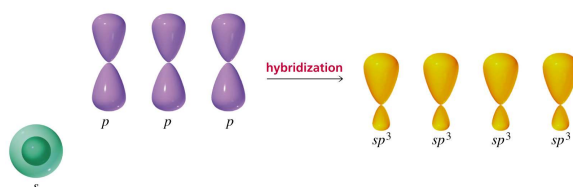


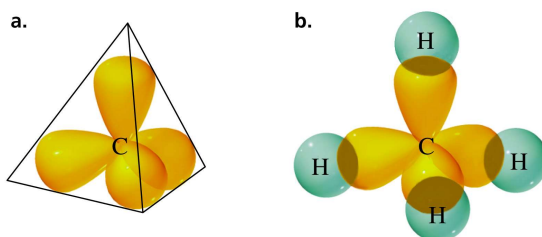
ORBITAIS MOLECULARES E ESTRUTURA

1. A capacidade de rodar em torno do eixo da ligação carbono-carbono diminui na seguinte ordem: etano, eteno, etino. Explique esta tendência.
2. Porque a molécula de CO_2 é linear, enquanto que a molécula de H_2O é curvada em ângulo de 105° ?
3. O ângulo entre as ligações de H_2S é 92° . Proponha uma explicação para o fato deste ângulo ser tão diferente do encontrado na molécula de água. Sabe-se que o enxofre possui na sua camada de valência o mesmo número de elétrons que o oxigênio, isto é, 2 elétrons no orbital "s" e 4 elétrons nos orbitais "p".
4. O grupo E-amino da lisina pode fazer uma ligação iônica com a β -carboxila do aspartato em pH fisiológico. Porque a amida da glutamina não pode fazer a mesma ligação? Explicar usando propriedades associadas aos orbitais relevantes (dica: analisar o pK_a dos grupos envolvidos).

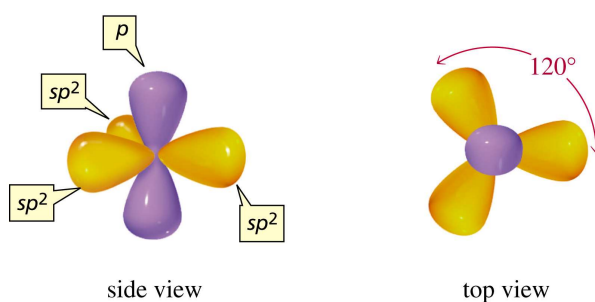
Hibridização sp^3



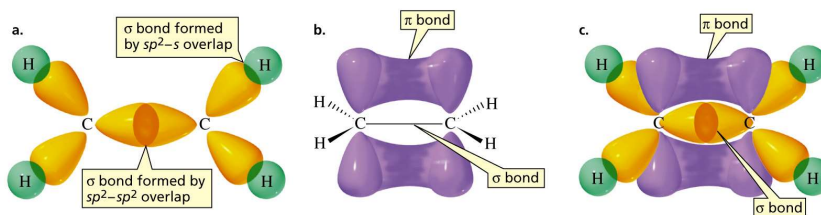
CH_4 : quatro ligações sigma



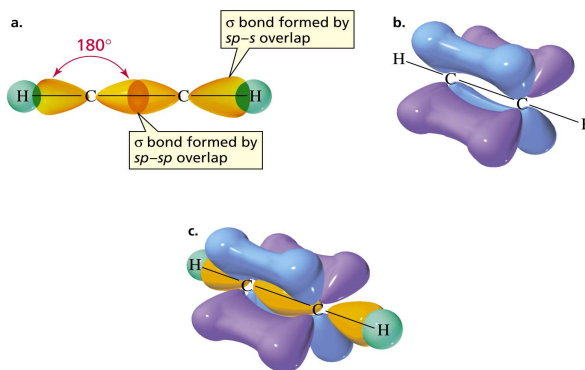
Hibridização sp^2



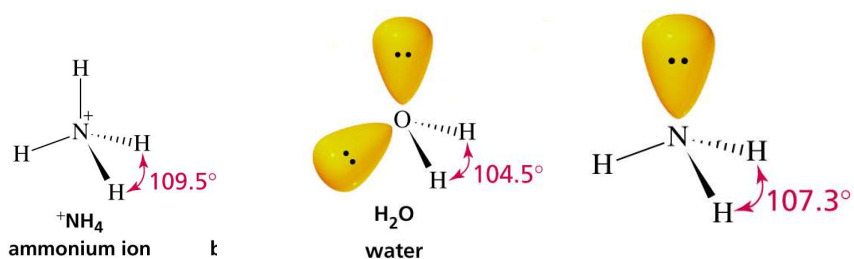
**Eteno: ligação dupla C-C,
1 sigma e 1 Pi**



