

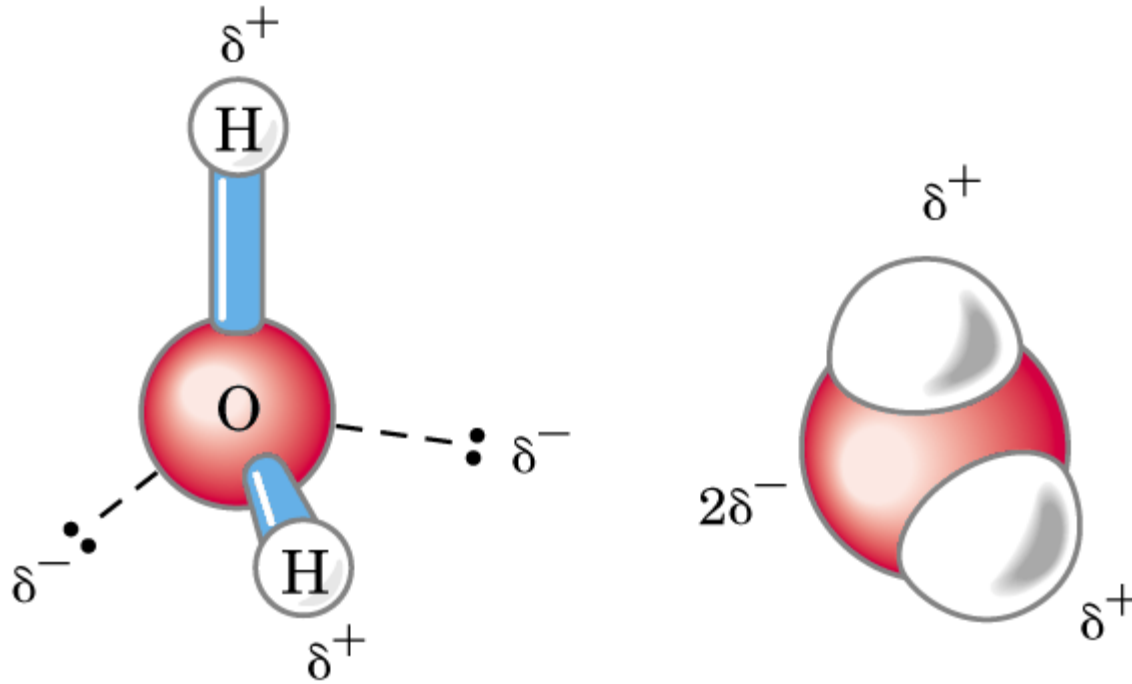
ÁGUA, REAÇÃO ÁCIDO-BASE, PH E SISTEMA TAMPÃO

Prof. Dr. Henning Ulrich

Água

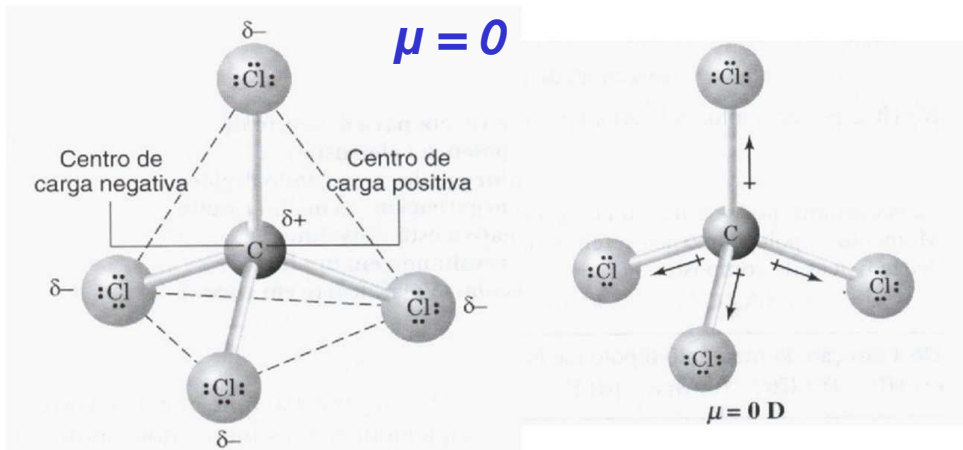
- Substância mais abundante nos sistemas vivos (70% ou mais do peso)
- Importante para as interações com biomoléculas, por causa das forças de atração entre as moléculas de água e as sua tendência de ionização
 - soluções aquosas, pontes de hidrogênio e pH definem as estruturas tridimensionais de macromoléculas.

A natureza bipolar da água (H₂O)



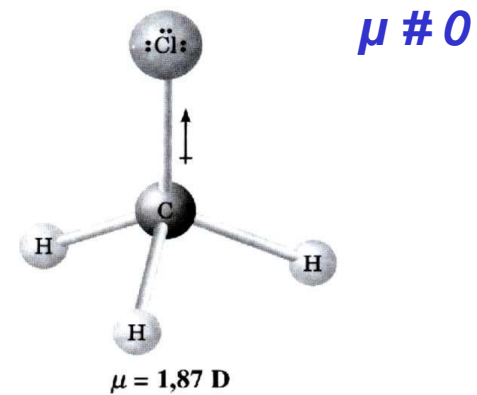
Cargas parciais positivas e negativas deslocadas: Efeito de dipolo

Moléculas Apolares



Não basta as ligações serem polarizadas!!!

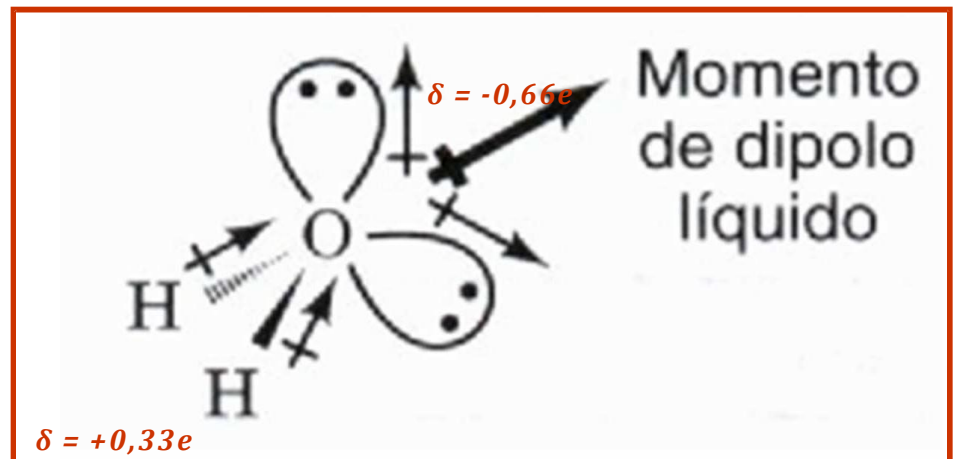
Moléculas Polares



Influência de pares de elétrons não-ligantes

A água possui dois pares de elétrons não compartilhados

= Polaridade



Ligações de Hidrogênio

→ Possuem natureza eletrostática:

tipo especial de uma interação dipolo-dipolo

→ $D - H \cdots A$

$\Delta H = 23 \text{ KJ/mol}$

→ São energeticamente consideráveis: devido número alto de ligações

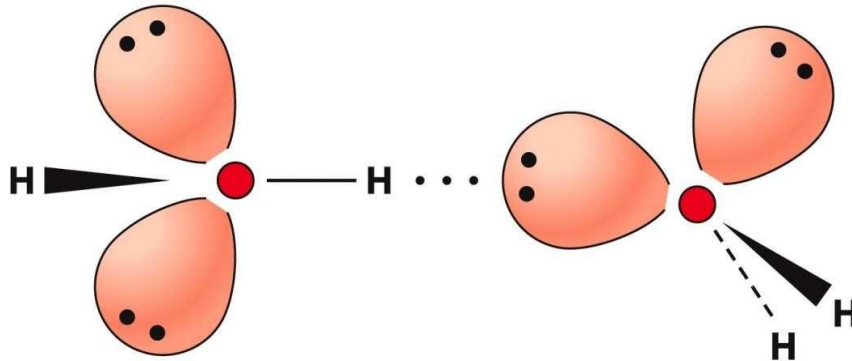
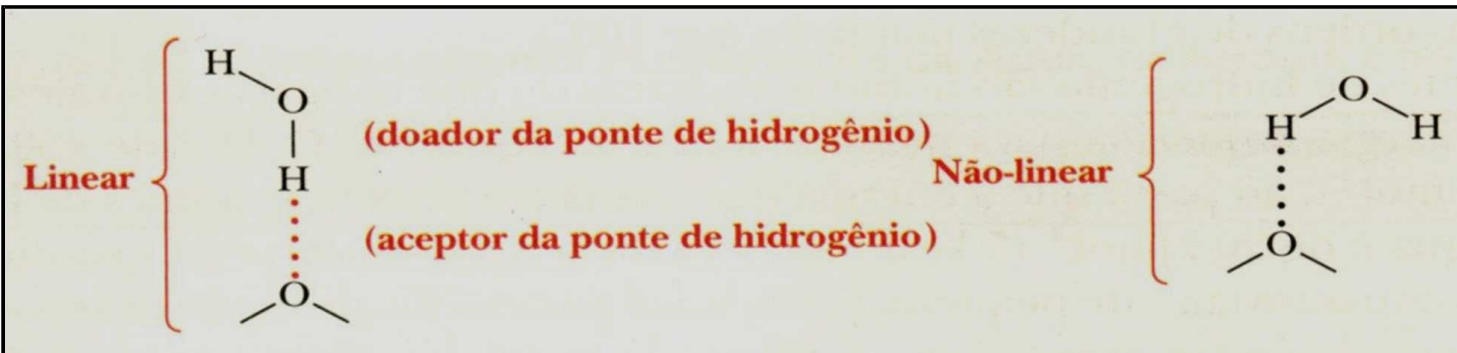
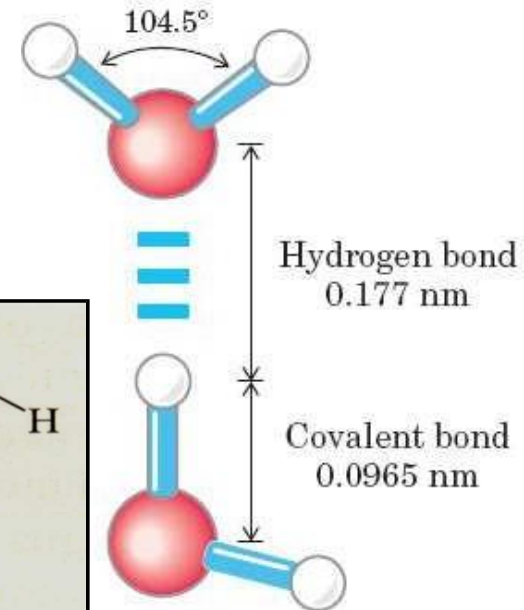
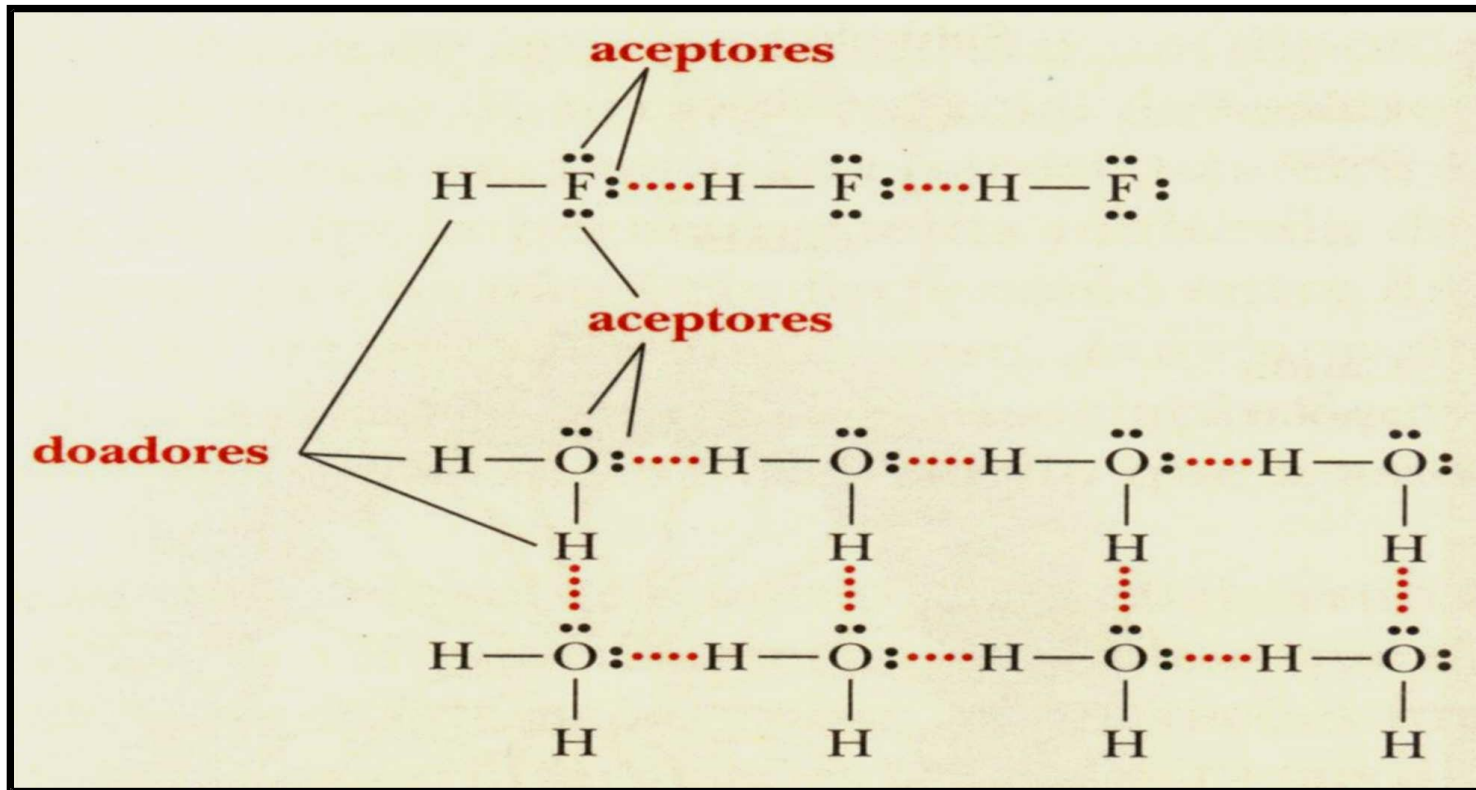


