF	$H-F$	3.5×10^{-4}	3.46
	Acetylsalicylic (aspirin)	C ₉ H ₈ O ₄		3.0×10^{-4}	3.52
	Formic	HCO ₂ H	$H-C(=O)-O-H$	1.8×10^{-4}	3.74
	Ascorbic (vitamin C)	C ₆ H ₈ O ₆		8.0×10^{-5}	4.10
	Benzoic	C ₆ H ₅ CO ₂ H		6.5×10^{-5}	4.19
	Acetic	CH ₃ CO ₂ H	$CH_3-C(=O)-O-H$	1.8×10^{-5}	4.74
	Hypochlorous	HOCl	$H-O-Cl$	3.5×10^{-8}	7.46
	Hydrocyanic	HCN	$H-C \equiv N$	4.9×10^{-10}	9.31
Weaker acid	Methanol	CH ₃ OH	CH_3-O-H	2.9×10^{-16}	15.54

* The proton that is transferred to water when the acid dissociates is shown in color.

 $^\dagger pK_a = -\log K_a$.

Soluções-tampão

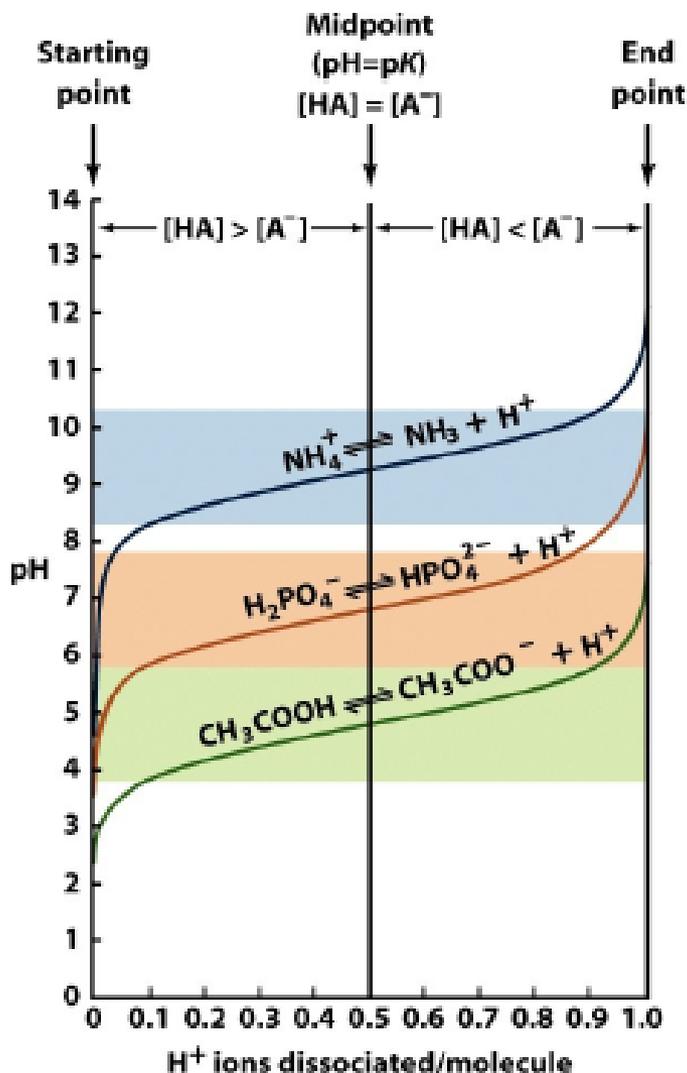
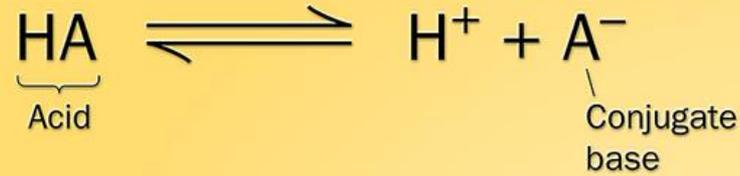


Figure 2-17 Fundamentals of Biochemistry, 2/e
© 2006 John Wiley & Sons

- A adição de 0,01 ml de uma solução 1M de HCl em água pura muda o pH de 7 para 5 (aumento de 100 x). Uma mudança como esta não pode ser suportada em sistemas biológicos.
- As soluções tampão mantêm o pH numa certa faixa (1 unidade de pH acima e uma abaixo do pK), evitando mudanças pela adição de alguns equivalentes de ácido ou base forte.
- A mistura de um ácido fraco com um sal desse ácido, ou uma base fraca com o sal dessa base, com a propriedade de evitar que o pH sofra variações bruscas.
Nomes de Tampões:
Acetato (de ácido acético)
Fosfato (de ácido fosfórico)
Citrato (de ácido cítrico)

Equação de Henderson-Hasselbalch



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

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

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

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

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

Não é utilizada para soluções de ácidos ou bases fortes!