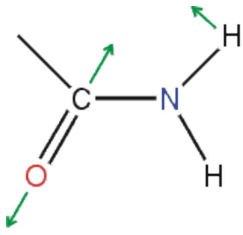
**Etino: Hibridização sp ,
Ligação tripla C-C,
1 sigma e 2 Pi**



Estruturas importantes



Amidas tem equilíbrio ácido base?

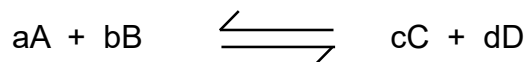


Quais aminoácidos que contém nitrogênio na cadeia lateral possuem equilíbrio ácido-base e quais não possuem? Explique

pH, pKa e Tampões

Equação de Velocidade e constante de equilíbrio

Consideremos a reação:



onde os dois reagentes A e B interagem produzindo os dois produtos C e D e a, b, c e d são os coeficientes das várias espécies moleculares.

A velocidade da reação da esquerda para a direita (v_1) é proporcional ao produto das concentrações de A e B elevadas aos respectivos coeficientes, isto é:

$$v_1 \propto C_A^a \cdot C_B^b \quad \text{ou} \quad v_1 \propto [A]^a \cdot [B]^b$$

Como a velocidade é proporcional ao produto indicado podemos introduzir uma constante de proporcionalidade k_1 e escrever:

$$v_1 = k_1 [A]^a \cdot [B]^b$$

Essa equação é chamada equação de velocidade para a reação da esquerda para a direita representada acima.

Da mesma maneira é possível escrever a equação de velocidade para a reação da direita para a esquerda (v_2).

$$v_2 = k_2 [C]^c \cdot [D]^d$$

Ao se estabelecer o equilíbrio, as concentrações das várias espécies moleculares não mais se alteram e conseqüentemente a velocidade da reação da esquerda para a direita deve ser igual àquela da direita para a esquerda, isto é:

$$v_1 = v_2$$

Assim,

$$k_1 [A]^a [B]^b = k_2 [C]^c [D]^d \quad \text{que resulta em}$$

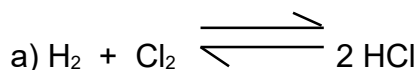
$$\frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} = \frac{k_1}{k_2} = K_e \quad \text{onde } K_e \text{ é denominada constante de equilíbrio.}$$

Como se vê, a constante de equilíbrio é igual ao produto das concentrações molares de produtos, elevados aos seus respectivos coeficientes, dividida pelo produto das concentrações molares de reagentes, também elevadas aos seus respectivos coeficientes.

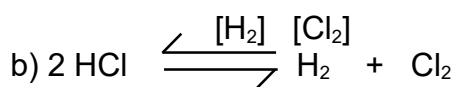
Como reagentes são as espécies químicas representadas na porção esquerda da reação e produtos, aquelas representadas à direita, conforme a reação considerada a constante de equilíbrio pode variar.

EXERCÍCIOS

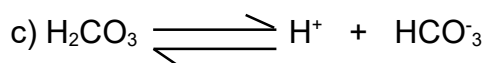
1. Escrever a constante de equilíbrio para as reações:



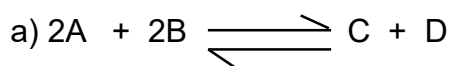
$$\text{R. } K_e = \frac{[\text{HCl}]^2}{[\text{H}_2][\text{Cl}_2]}$$



$$\text{R. } K_e = \frac{[\text{H}_2][\text{Cl}_2]}{[\text{HCl}]^2}$$

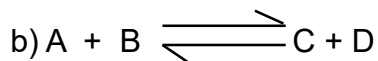


2. Calcular o valor numérico da constante de equilíbrio das seguintes reações:



onde:

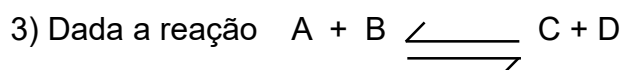
$$\begin{aligned} [\text{A}] &= 1 \text{ M} \\ [\text{B}] &= 2 \text{ M} \\ [\text{C}] &= 2 \text{ M} \quad \text{R: } K_e = 1 \\ [\text{D}] &= 2 \text{ M} \end{aligned}$$



$$\begin{aligned} [\text{A}] &= 0,05 \text{ M} \\ [\text{B}] &= 0,06 \text{ M} \quad \text{R: } K_e = 10 \\ [\text{C}] &= 0,20 \text{ M} \\ [\text{D}] &= 0,15 \text{ M} \end{aligned}$$

A constante de equilíbrio é fixa para uma determinada temperatura. Desta forma, se qualquer componente muda de concentração, pelo menos outro componente também muda de concentração de modo a manter a constante de equilíbrio inalterada. Portanto, conhecendo a constante de equilíbrio de uma reação dada e a concentração de todas as espécies em equilíbrio com exceção de uma, essa torna-se facilmente calculável pela equação da constante de equilíbrio.

Exercício



onde:

$$\begin{aligned} [\text{A}] &= 0,05 \text{ M} \\ [\text{B}] &= 0,06 \text{ M} \quad K_e = 10 \\ [\text{C}] &= 0,20 \text{ M} \end{aligned}$$

Calcule [D].

$$K_e = \frac{[C] [D]}{[A] [B]} = \frac{0,20 \cdot [D]}{0,05 \cdot 0,06} = 10$$

$$[D] = \frac{0,05 \cdot 0,06}{0,20} \cdot 10 = 0,15$$

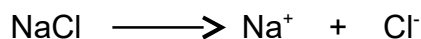
R: [D] = 0,15 M

3. No problema acima, caso aumente-se a concentração de C para 0,4 M, o que acontecerá com a concentração de D se A e B permanecerem constantes?

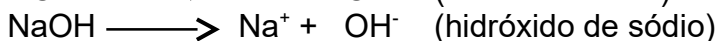
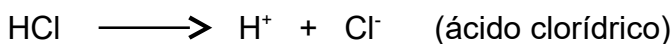
R: [D] = 0,075 M

Dissociação de eletrólitos

Os eletrólitos chamados fortes são compostos que dissociam-se em meio aquoso completamente, formando íons. Como exemplo temos o sal NaCl.

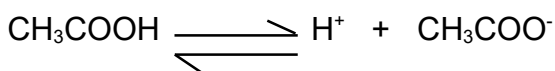


Ácidos e bases inorgânicas são geralmente eletrólitos fortes como:



Para esse tipo de compostos não tem sentido o estabelecimento de constante de equilíbrio, porque os reagentes se transformam, praticamente na sua totalidade, em produtos.

Em contraste, os eletrólitos fracos se dissociam pouco. Entre eles temos os ácidos e as bases fracas para os quais é sempre possível estabelecer uma constante de equilíbrio. Por exemplo, a equação abaixo representa a dissociação do ácido acético e em seguida a sua constante de equilíbrio.

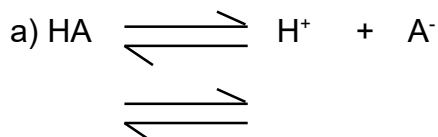


$$K_e = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

Constantes de equilíbrio de reação deste tipo onde ocorre a formação de íons H^+ (prótons) são denominadas constantes de ionização e são representadas por K_a .

Exercícios

1. Escrever a constante de ionização (K_a) para as reações representadas abaixo:

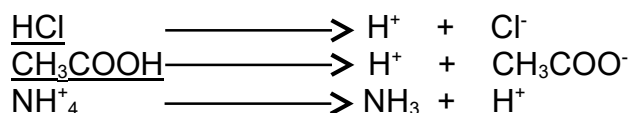




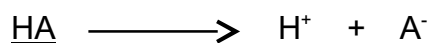
Ácidos e Bases de Bronsted

A definição mais útil de ácidos e bases em bioquímica é aquela proposta por Bronsted. Ele definiu como ácidos todas as substâncias capazes de doar prótons (íons H^+) e bases todas substâncias capazes de receber prótons (íons H^+).