Figure 2-2
© John Wiley & Sons, Inc. All rights reserved.

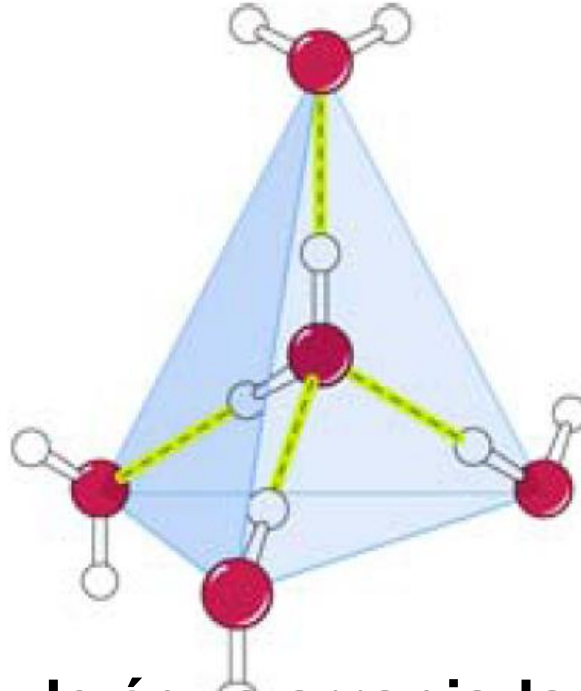


Ligações de Hidrogênio

→ A água é capaz de formar **até 4** ligações de H
2 como doador de prótons e 2 como receptor de prótons



Água poderia ter até 4 pontes de hidrogênio



Gelo: moléculas de água arranjadas geometricamente como cristais. Isso deixa mais espaço vazio entre os átomos do que no estado líquido.

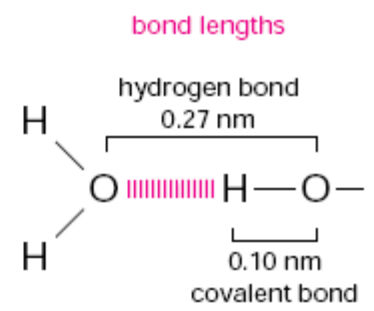
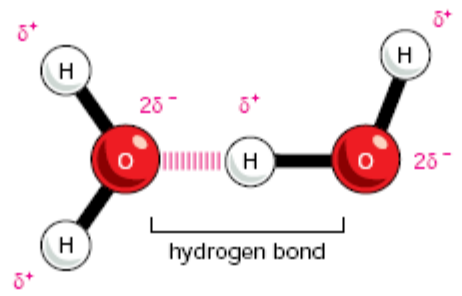
Líquido: Densidade maior em 4°C; os cristais já desfeitos e sem significativa agitação das moléculas (movimento de Brown).

Anomalias de água (mais importantes)

HYDROGEN BONDS

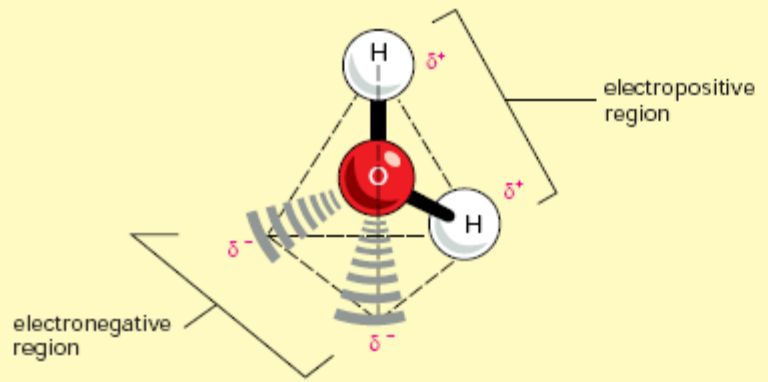
Because they are polarized, two adjacent H₂O molecules can form a linkage known as a **hydrogen bond**. Hydrogen bonds have only about 1/20 the strength of a covalent bond.

Hydrogen bonds are strongest when the three atoms lie in a straight line.



WATER

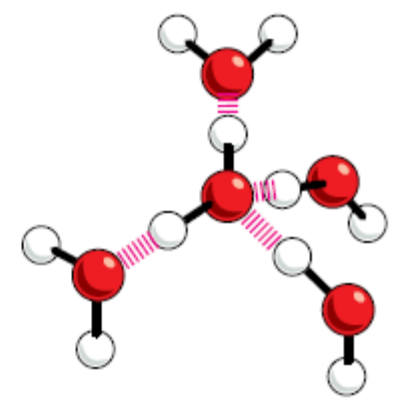
Two atoms, connected by a covalent bond, may exert different attractions for the electrons of the bond. In such cases the bond is **polar**, with one end slightly negatively charged (δ^-) and the other slightly positively charged (δ^+).



Although a water molecule has an overall neutral charge (having the same number of electrons and protons), the electrons are asymmetrically distributed, which makes the molecule polar. The oxygen nucleus draws electrons away from the hydrogen nuclei, leaving these nuclei with a small net positive charge. The excess of electron density on the oxygen atom creates weakly negative regions at the other two corners of an imaginary tetrahedron.

WATER STRUCTURE

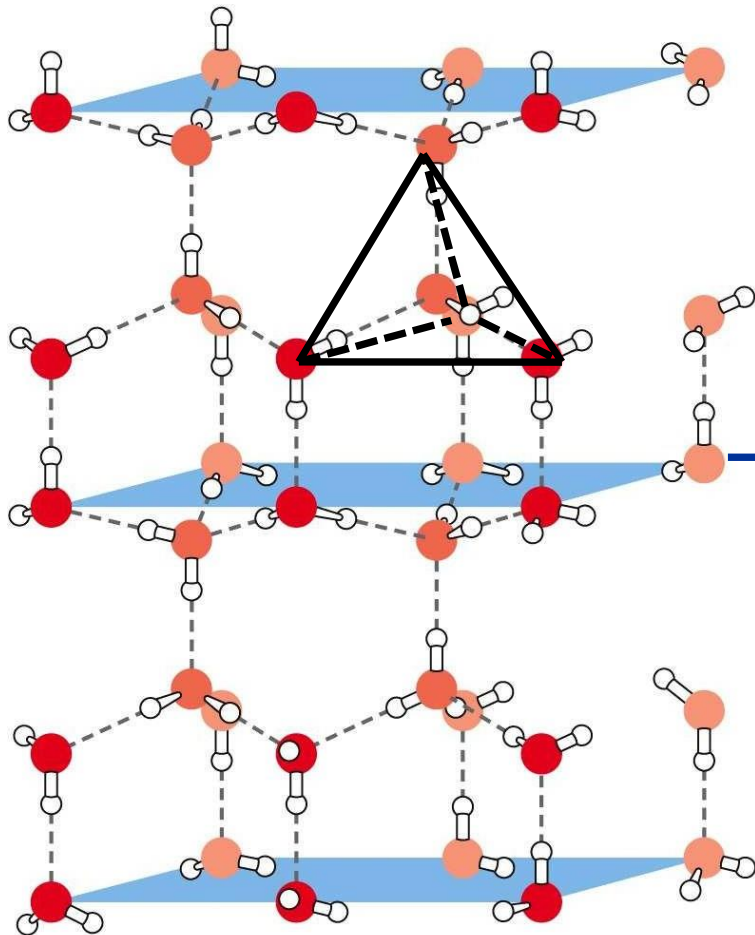
Molecules of water join together transiently in a hydrogen-bonded lattice. Even at 37°C, 15% of the water molecules are joined to four others in a short-lived assembly known as a "flickering cluster."



The cohesive nature of water is responsible for many of its unusual properties, such as high surface tension, specific heat, and heat of vaporization.

A estrutura da água

→ Formação de aglomerados estabilizados por redes de ligações de Hidrogênio

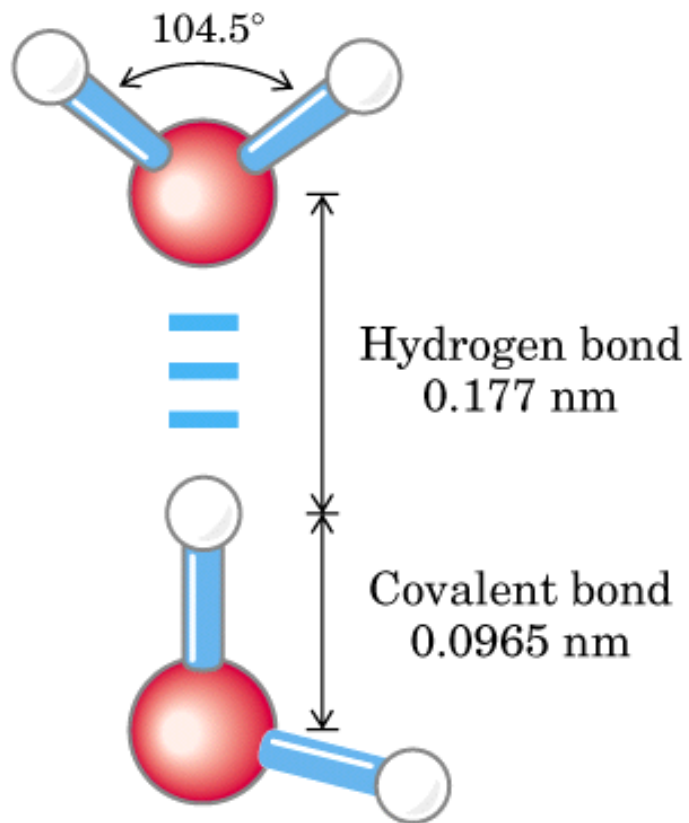


Estrutura do Gelo

→ No gelo, a água forma 4 ligações de H com moléculas vizinhas de modo que ela fica no centro de um tetraedro formando uma estrutura aberta.