Soluções-tampão

Composição e ação de soluções-tampão

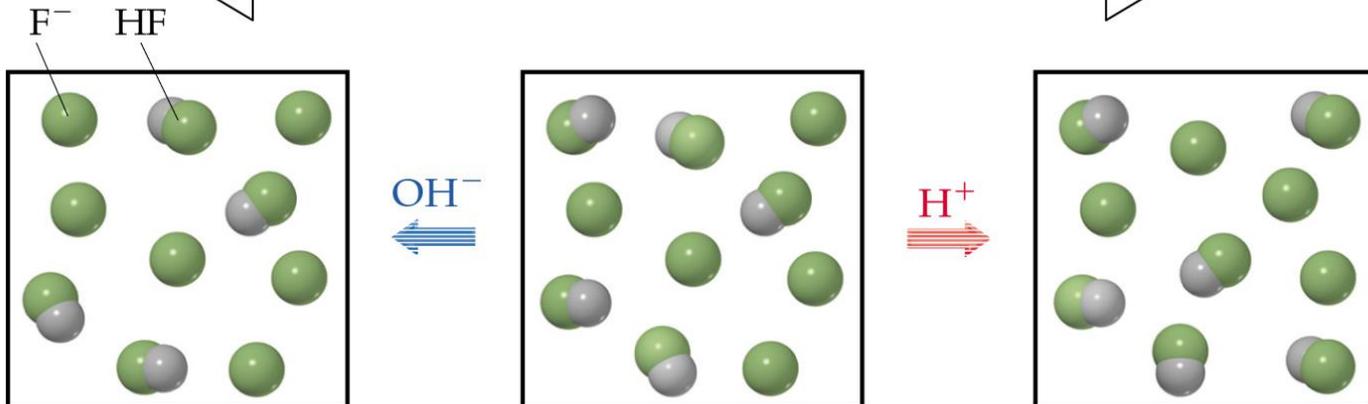
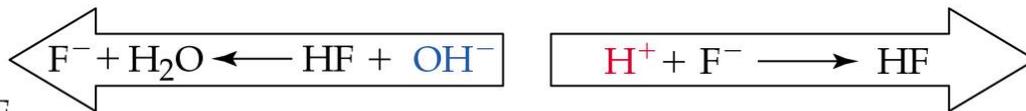
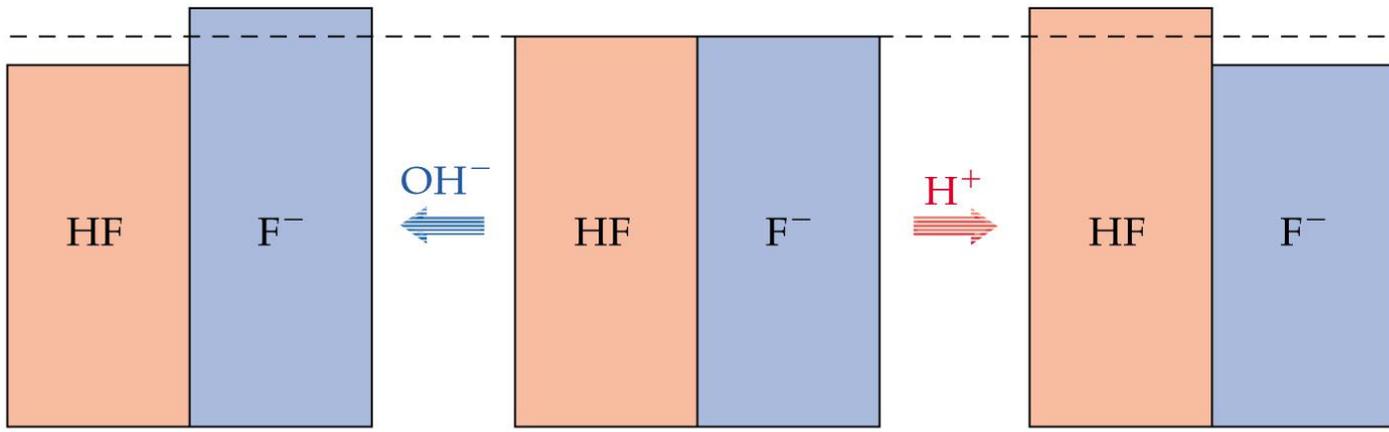
- Um tampão resiste a uma variação de pH quando uma pequena quantidade de OH^- ou H^+ é adicionada.
- Quando OH^- é adicionado ao tampão, o OH^- reage com HX para produzir X^- e água. Mas a razão $[\text{HX}]/[\text{X}^-]$ permanece mais ou menos constante, então, o pH não é alterado significativamente.
- Quando H^+ é adicionado ao tampão, X^- é consumido para produzir HX . Mais uma vez, a razão $[\text{HX}]/[\text{X}^-]$ é mais ou menos constante, então o pH não se altera significativamente.