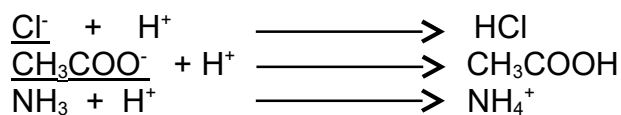
As substâncias sublinhadas abaixo são ácidos de Bronsted:



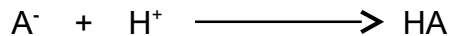
A expressão geral para um ácido seria:



Exemplos de bases de Bronsted (sublinhadas) são:



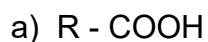
A expressão geral para bases de Bronsted seria:



Para cada ácido de Bronsted existe um composto capaz de receber prótons e por isso é denominado base conjugada. Assim para o ácido HA , A^- é a base conjugada, pois resulta do primeiro e é capaz de receber prótons. Dito de outra forma, o ácido é a forma protonada e a base a forma desprotonada de um composto.

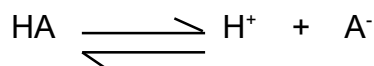
Exercício

6. Escrever as bases conjugadas para os seguintes ácidos de Bronsted:



pKa e Grupos Ácidos e Básicos

Consideremos novamente a dissociação de ácido de Bronsted HA :

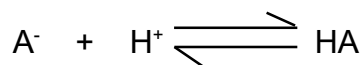


A constante de ionização deste ácido (K_a) é:

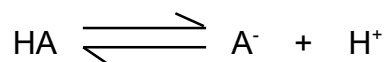
$$K_a = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

Pode-se ver pela equação acima que quanto mais forte for o ácido HA maior será K_a , porque maior será a sua ionização com maior produção de íons H^+ e A^- . Inversamente, quanto menor K_a menos ácido será HA.

Consideremos agora a base A^- :



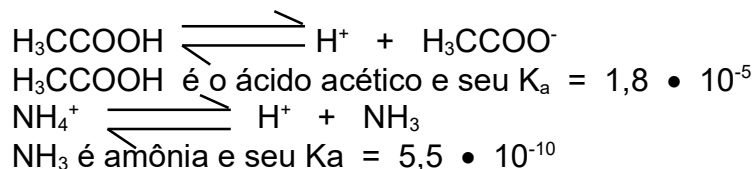
A constante de equilíbrio da reação acima não pode ser chamada de K_a , porque não há produção de íons H^+ , mas consumo. Se quisermos aplicar uma constante do tipo K_a para a base A^- teremos de considerar a reação inversa, isto é:



Dessa forma poderemos aplicar o conceito K_a a qualquer tipo de grupo ou substâncias, bastando para isso escrevermos de forma conveniente a sua ionização.

Conforme foi ressaltado acima, quanto maior for o valor de K_a para determinado grupo ou substância, mais ácida ela será e, inversamente, quanto menor for o seu valor numérico, menos ácido será. Como K_a é característica para a ionização de uma determinada substância ou agrupamento químico, o seu valor numérico permite estimar o seu comportamento ácido. As substâncias que se ionizam mais apresentam K_a elevado e as que se ionizam menos tem K_a pequeno.

É importante chamar a atenção aqui para a diferença entre grupamento ou substância ácida ou básica e a forma ácida ou básica. Uma substância básica é aquela que ao se desprotonar fica sem carga e a ácida aquela que nessas condições fica negativa.



Como se vê dos exemplos acima, ácido acético é ácido porque ao se desprotonar fica negativo e possui um K_a muito maior que o K_a de NH_3 que é uma base porque ao se desprotonar fica sem carga. Entretanto, ácido acético possui duas formas, a forma ácida H_3CCOOH (forma protonada) e a base conjugada H_3CCOO^- (forma desprotonada). Da mesma forma a amônia possui duas formas: a forma básica (desprotonada) NH_3 e o ácido conjugado (forma protonada) NH_4^+ .