- Anéis de 6 moléculas
- Congelamento
- Expansão do volume
- Redução da densidade (m/v)
- Gelo flutua na água

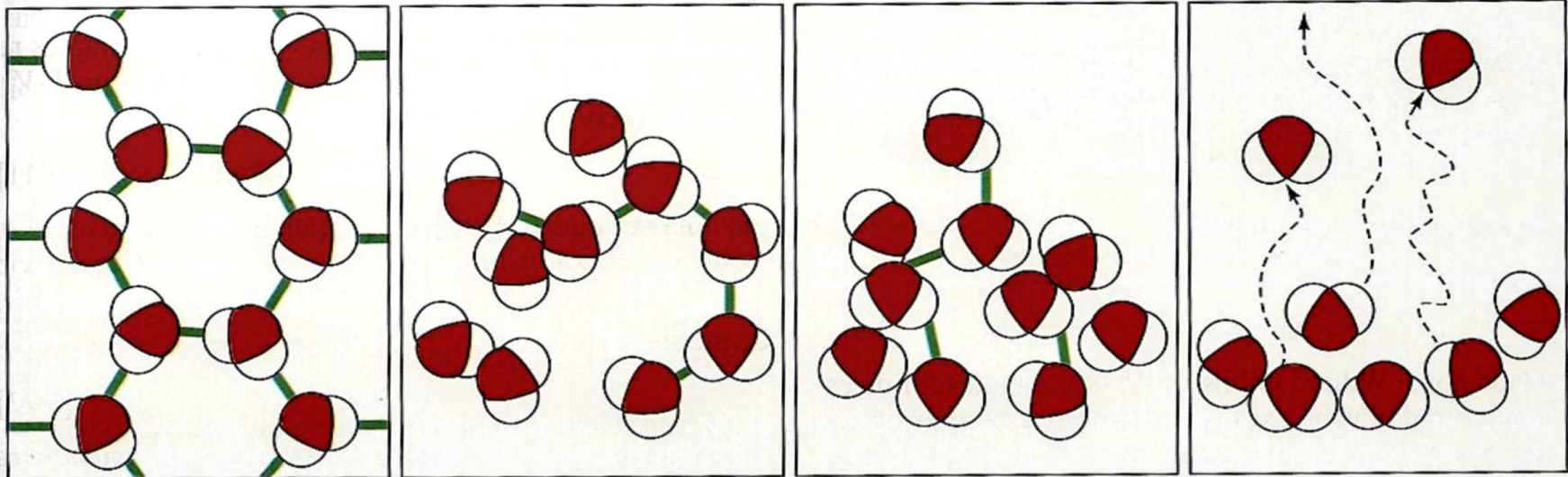
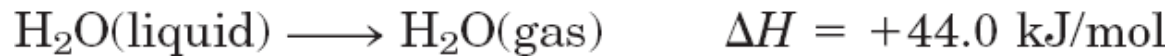
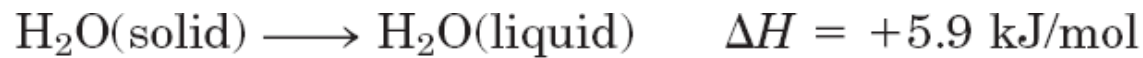
Pontes de hidrogênio conferem à água propriedades não usuais, tais como maiores pontos de fusão e ebulição e maior calor de vaporização



A estrutura da água

→ Efeito da Temperatura na estrutura da água

→ O aumento da temperatura favorece o termo $-T\Delta S$ e compensa a $\Delta H > 0$ devido à quebra das ligações de Hidrogênio



Gelo
(de -273 a 0°C)

Gelo derretendo
(0°C)

Água líquida
(de 0 a 100°C)

Água fervente
(100°C)

table 4-1

Melting Point, Boiling Point, and Heat of Vaporization of Some Common Solvents

	Melting point (°C)	Boiling point (°C)	Heat of vaporization (J/g)*
Water	0	100	2,260
Methanol (CH ₃ OH)	-98	65	1,100
Ethanol (CH ₃ CH ₂ OH)	-117	78	854
Propanol (CH ₃ CH ₂ CH ₂ OH)	-127	97	687
Butanol (CH ₃ (CH ₂) ₂ CH ₂ OH)	-90	117	590
Acetone (CH ₃ COCH ₃)	-95	56	523
Hexane (CH ₃ (CH ₂) ₄ CH ₃)	-98	69	423
Benzene (C ₆ H ₆)	6	80	394
Butane (CH ₃ (CH ₂) ₂ CH ₃)	-135	-0.5	381
Chloroform (CHCl ₃)	-63	61	247

*The heat energy required to convert 1.0 g of a liquid at its boiling point, at atmospheric pressure, into its gaseous state at the same temperature. It is a direct measure of the energy required to overcome attractive forces between molecules in the liquid phase.

Água: Essencial para vida

- Permeia todas as porções de todas as células;
- Importância em seres vivos: transporte de nutrientes e reações metabólicas;
- Todos os aspectos de estrutura celular e suas funções são adaptadas às propriedades físico-químicas da água;
- Animais: Intracelular: 55-60% e Extracelular: 40-45%;
- Vias de Eliminação: Pele, pulmões, rins e intestino;
- Propriedades comuns: cor, odor, sabor, estado físico.

Água como solvente

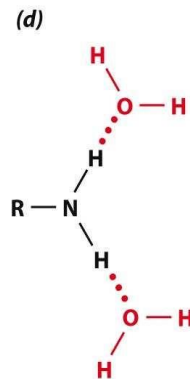
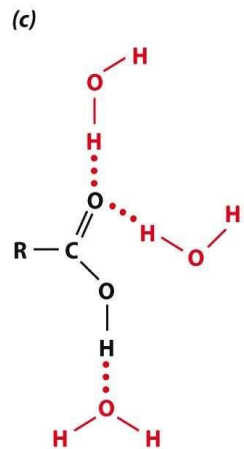
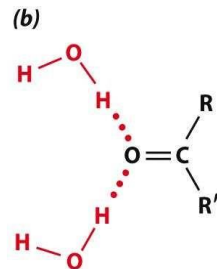
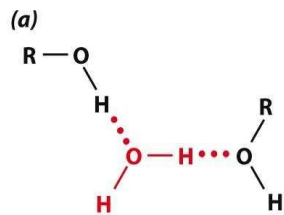
- Água é polar, portanto dissolve compostos polares.
- Compostos apolares são insolúveis em água.

A água como solvente: “Solvente universal”

→ Formação de ligações de H com os solutos diversos

→ Efeito de solvatação ou hidratação:

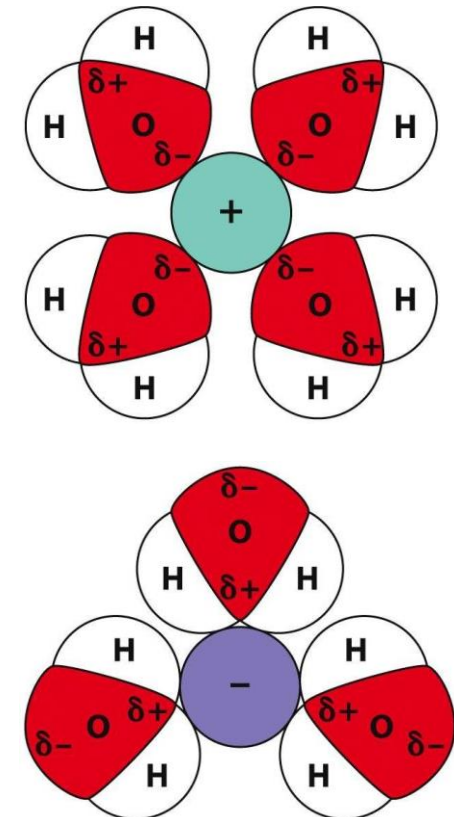
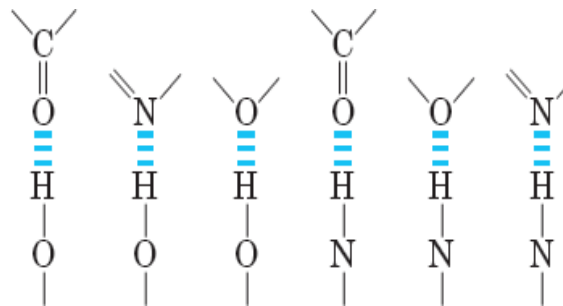
- Formação de interações eletrostáticas com íons através das cargas parciais da água que se orienta em camadas concêntricas



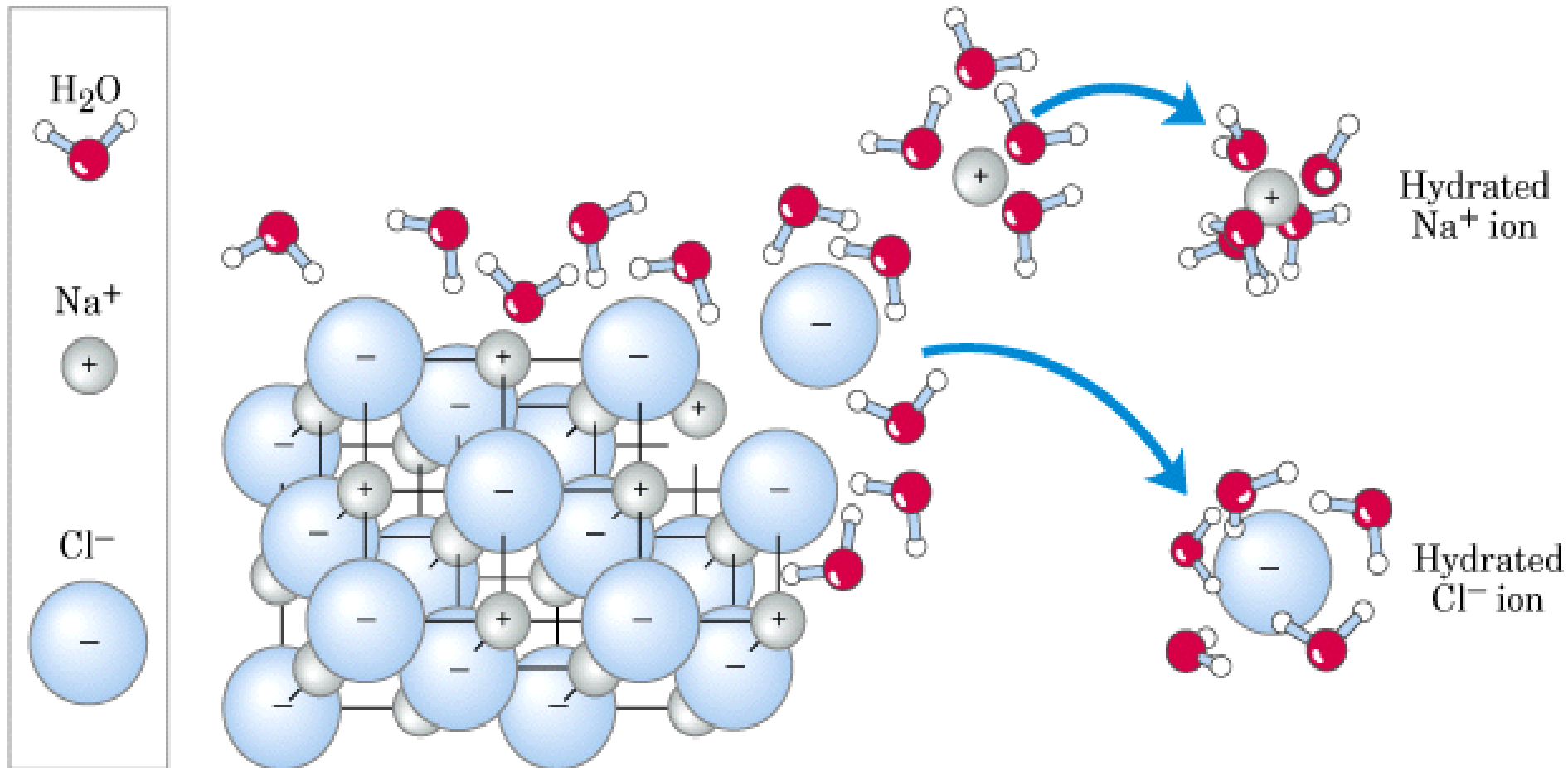
Ligações de H comum em sistemas Biológicos