Soluções-tampão

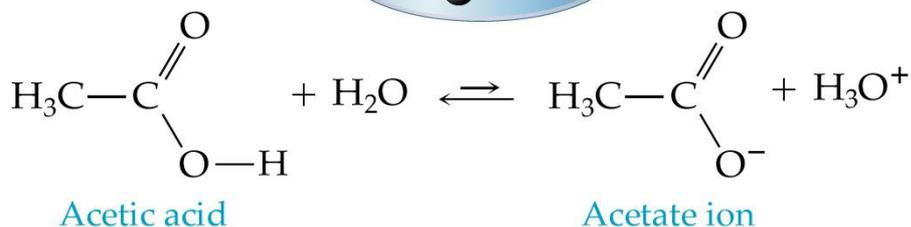
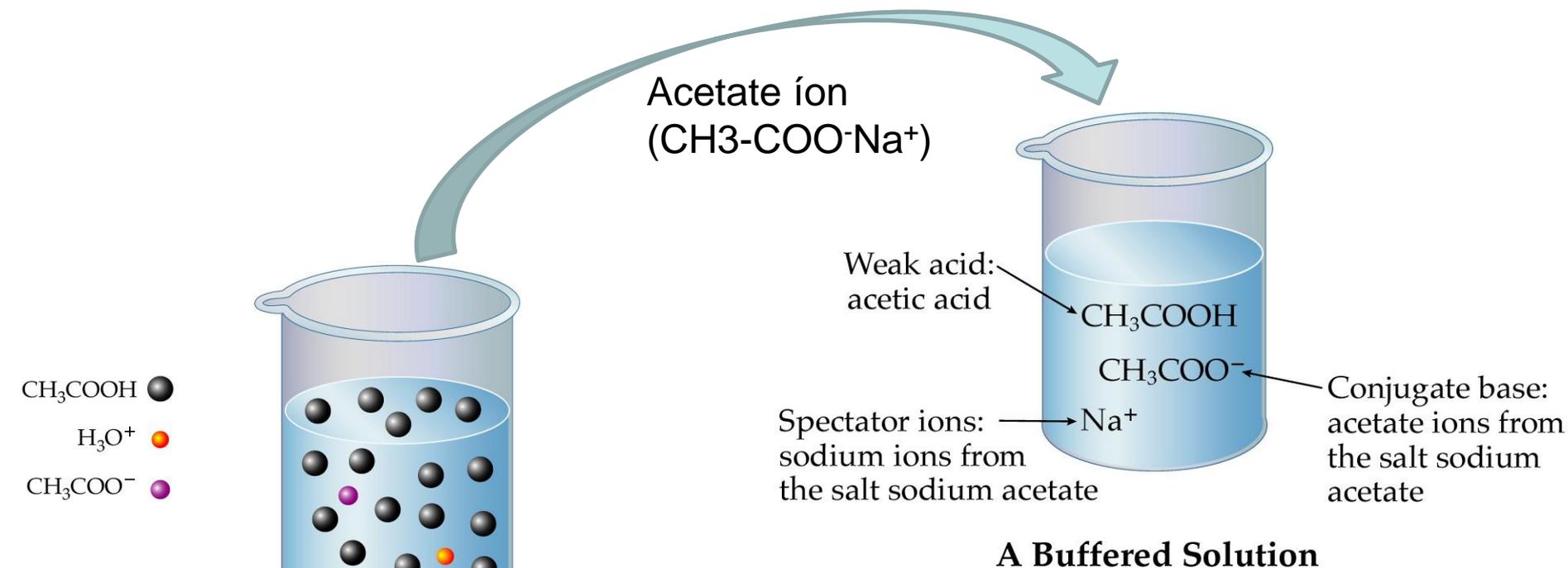
Tampão após a
adição de OH^-