Podemos então generalizar que grupamento ou substâncias ácidas, possuem K_a elevado (apresentando sempre uma forma ácida que é aquela de que doa prótons e uma forma básica que recebe prótons), enquanto que as substâncias básicas possuem um K_a pequeno. Entretanto, existem exceções, como veremos adiante.

Uma vez que os valores de K_a , mesmo aqueles considerados elevados, são números muito pequenos (expressos por potências negativas de 10) é mais prático utilizar o colog de K_a que é denominado pK_a . Assim, o ácido acético possui um $pK_a = 4,7$, que é o colog de $1,8 \cdot 10^{-5}$. O pK_a da amônia é o colog $K_a = \text{colog } 5,5 \cdot 10^{-10} = 9,26$.

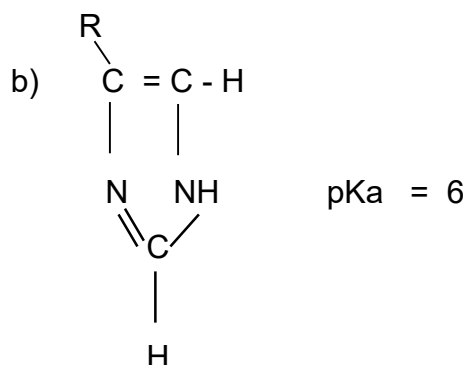
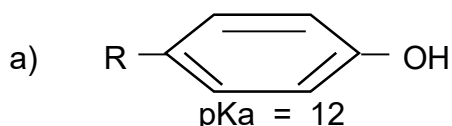
Como se vê, os grupamentos que possuem um pK_a menor correspondem àquelas que possuem um K_a maior e que, portanto, são mais ácidos. No caso de pK_a maior temos um K_a menor e, portanto, uma correspondência com grupos menos ácidos. Podemos então estabelecer a regra de que pK_a pequeno corresponde a grupamentos ácidos e pK_a grande a grupos básicos. Ver exemplos na tabela anexa. (p. 14)

Exercícios

8. Dizer qual dos seguintes grupamentos ou substâncias são mais ácidos a partir de seus pKas.

- | | |
|-------------------------------------|------------|
| a) R - COOH | pKa = 3,2 |
| b) R - NH ₃ ⁺ | pKa = 9,5 |
| c) NH ₃ | pKa = 9,26 |
| d) H ₃ CCOOH | pKa = 4,7 |

9. Dada as duas substâncias abaixo, dizer se são ácidas ou básicas e representar para cada uma, as suas formas ácidas e básicas. Relembrar que substância ácidas podem ocasionalmente possuir pKas elevados.



Equação de Henderson-Hasselbach

A equação de Henderson-Hasselbach é uma maneira cômoda de calcular o pH de soluções de misturas de ácidos e suas bases conjugadas. Consideremos a dissociação do ácido fraco HA:



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

Tomando os logaritmos:

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

Multiplicando por -1 :

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

Como $-\log \text{H}^+$ por definição é o pH e $-\log K_a$ é pKa temos:

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

ou

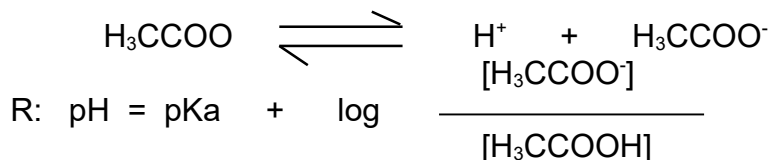
$$\text{pH} = \text{pKa} + \log \frac{[\text{base}]}{[\text{ácido}]}, \text{ esta é a expressão de Henderson-Hasselbach.}$$

A equação mostra que o pH da mistura de um ácido e sua base conjugada depende da razão das concentrações destes, porque pKa é uma constante.