Hydrogen acceptor

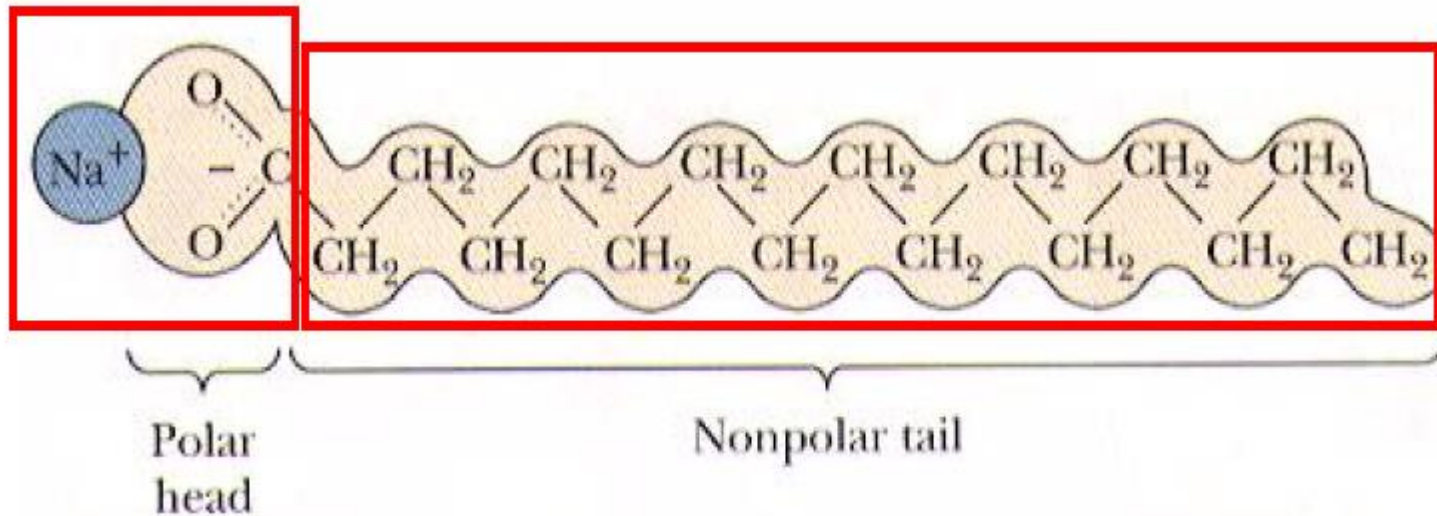
Hydrogen donor



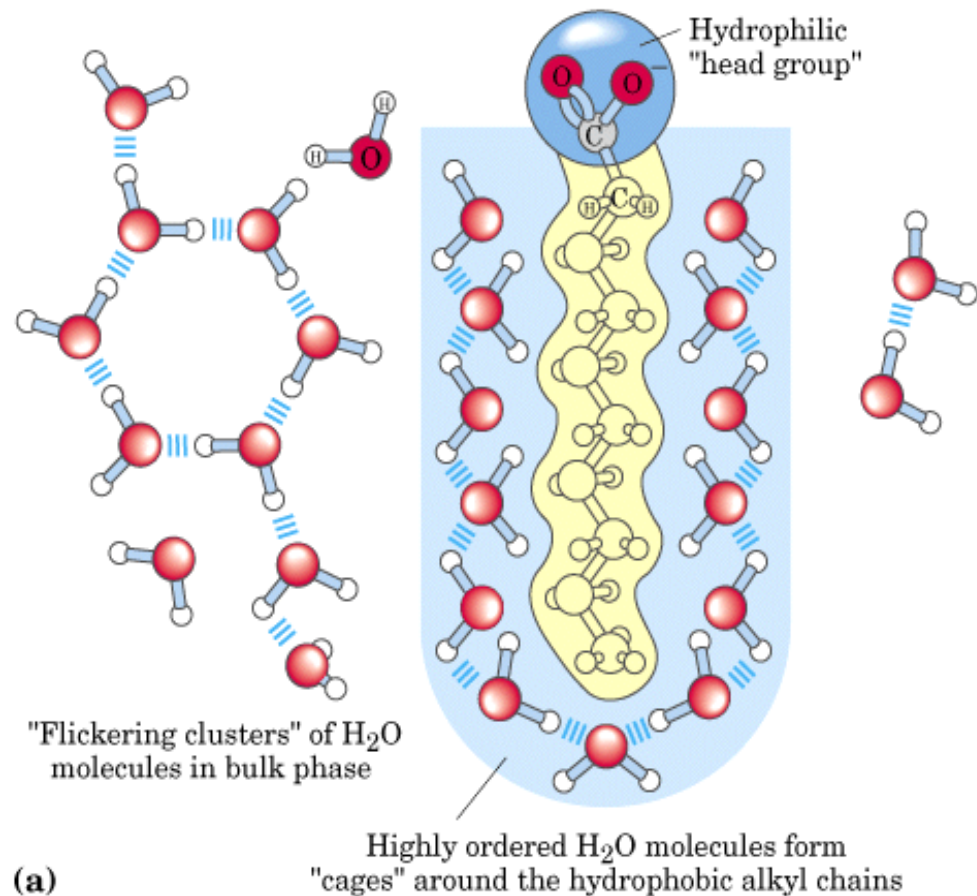
Água dissolve sais cristalinos por hidratação



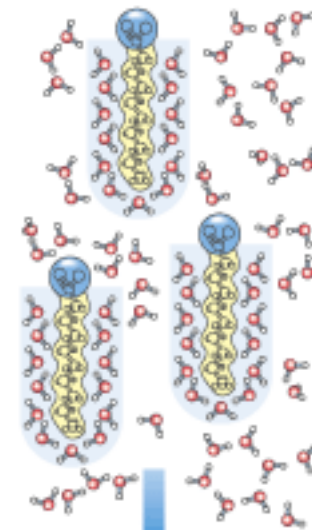
Compostos anfipáticos: parte polar e parte apolar



Reorganização da água em contato com um composto apolar ou anfipático

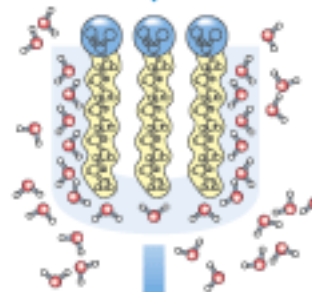


Formação de micelas



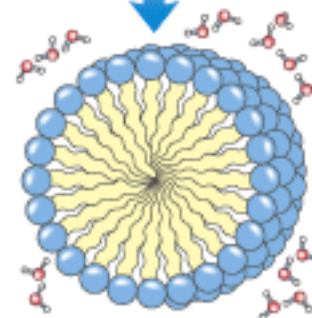
Dispersion of lipids in H₂O

Each lipid molecule forces surrounding H₂O molecules to become highly ordered.



Clusters of lipid molecules

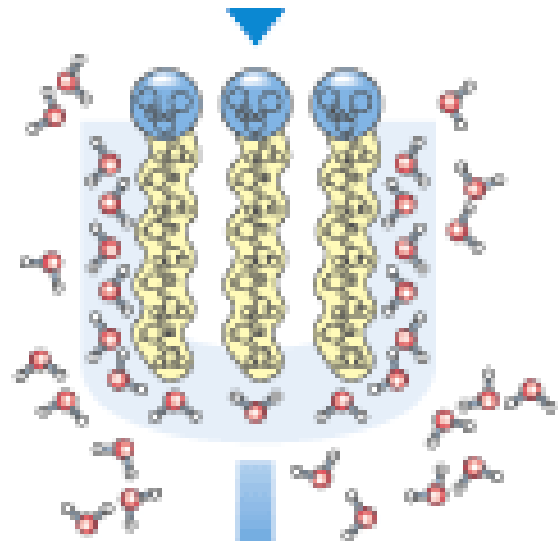
Only lipid portions at the edge of the cluster force the ordering of water. Fewer H₂O molecules are ordered, and entropy is increased.



Micelles

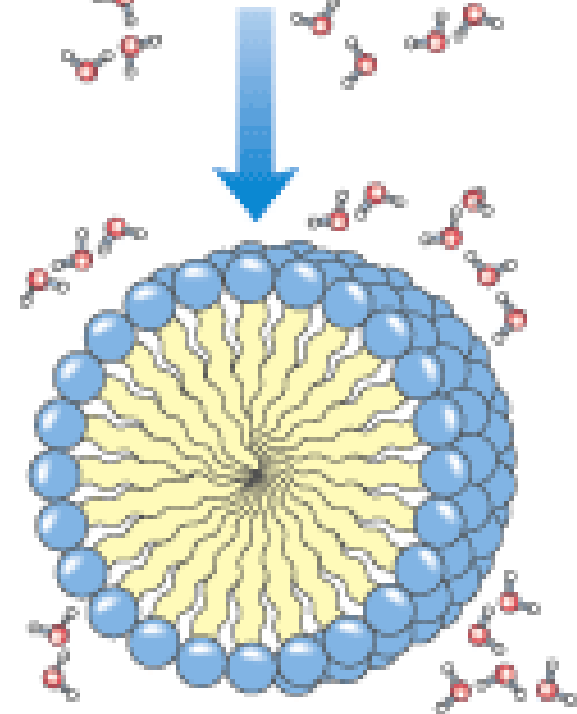
All hydrophobic groups are sequestered from water; ordered shell of H₂O molecules is minimized, and entropy is further increased.

(b)



Clusters of lipid molecules

Only lipid portions at the edge of the cluster force the ordering of water. Fewer H₂O molecules are ordered, and entropy is increased.