Tampão com concentrações
iguais de ácido fraco e sua
base conjugada

Tampão após a
adição de H^+



Solução-Tampão Ácido Acético/Acetato



$$K_a = K_{\text{eq}} = 1.8 \times 10^{-5}$$

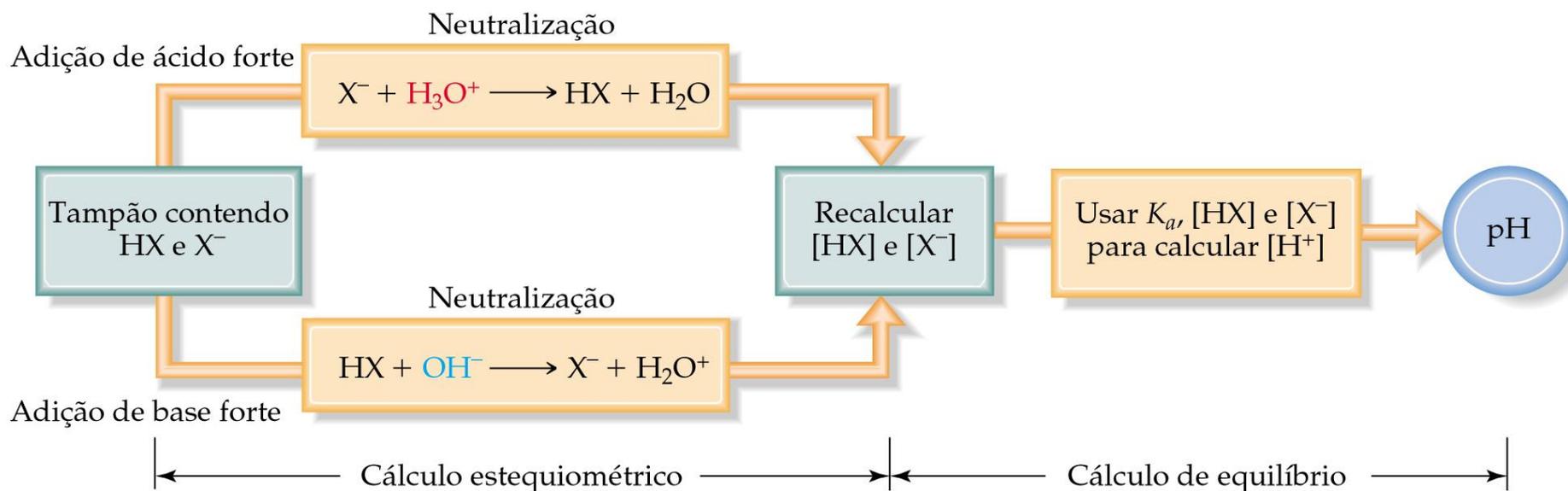
Acetic acid 50%
Acetate ion 50%

pH ?