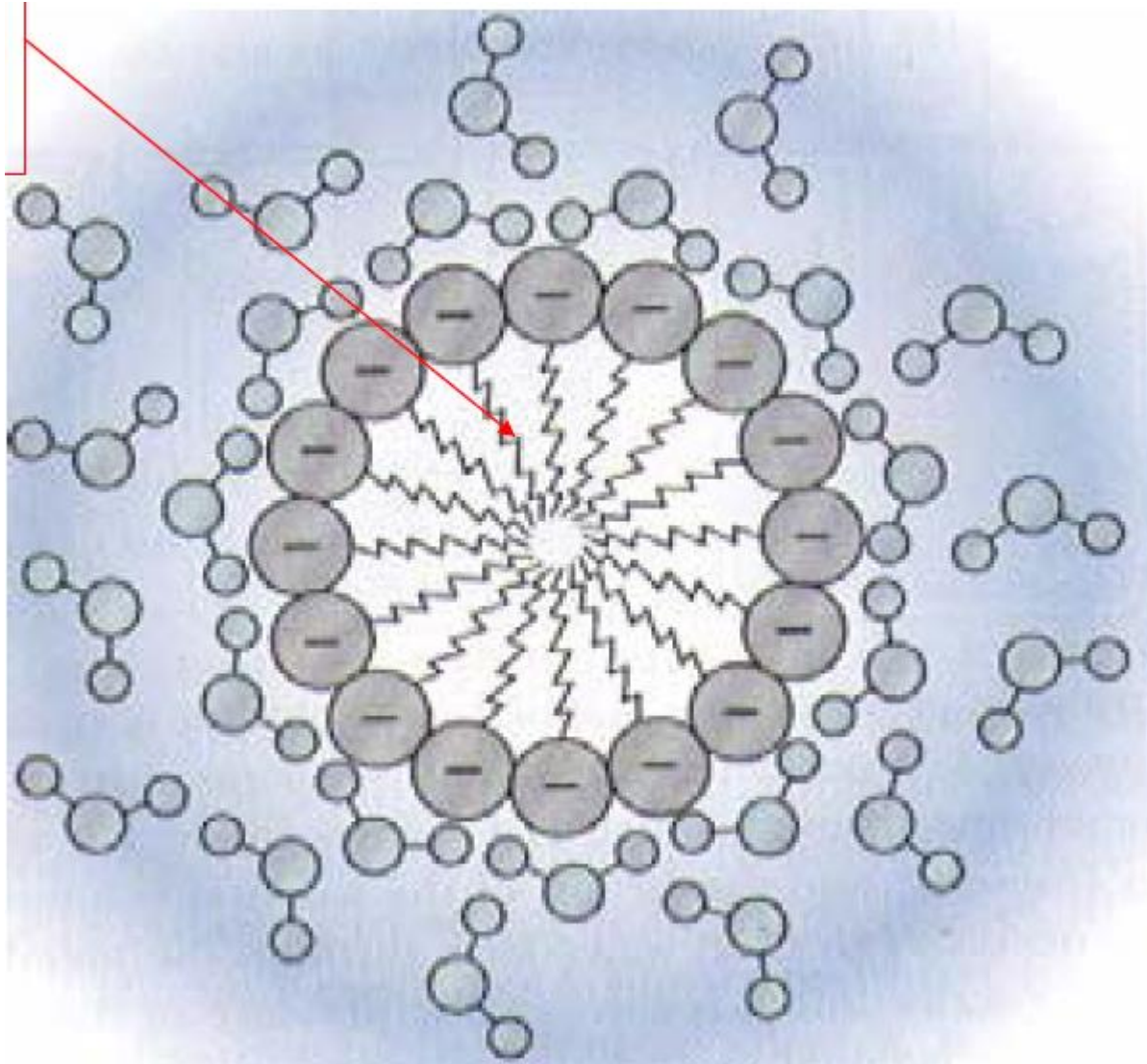


Micelles

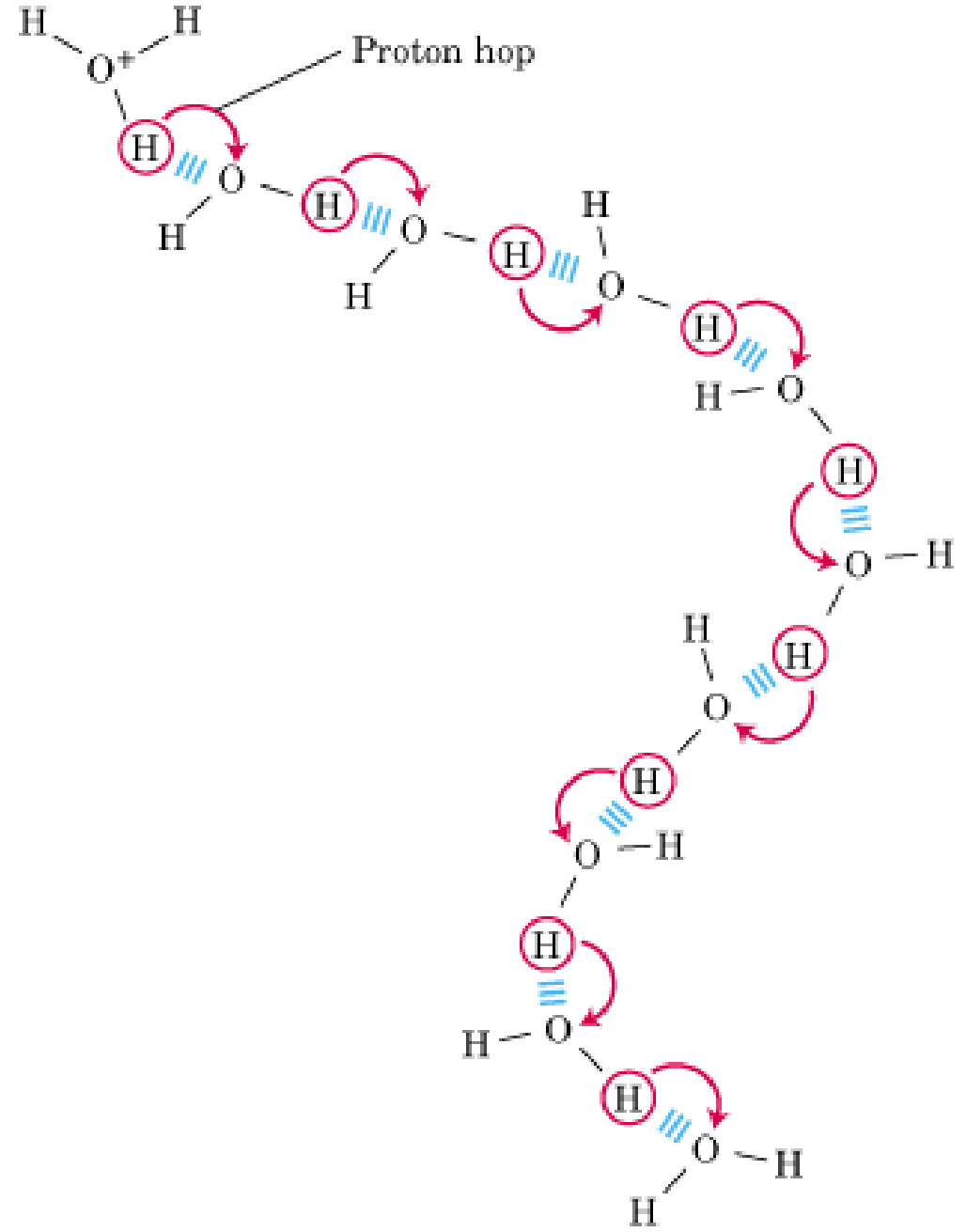
All hydrophobic groups are sequestered from water; ordered shell of H₂O molecules is minimized, and entropy is further increased.

(b)

Interações hidrofóbicas no interior da micela

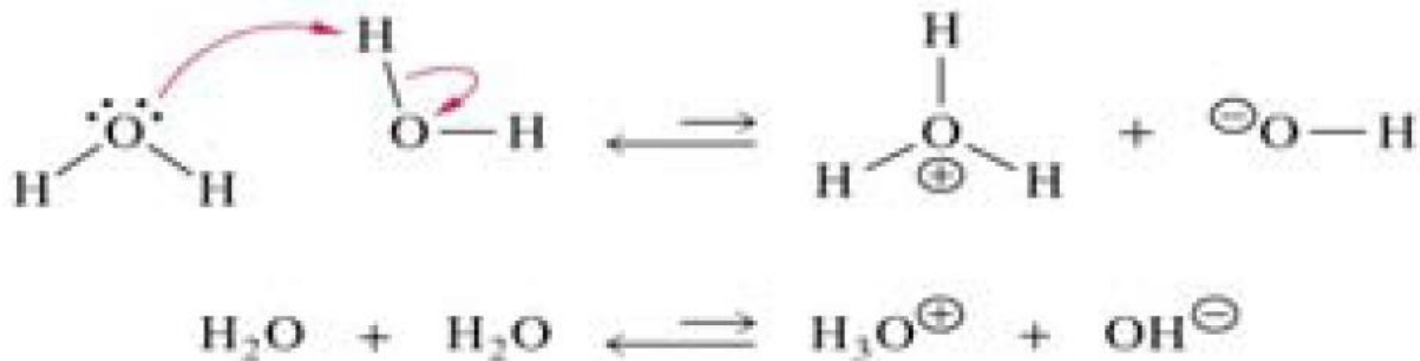


Ionização da água



Ionização da água

- Uma pequena parcela da água ioniza:



- Íons hidrônio (**H₃O⁺**) e hidróxido (**OH⁻**)

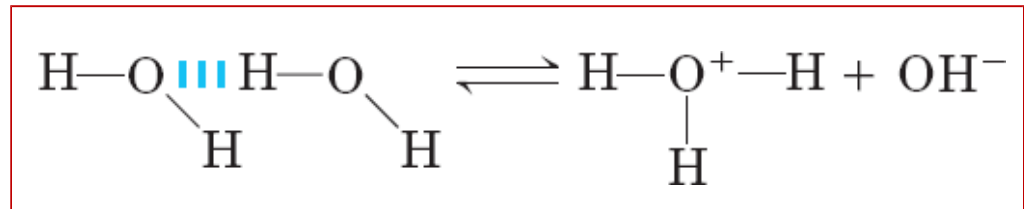
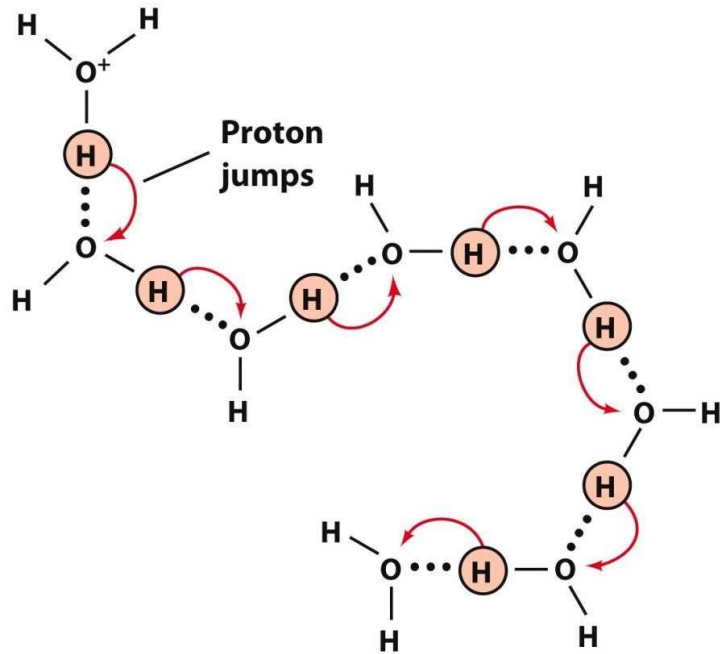
Propriedades químicas da Água

→ A água não é inerte!!!

→ É uma molécula neutra que ioniza-se levemente

→ Funciona como um sistema Ácido-Base fraco

→ Efeito da doação de prótons na água → maior mobilidade e íons



H_3O^+ = Íon hidrônio

OH^- = Íon hidroxila

$$K_{eq} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} = 1,8 \times 10^{-16} \text{ M}$$

$$[\text{H}_2\text{O}] = 55,5 \text{ M}$$

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 1 \times 10^{-14} \text{ M}^2$$

Propriedades químicas da Água

Em concentrações iguais de íons hidrônio e hidroxila → **Neutralidade**

$$K_w = [H_3O^+][OH^-] \therefore [H_3O^+] = (K_w) / [OH^-]$$

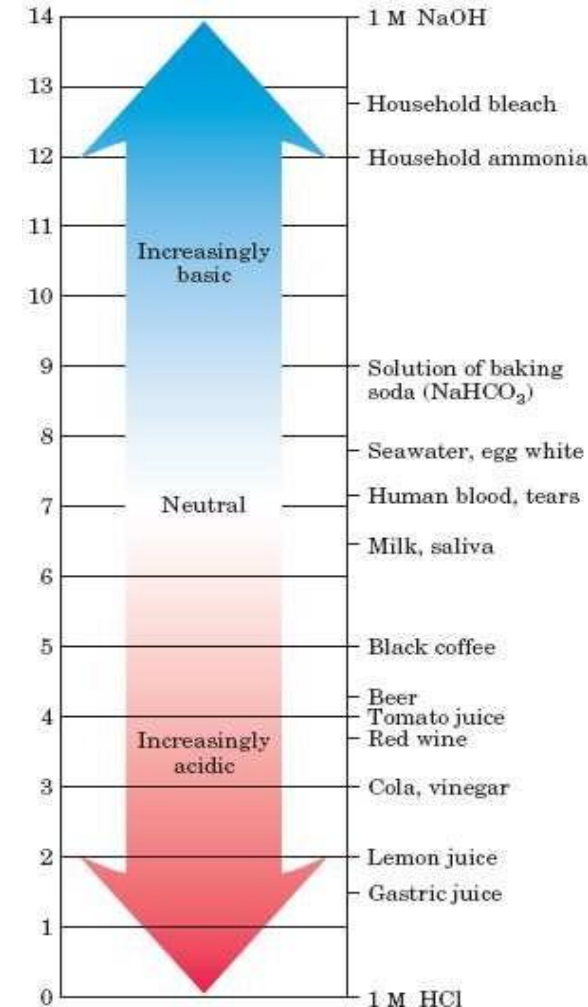
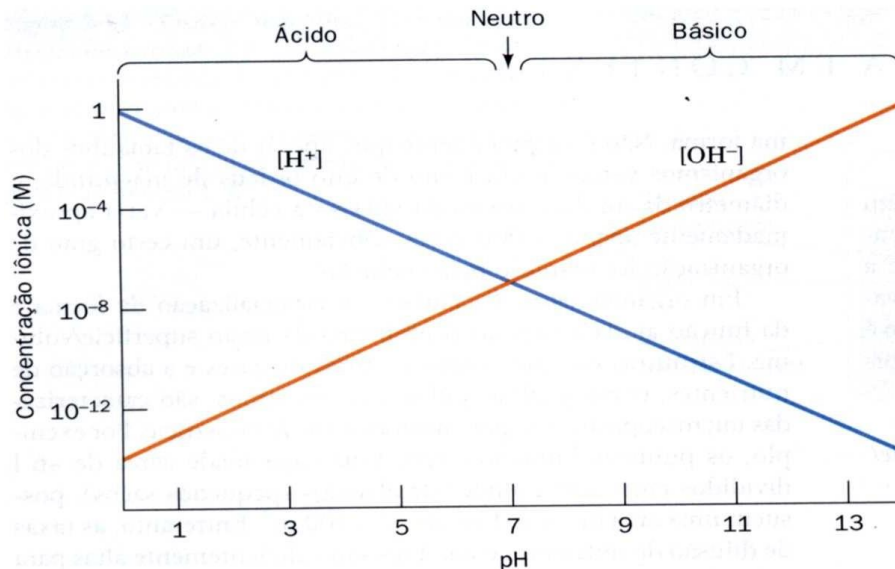
$$\text{Se } [H_3O^+] = [OH^-] \therefore (K_w) / [OH^-] = 1 \times 10^{-7} M$$

Escala de pH

$$pH = -\log[H_3O^+]$$

→ Quanto maior o pH menor a $[H_3O^+]$

→ Quanto menor o pH maior a $[H_3O^+]$



Potencial hidrogeniônico (pH)

Refere-se à concentração molar de cátions
hidrônio (H^+ ou H_3O^+)

A $[\text{H}^+]$ de uma solução é quantificada em unidades de pH

O pH é definido como o logarítmo negativo da $[\text{H}^+]$

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

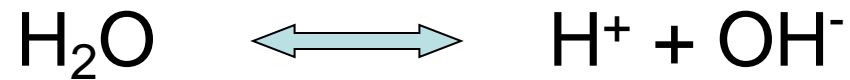
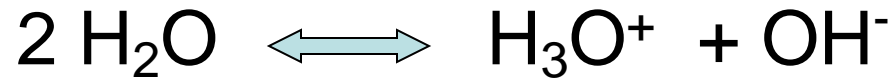
table 4-5

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

pH ?