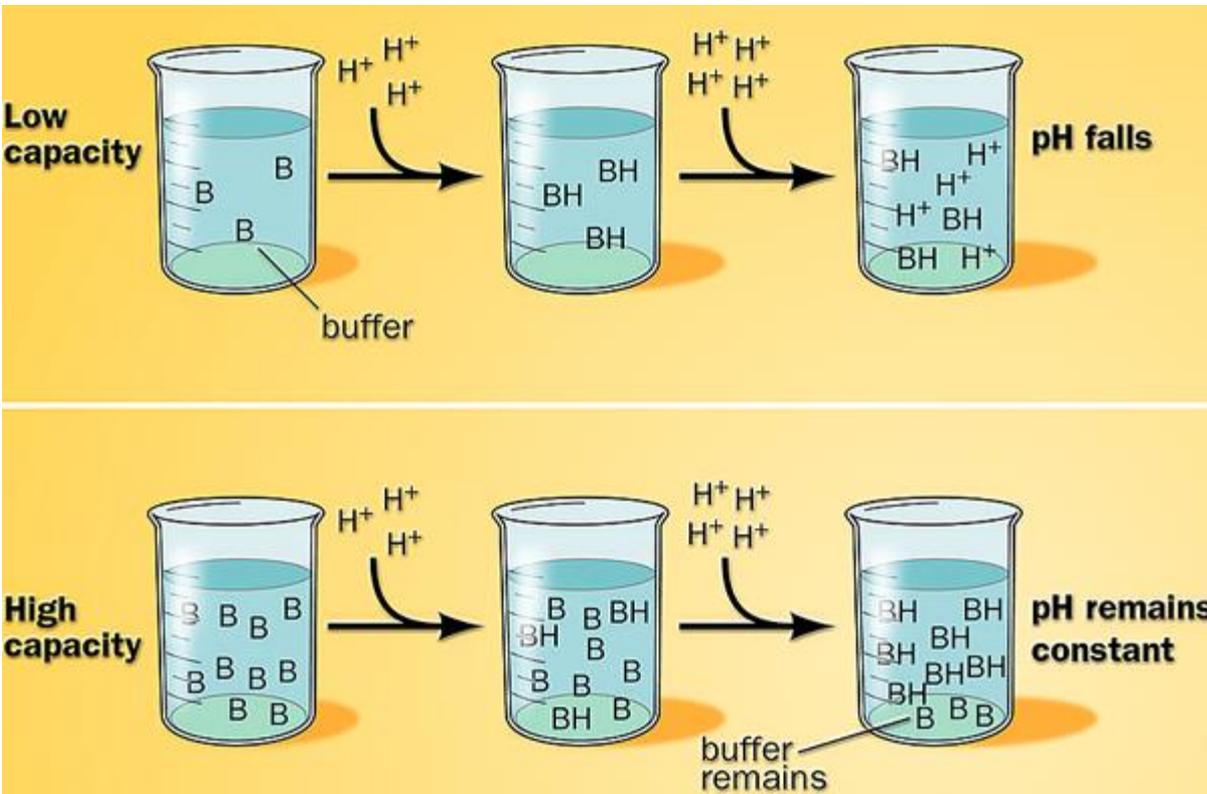
Soluções-tampão

Adição de ácidos ou bases fortes aos tampões

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{base}]}{[\text{ácido}]}$$



Solução-Tampão: Poder tamponante ou Capacidade de tamponamento



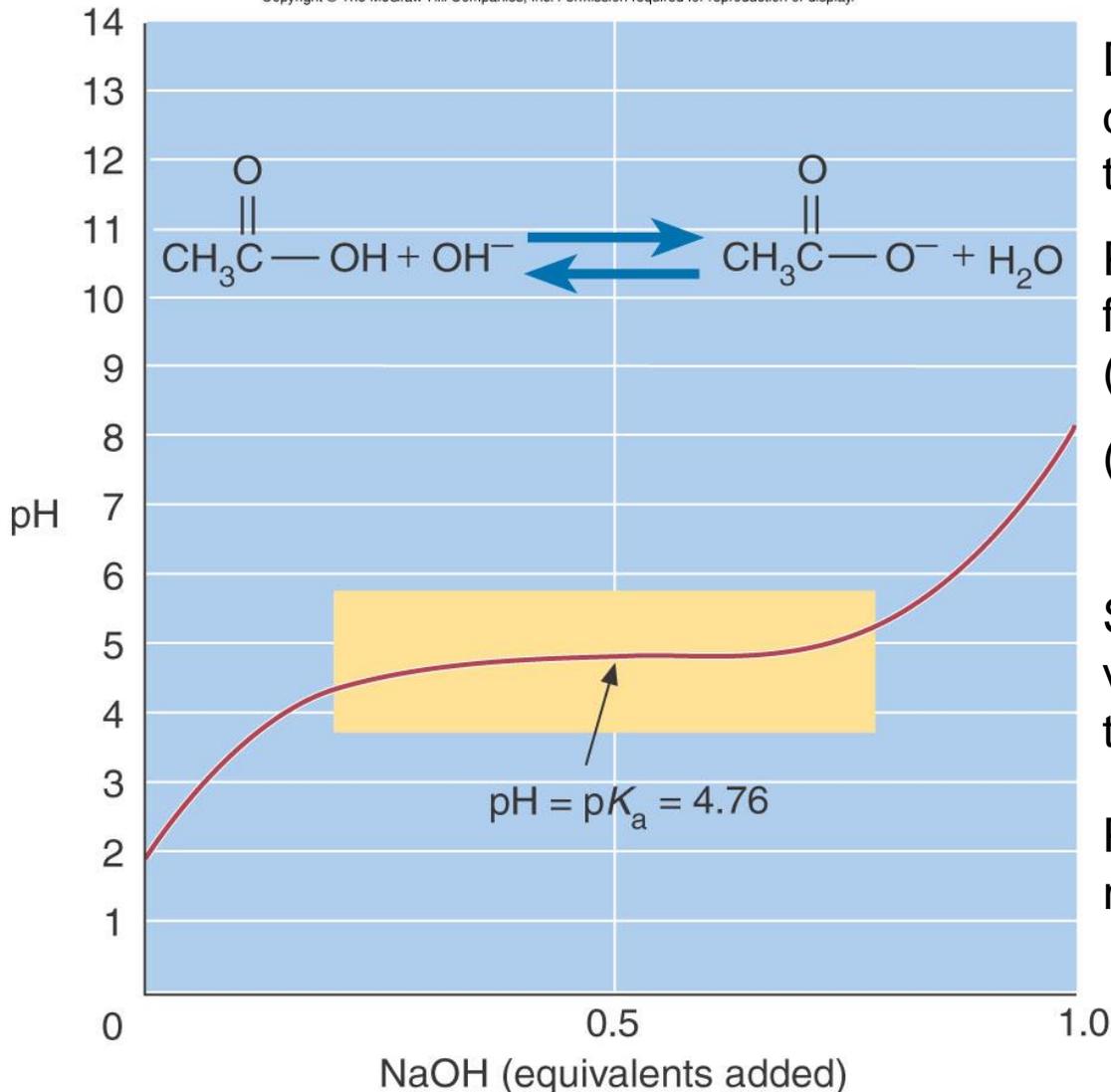
Concentração de $[HA]$ e $[A^-]$ importa? Será que

1,0 M de HA e A^- é um tampão mais forte do que 0,1 M de HA e A^- ?