Quantidades iguais de $\text{H}^+ + \text{OH}^- = 1 \times 10^{-7}$

SORENSEN (1909)

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

pH (H_2O)

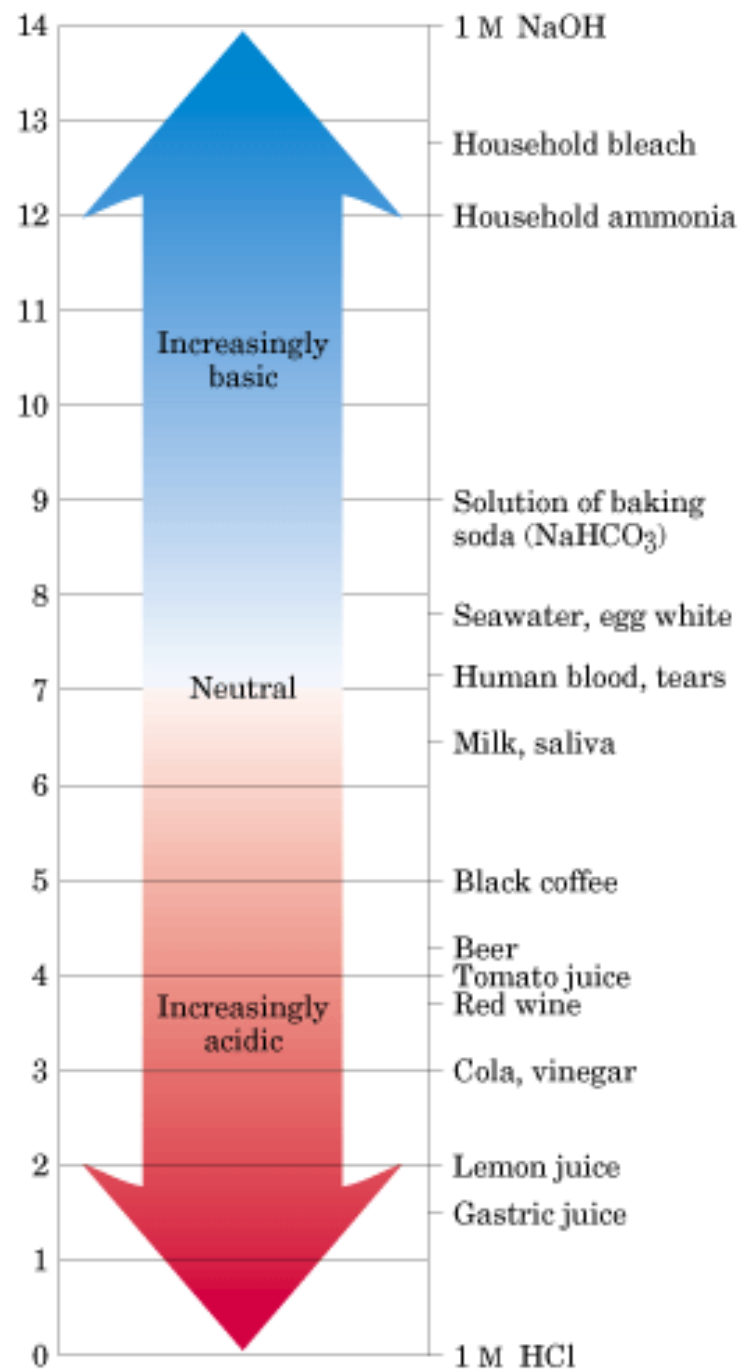
$$[\text{H}^+] = 1 \times 10^{-7}$$

$$\text{pH} = 7,0$$

pH (**sangue**)

$$[\text{H}^+] = 40 \times 10^{-8}$$

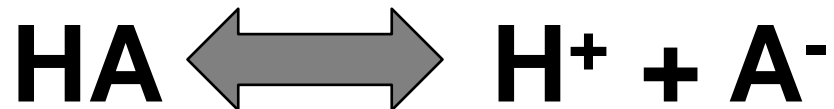
$$\text{pH} = 7,4$$



**Como os organismos
conseguem manter o pH?**

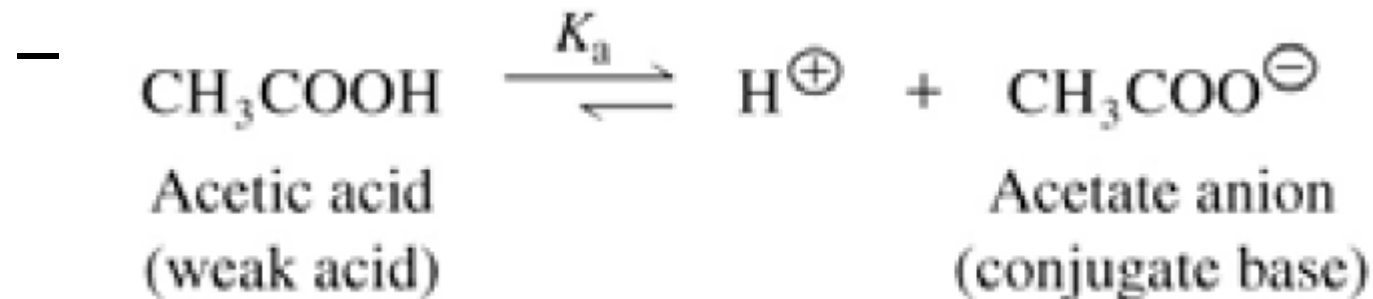
Ácidos e Bases

- Conceito de Bronsted-Lowry
 - Ácidos são doadores de prótons
 - Bases são receptores de prótons

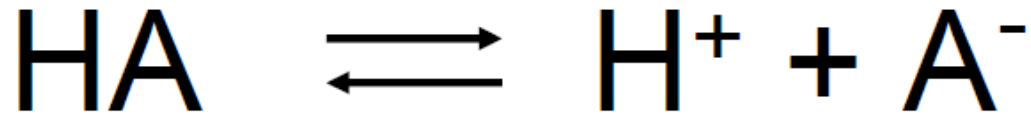


Ácidos fortes e fracos

- **Ácidos fortes** se dissociam completamente em água
 - $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$
- **Ácidos fracos** não dissociam completamente



Constante de dissociação dos ácidos (Ka)



Ácido

Base conjugada

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

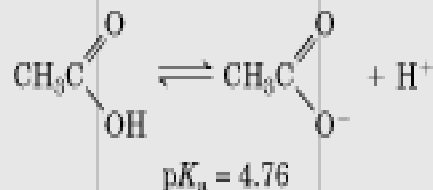
$$pK_a = -\log K_a = \log \frac{1}{K_a}$$

Quanto menor o K_a ou maior o pK_a , mais fraco é o ácido

Monoprotic acids

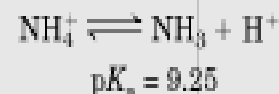
Acetic acid

($K_a = 1.74 \times 10^{-5} M$)



Ammonium

($K_a = 5.62 \times 10^{-10} M$)



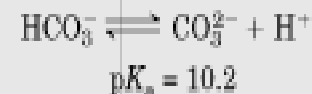
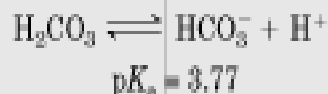
Diprotic acids

Carbonic acid

($K_a = 1.70 \times 10^{-4} M$);

Bicarbonate

($K_a = 6.31 \times 10^{-11} M$)

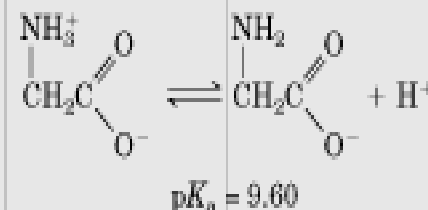
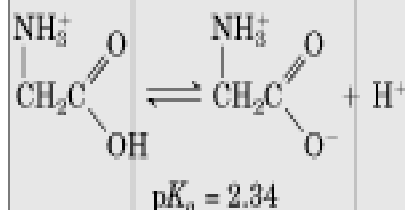


Glycine, carboxyl

($K_a = 4.57 \times 10^{-3} M$);

Glycine, amino

($K_a = 2.51 \times 10^{-10} M$)



Triprotic acids

Phosphoric acid

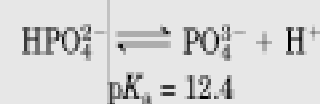
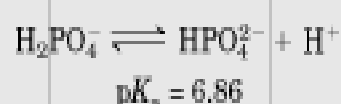
($K_a = 7.25 \times 10^{-3} M$);

Dihydrogen phosphate

($K_a = 1.38 \times 10^{-7} M$);

Monohydrogen phosphate

($K_a = 3.98 \times 10^{-13} M$)

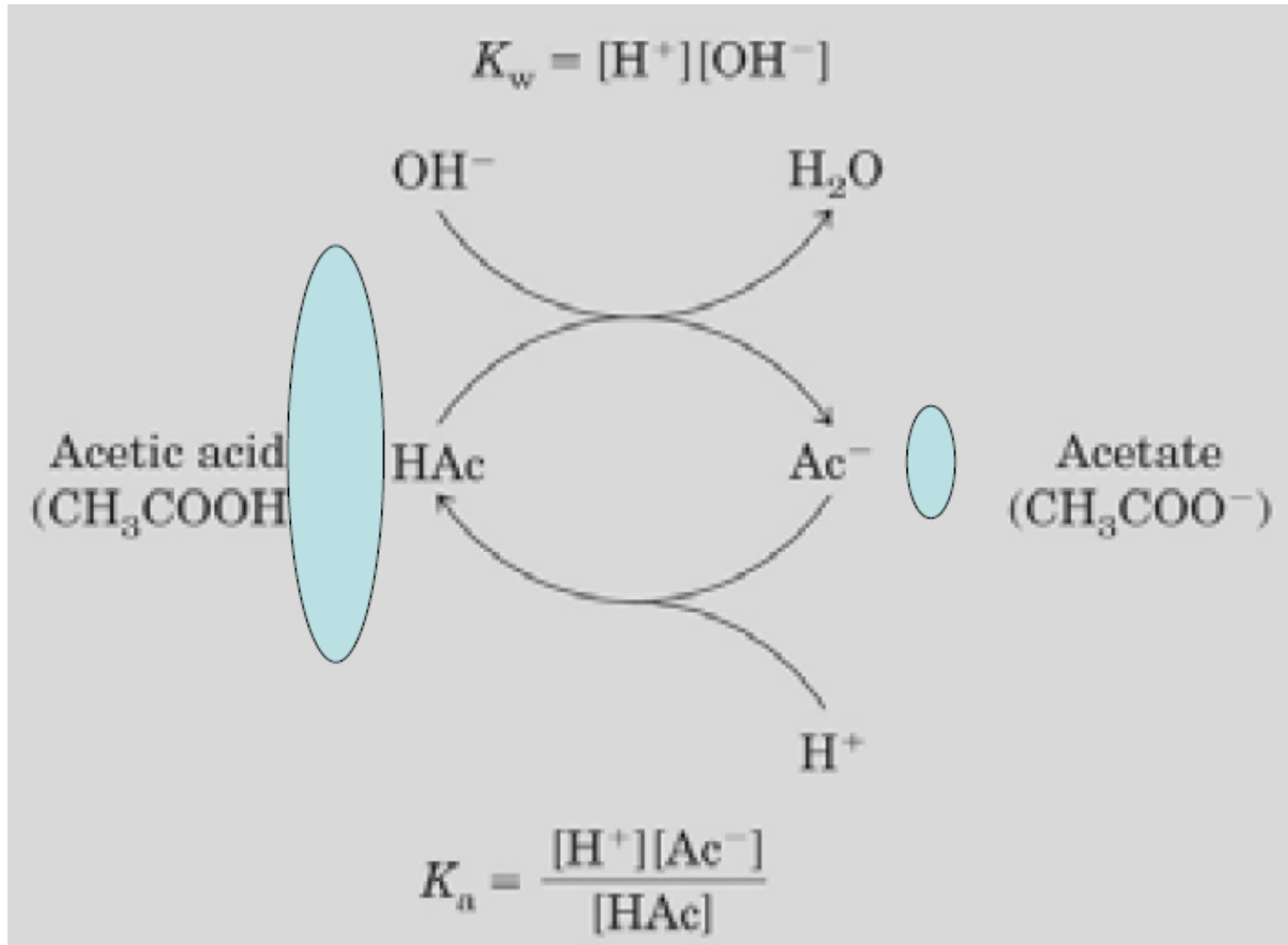


1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13

pH

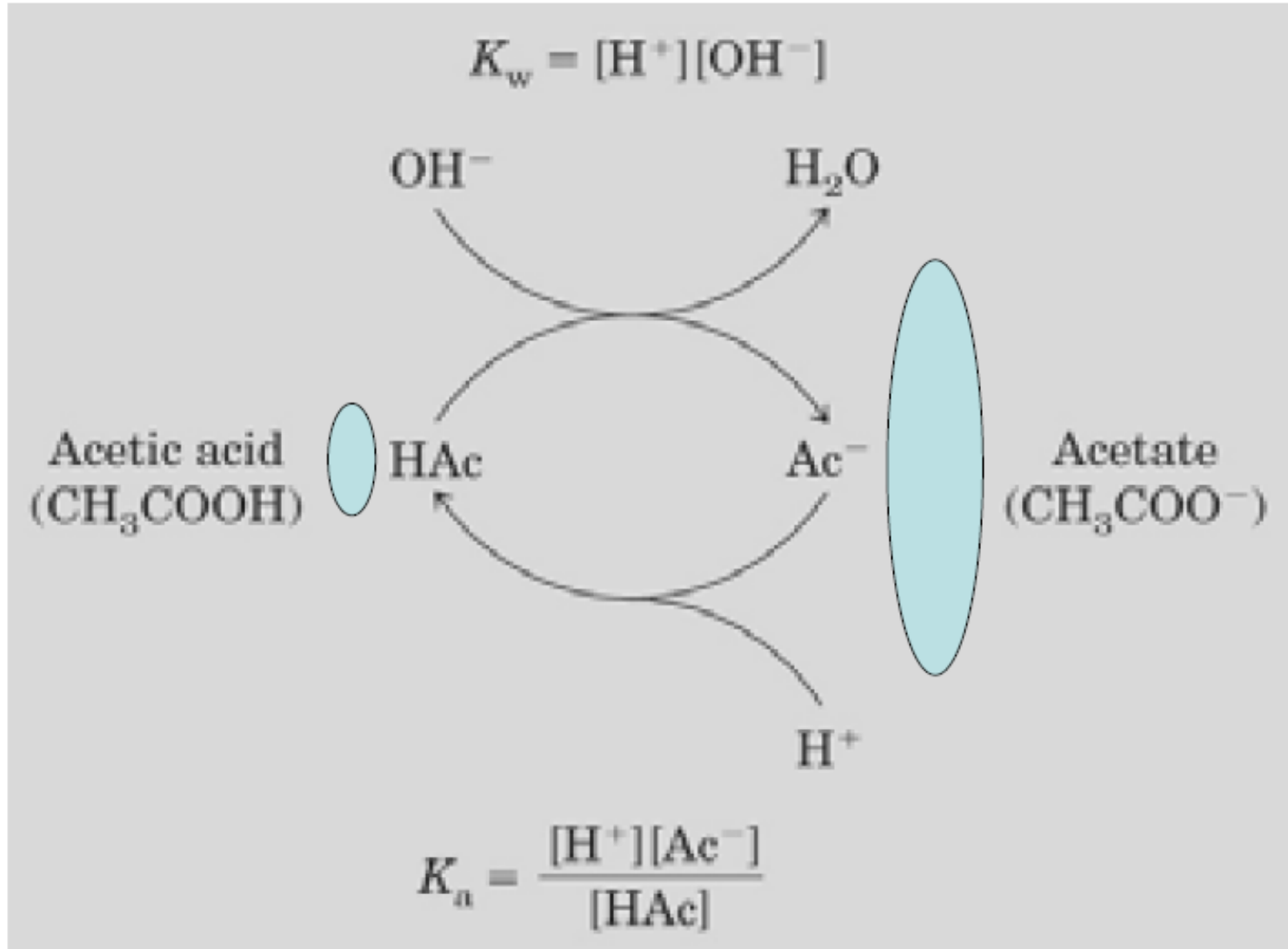
Titulação:

no início, o ácido acético está pouco ionizado

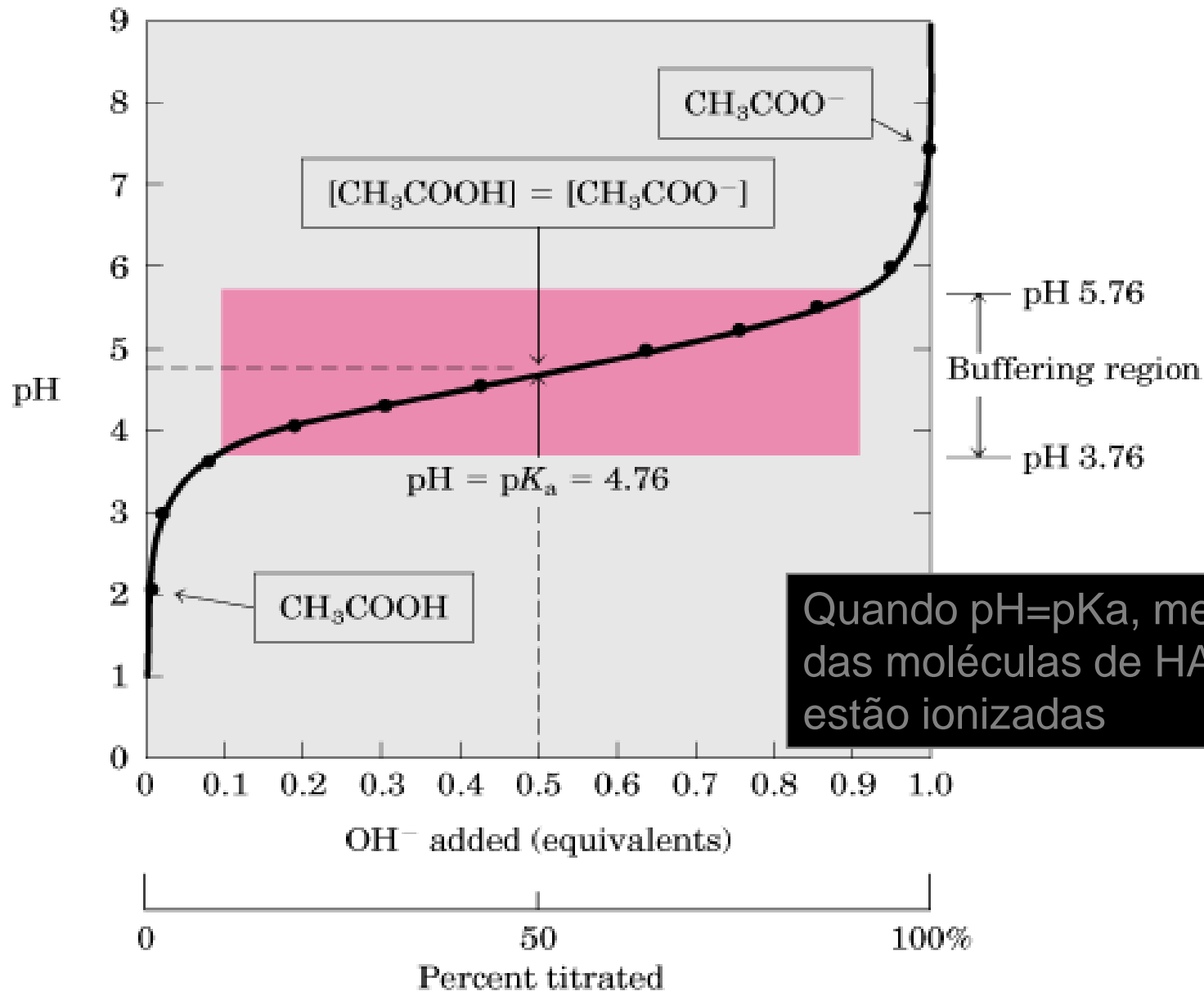


Titulação:

à medida que se adiciona base (OH⁻), a ionização aumenta...



Curva de titulação do ácido acético



Química ácido-base

→ É possível prever o pH de uma solução a partir das concentrações relativas de Ácidos e Bases

→ Equação de *Henderson-Hasselbalch*

$$pH = pK_A + \log \frac{[A^-]}{[HA]}$$

Se a $[A^-]/[HA] = 1$
 $\log 1 = 0$

$$pH = pK_A$$

A força de um ácido pode ser avaliada a partir de sua constante de dissociação e pKa

Ácido Forte → $K_A \gg 1$ e $pK_A < 1$

Ácido Fraco → $K_A < 1$ e $pK_A > 1$

Se o Ácido é forte → o Ácido conjugado é fraco

Se a Base é forte → a Base conjugada é fraca

Química ácido-base

A força relativa de ácidos fracos

Tabela 2-5 Constantes de Dissociação e Valores de pK a 25°C para Alguns Ácidos

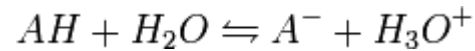
Ácido	K	pK
Ácido oxálico	$5,37 \times 10^{-2}$	1,27 (pK ₁)
H ₃ PO ₄	$7,08 \times 10^{-3}$	2,15 (pK ₁)
Ácido fórmico	$1,78 \times 10^{-4}$	3,75
Ácido succínico	$6,17 \times 10^{-5}$	4,21 (pK ₁)
Oxalato ⁻	$5,37 \times 10^{-5}$	4,27 (pK ₂)
Ácido acético	$1,74 \times 10^{-5}$	4,76
Succinato	$2,29 \times 10^{-6}$	5,64 (pK ₂)
Ácido 2-(N-morfolino)etanossulfônico (MES)	$8,13 \times 10^{-7}$	6,09
H ₂ CO ₃	$4,47 \times 10^{-7}$	6,35 (pK ₁) ^a
Piperazina-N,N'-bis(ácido 2-etanosulfônico) (PIPES)	$1,74 \times 10^{-7}$	6,76
H ₂ PO ₄ ⁻	$1,51 \times 10^{-7}$	6,82 (pK ₂)
Ácido 3-(N-morfolino)propanossulfônico (MOPS)	$7,08 \times 10^{-8}$	7,15
Ácido N-2-hidroxiethylpiperazina-N'-2-etanosulfônico (HEPES)	$3,39 \times 10^{-8}$	7,47
Tris(hidroximetil)aminometano (Tris)	$8,32 \times 10^{-9}$	8,08
NH ₄ ⁺	$5,62 \times 10^{-10}$	9,25
Glicina	$1,66 \times 10^{-10}$	9,78
HCO ₃ ⁻	$4,68 \times 10^{-11}$	10,33 (pK ₂)
Piperidina	$7,58 \times 10^{-12}$	11,12
HPO ₄ ²⁻	$4,17 \times 10^{-13}$	12,38 (pK ₃)

Solução tampão

- Mistura de um ácido e sua base conjugada, que mantém o pH quando da adição de pequenas quantidades de ácido ou base.

Equação de Henderson-Hasselbalch

Supondo uma dissociação de parcial de um ácido, o equilíbrio é:



e constante de dissociação associada será:

$$K_a = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[AH]}$$

Despejando $[H_3O^+]$ da constante de dissociação:

$$[H_3O^+] = \frac{K_a[AH]}{[A^-]}$$

Tomando logaritmos em ambos os lados e aplicando a propriedade dos logaritmos para um produto se chega a:

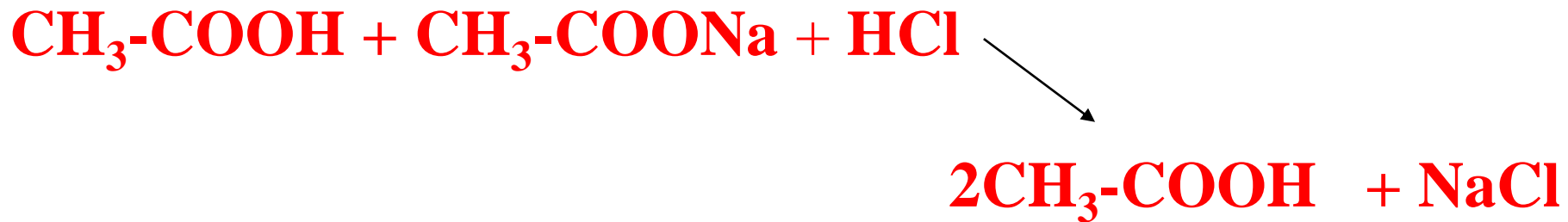
$$-\log_{10}([H_3O^+]) = -\log_{10}(K_a) - \log_{10}\left(\frac{[AH]}{[A^-]}\right)$$

E invertendo os quocientes:

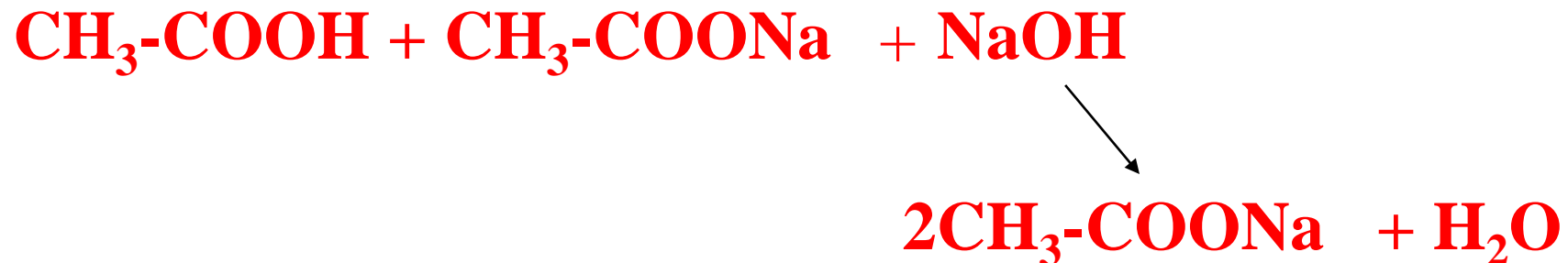
$$pH = pK_a + \log_{10}\left(\frac{[A^-]}{[AH]}\right)$$