Sim. Quanto mais HA maior a resistência contra bases, e Quanto mais A^- maior a resistência contra ácidos.

Solução-Tampão: Faixa de Tamponamento

Copyright © The McGraw-Hill Companies, Inc. Permission required for reproduction or display.



Diferença do pH do tampão e do pKa do ácido fraco constituinte do tampão importa?

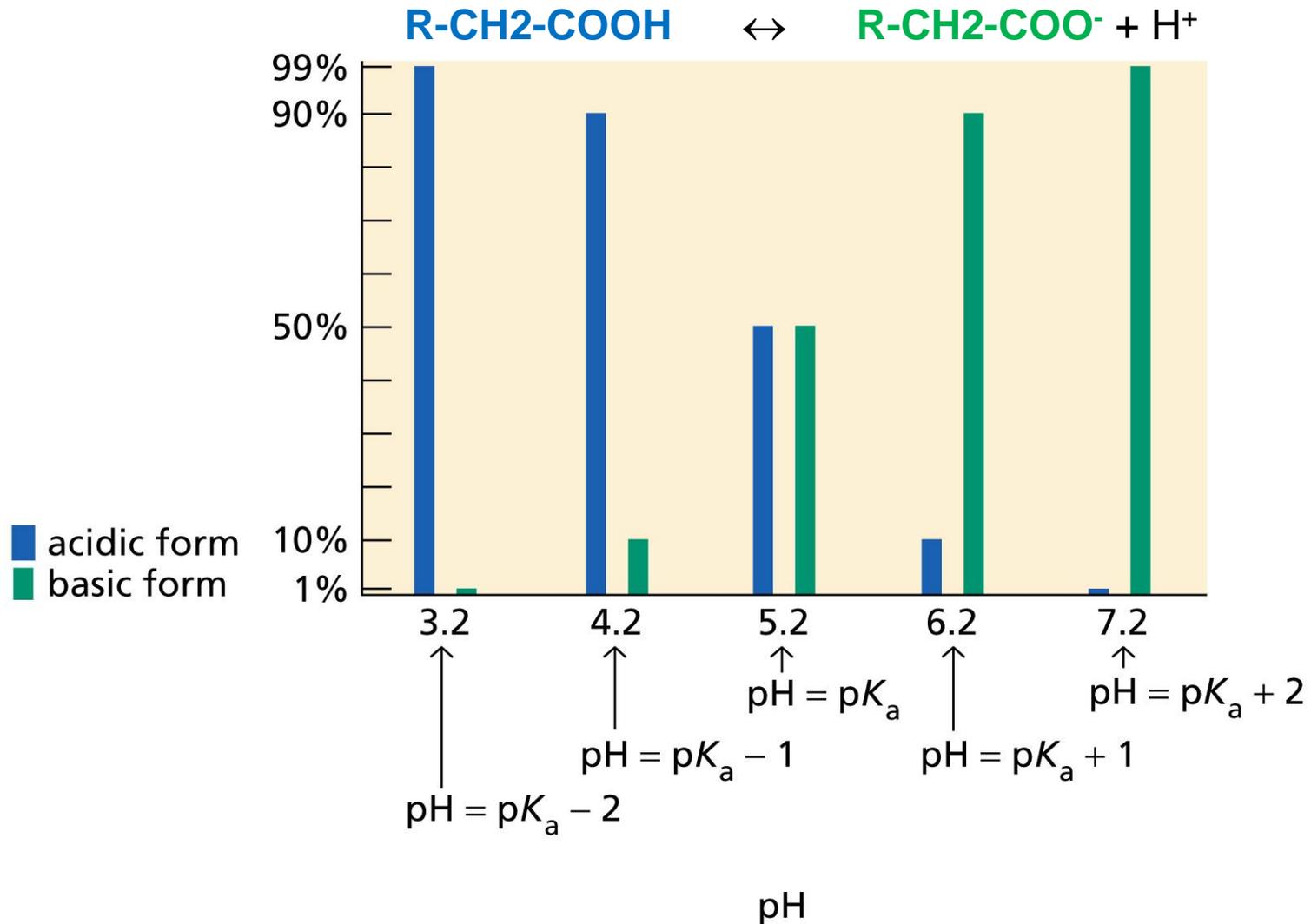
Por exemplo, qual o tampão mais forte, uma solução de CH_3COOH (0,1M) em pH 5,7 ou 4,7?