Mecanismos de Ação dos Tampões

1. Adição de ácido



2. Adição de base



Exemplos de Tampões



CAPACIDADE DE TAMPÃO E pH

- ✓ Características de um tampão:

CAPACIDADE

pH

Poder Tamponante

$$\text{pH} = \text{pK}_a - \log \left(\frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}\right)$$

pH do tampão → Concentrações do sal e do ácido

Relação Sal/Ácido = 0,1 $\text{pH} = \text{pK}_a + \log 0,1$

$$\text{pH} = \text{pK}_a - 1$$

Relação Sal/Ácido = 10/1 $\text{pH} = \text{pK}_a + \log 10$

$$\text{pH} = \text{pK}_a + 1$$

Poder tamponante de um sistema tampão pode ser definido pela quantidade de ácido forte que é necessário adicionar para fazer variar o pH de uma unidade

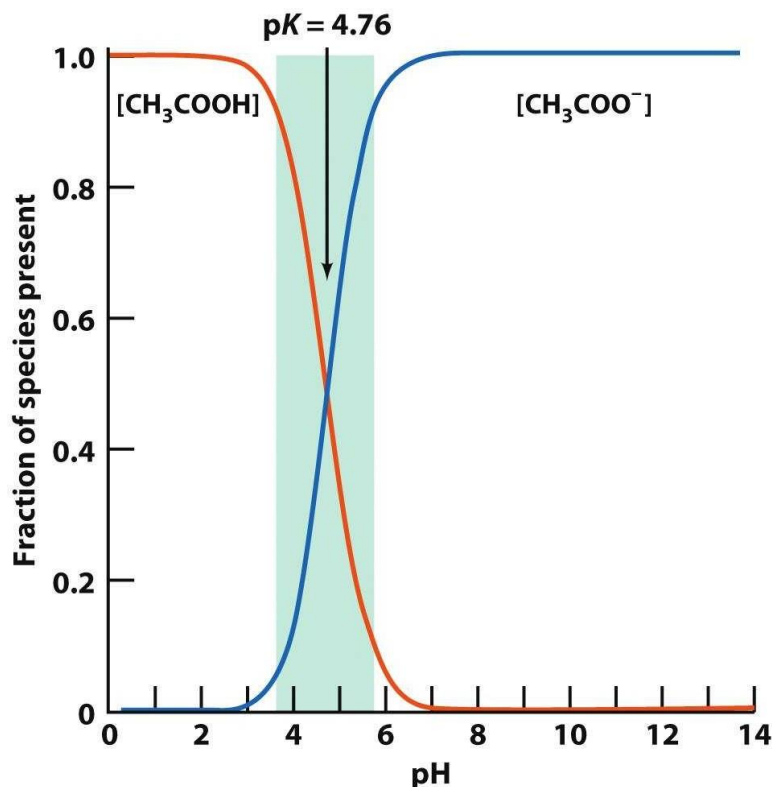
Tampões

Capacidade de uma substância em manter relativamente constante o pH de uma solução em uma condição de acréscimo de um ácido ou de uma base qualquer.

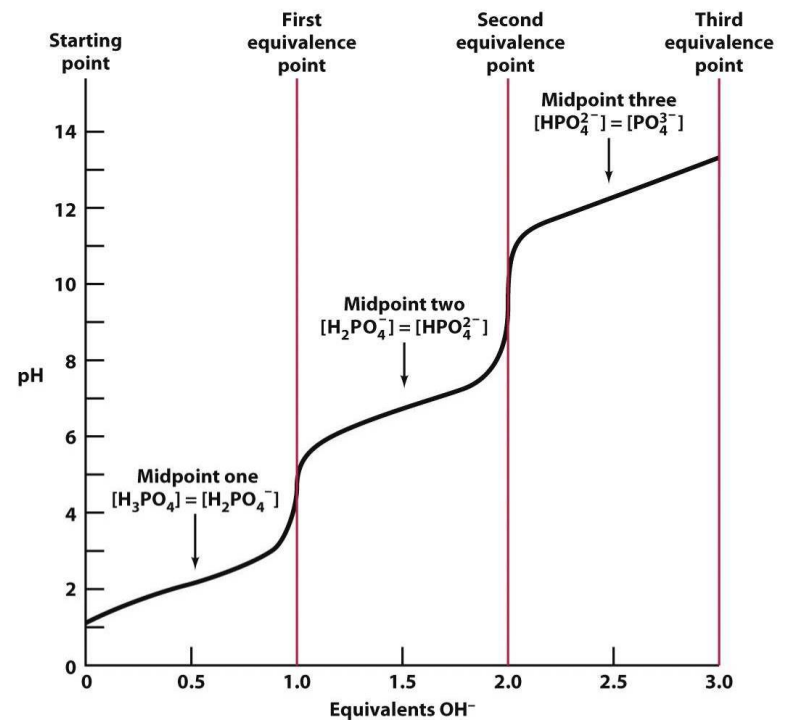
→ Faixa ótima de tamponamento máxima no $\text{pH} = \text{pK}_A$

$$-1 < \text{pK}_A < +1$$

$$\text{ou } [\text{A}^-]/[\text{HA}] = 10$$



→ Ácido fosfórico: triprótico - 3 zonas de tamponamento



Sistemas Primários Reguladores do pH no Organismo

- ❖ Os sistemas químicos de tampões ácido - base dos líquidos corporais;
- ❖ O centro respiratório, que regula a remoção de CO₂ do líquido extracelular;
- ❖ Os rins, que agem reabsorvendo o bicarbonato filtrado ou eliminando o H⁺ pelo sistema tampão fosfato ou na forma de NH₄⁺.

Os Sistemas Tampões do Organismo

Os principais sistemas tampões presentes no organismo, que permitem a manutenção da homeostasia, são:

sistema bicarbonato

sistema fosfato

proteínas

sistema da amônia

SANGUE COMO UMA SOLUÇÃO-TAMPÃO

- ✓ Sistema tampão usado para controlar o pH no sangue.



SISTEMA TAMPÃO ÁCIDO CARBÔNICO-BICARBONATO



- ✓ $\text{H}_2\text{CO}_3 / \text{HCO}_3^-$: são um par ácido base conjugado.

SANGUE COMO UMA SOLUÇÃO-TAMPÃO

- ✓ Equilíbrios importantes no sistema tampão ácido carbônico-bicarbonato:



CO₂: um gás que fornece um mecanismo para o corpo se ajustar aos equilíbrios.

- ✓ A remoção de CO₂ por exalação desloca o equilíbrio para a direita, consumindo íons H⁺.

SANGUE COMO UMA SOLUÇÃO-TAMPÃO

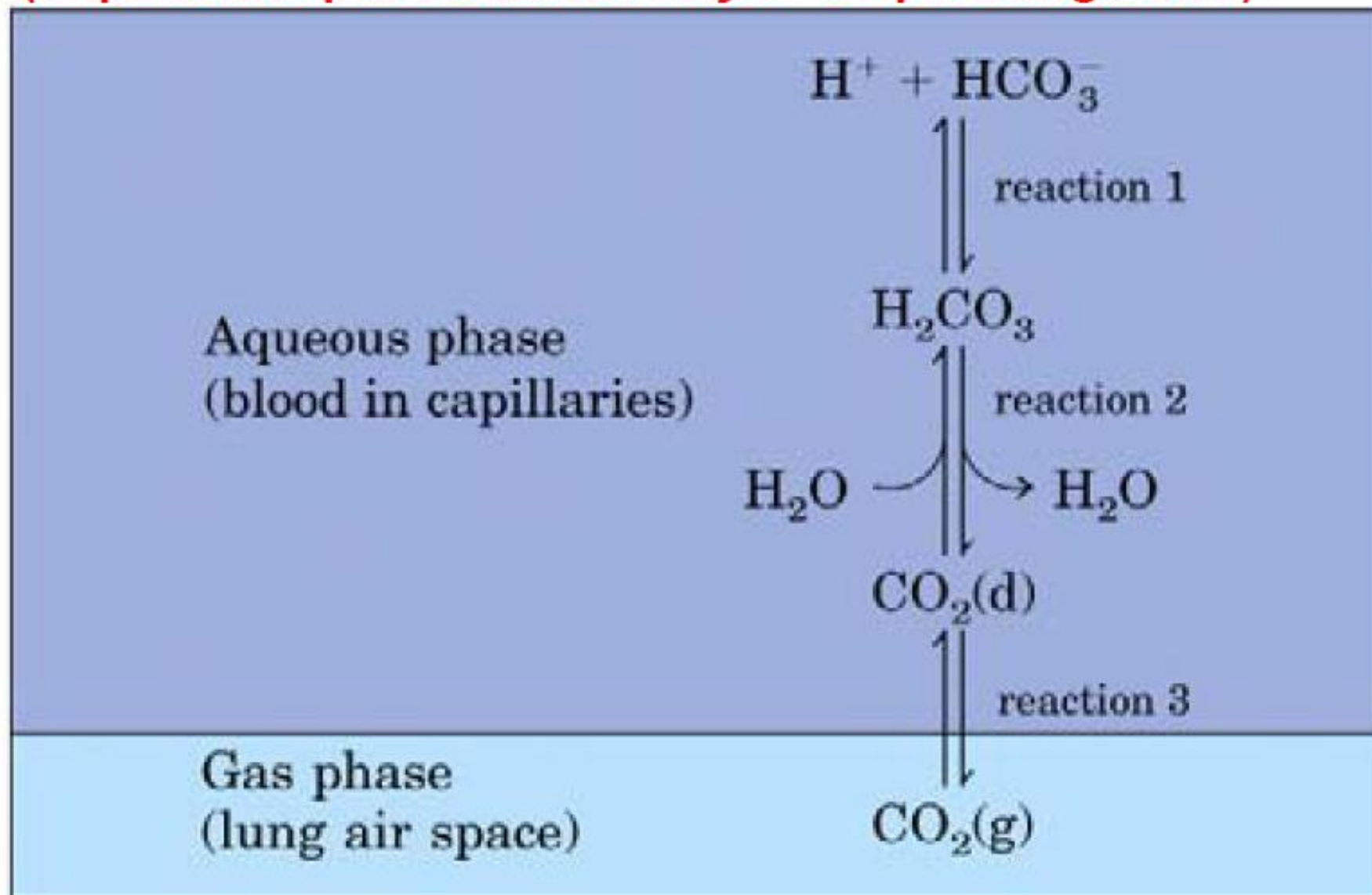
- ✓ Para que o tampão tenha pH de 7,4, a razão [base] / [ácido] deve ser igual a um valor de 20.
- ✓ No plasma sangüíneo normal as concentrações de HCO_3^- e H_2CO_3 são aproximadamente de 0,024 mol / L e 0,0012 mol /L, respectivamente.
- ✓ O tampão tem alta capacidade para neutralizar ácido adicional, mas apenas uma baixa capacidade para neutralizar base adicional.

SANGUE COMO UMA SOLUÇÃO-TAMPÃO

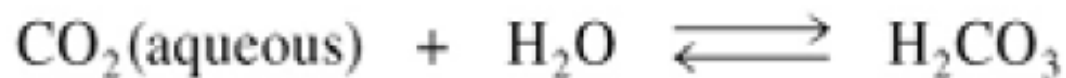
✓ Os principais órgãos que regulam o pH do sistema tampão ácido carbônico-bicarbonato são pulmões e rins. Alguns dos receptores no cérebro são sensíveis às concentrações de H^+ e CO_2 nos fluidos corpóreos. Quando a concentração de CO_2 aumenta, os equilíbrios deslocam-se para a esquerda, o que leva à formação de mais H^+ . Os receptores disparam um reflexo para respirar mais rápido e mais profundamente, aumentando a velocidade de eliminação de CO_2 dos pulmões e deslocando o equilíbrio de volta para a direita. Os rins absorvem ou liberam H^+ e HCO_3^- ; muito do excesso de ácido deixa o corpo na urina, que normalmente tem pH de 5,0 a 7,0.

Tampão $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{CO}_3\text{-HCO}_3^-$

(Importante para a manutenção do pH sanguíneo)



A capacidade tamponante depende de 3 equilíbrios



**Manter o pH é importante
para a conformação de
proteínas e atividade de
enzimas**