(O pKa do ácido acético é 4,7)

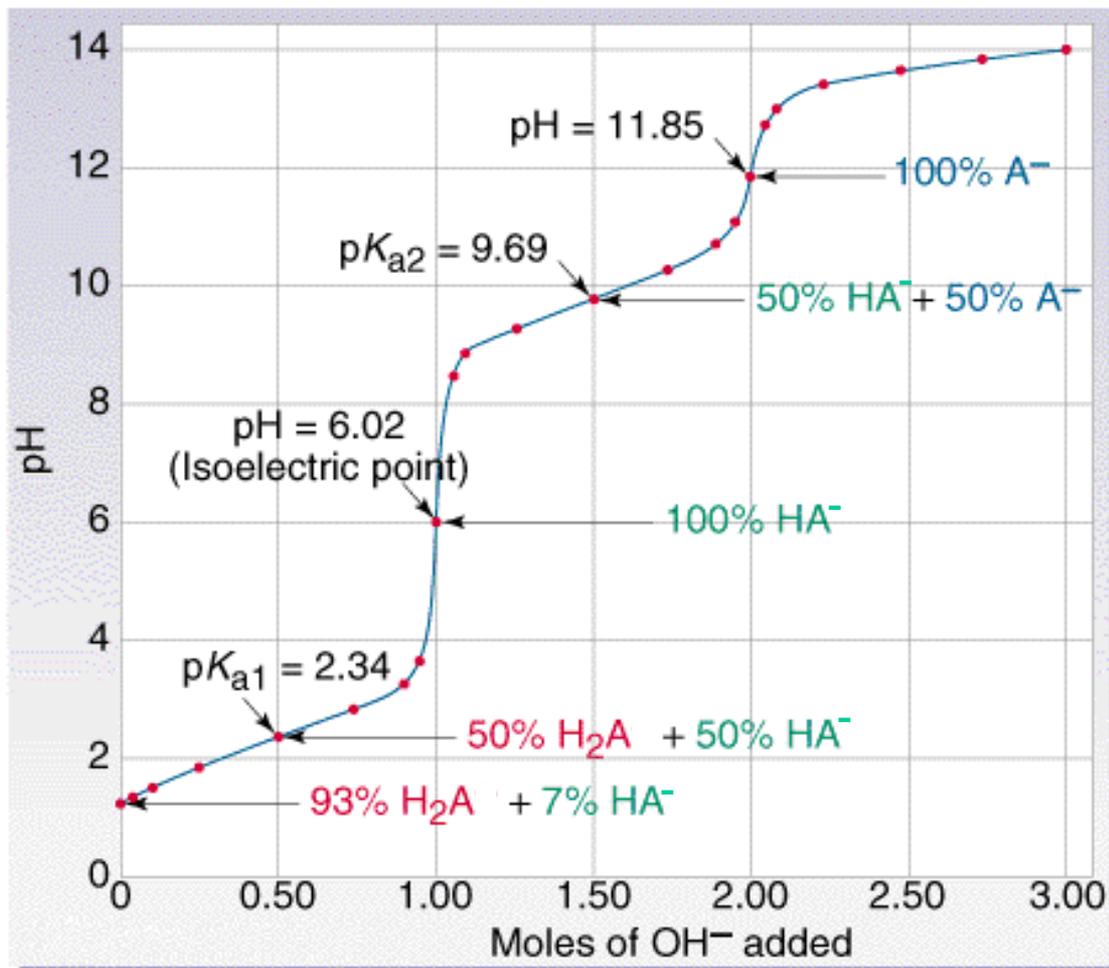
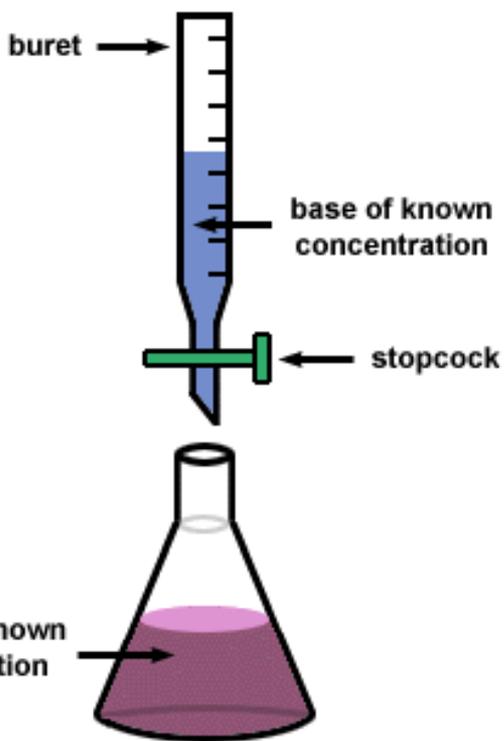
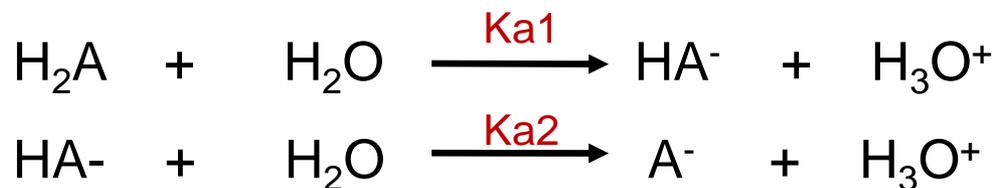
Sim. Em pH 5,7 $[\text{CH}_3\text{COOH}]$ é 10 vezes menor do que $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$. O tampão é menos resistente a base.

Por outro lado, o tampão é mais resistente a ácidos.

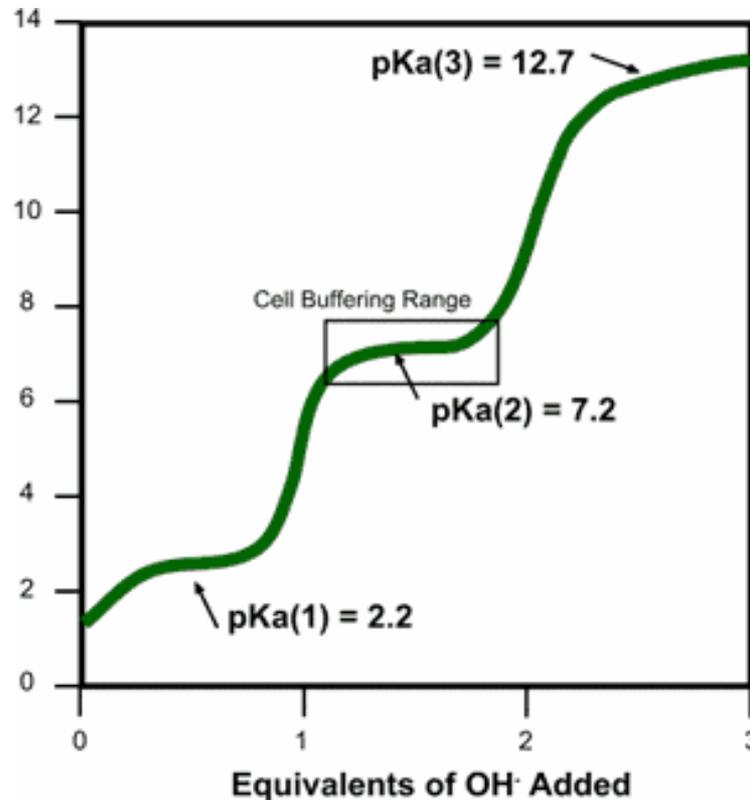
Equação de Henderson-Hasselbalch: Conceito de pK_a



Curvas de titulação de ácidos polipróticos

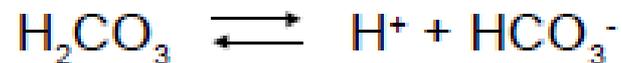


Curva de titulação de ácido fosfórico: um tampão fisiológico importante para as células



Soluções tampão em sistemas biológicos

- O sistema tampão do sangue é o mais importante e depende destes dois equilíbrios:



- Com $pK = 6,35$. Quando o pH do sangue cai, o equilíbrio é deslocado para a formação de ácido carbônico, que se dissocia a água e gás carbônico, eliminado pelos pulmões.
- Quando pH aumenta, forma mais HCO_3^- . Respiração é ajustada para aumentar $[\text{CO}_2]$ nos pulmões e ser reintroduzido no sangue para conversão a ácido carbônico. Por isso, $[\text{H}^+]$ é mantida constante.

Distúrbios no sistema de tamponamento do sangue

- Podem levar a condições conhecidas como **acidose** e **alcalose**.
- Doenças obstrutivas do pulmão que dificultam a expiração de CO_2 podem causar acidose respiratória.
- Hiperventilação acelera a perda de CO_2 e causa alcalose respiratória.
- Superprodução de ácidos vindos da dieta ou surgimento de altos níveis de ácido láctico durante exercício podem levar à acidose metabólica.

Tratamento clínico para acidose e alcalose

- Acidose é comumente tratada com administração intravenosa de NaHCO_3 .
- Acidose metabólica às vezes responde a KCl ou NaCl (o Cl^- adicional ajuda a minimizar a secreção de H^+ pelos rins).
- Alcalose é mais difícil de ser tratada. Alcalose respiratória pode ser amenizada pela respiração em uma atmosfera enriquecida em CO_2 .