Exercícios

10. Escrever a equação de Hendersen-Hasselbach para

a) ácido acético



b) NH_3

11. Calcular o pH de uma mistura de ácido acético e acetato, sabendo que seu $\text{pKa} = 4,77$ nas seguintes condições;

a) $[\text{acetato}] = 1 \text{ M}$; $[\text{ácido acético}] = 1 \text{ M}$ R: $\text{pH} = 4,7$

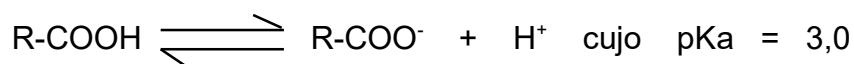
b) $[\text{acetato}] = 10 \text{ M}$; $[\text{ácido acético}] = 1 \text{ M}$ R: $\text{pH} = 5,7$

c) $[\text{acetato}] = 1 \text{ M}$; $[\text{ácido acético}] = 10 \text{ M}$ R: $\text{pH} = 3,7$

Os resultados obtidos nos problemas anteriores permitem a demonstração de que embora as formas ácida e básica do ácido acético coexistam em diferentes pHs, a relação entre as suas concentrações dependem do pH. Assim, quando o pH é igual ao seu pK as formas básica e ácida estão presentes nas mesmas concentrações; quando o pH é uma unidade acima do pKa existe 10 vezes mais da forma básica, enquanto que uma unidade abaixo do pKa temos 10 vezes mais da forma ácida. Quando uma forma ocorre em concentração 10 ou mais vezes maior do que a outra diremos que essa é a forma predominante. Assim, a $\text{pH} = 5,7$ a forma predominante do ácido acético é acetato, isto é, a forma básica.

Exercícios

12. Considerando o grupo R-COOH que se dissocia como se segue:



a) Calcular a proporção entre as formas ácida e da base conjugada a $\text{pH} = 3,0$

b) Escrever a forma predominante do grupo acima nos pHs: 1, 2, 3, 4, 5 e 10.

Os compostos que apresentam mais de um grupo dissociável possuem, conseqüentemente, mais do que um pKa . Os pKas correspondentes a cada grupo destes compostos, são numerados de acordo com seu valor crescente. Assim, um composto de ácido que possua um $\text{pKa} = 2,3$ e outro $\text{pKa} = 3,5$ terá como pKa_1 aquele de valor 2,3 e como pKa_2 aquele de valor 3,5.

As considerações a respeito das formas predominantes de um dado grupo em um pH conhecido são válidas para cada grupo dissociável considerado isoladamente.

Exercícios

13. Considerando o ácido hipotético $\begin{array}{l} \text{COOH} \\ \diagup \\ \text{R} \\ \diagdown \\ \text{COOH} \end{array}$ com $\text{pK}_{a1} = 3$ e $\text{pK}_{a2} = 5,0$

- representar a estrutura deste ácido (como escrito acima) nos seguintes pHs: 2, 4, 5 e 10.
- dizer em que pHs esse ácido não possui nenhuma carga.
- dizer em que pHs esse ácido apresenta carga negativa.
- proponha uma hipótese do porquê esses grupos possuem pKas diferenciados.

14. Se H_2CO_3 tem $\text{pK}_{a1} = 6,1$ e $\text{pK}_{a2} = 10,4$ escrever suas formas predominantes em:

pH = 3 pH = 6,1 pH = 8 pH = 10,4 pH = 12

15. A concentração de ácido carbônico (H_2CO_3) no plasma sanguíneo é igual a 0,00125 M. Calcular a concentração de bicarbonato (HCO_3^-), sabendo que o pH do sistema é 7,4 e o pKa do ácido carbônico é 6,1.

Resposta = 0,025 M

16. Calcular o pH de uma solução 0,05 M em acetato de sódio e 0,1 M em ácido acético sabendo seu $\text{pK}_a = 4,73$ na temperatura ambiente.

Resposta = 4,43

Sistema de Tampão

Uma solução tampão consiste em uma solução cujo pH varia pouco após a adição de ácido ou base. Essa solução consiste em geral de uma solução de um ácido fraco de Bronsted e sua base conjugada ou uma base fraca de Bronsted e seu ácido conjugado. Como exemplos de soluções tampão temos ácido acético e acetato, NH_3 e NH_4^+ , etc.

Os cálculos de pH em sistemas tampões são realizados com o auxílio da equação de Hendersen-Hasselbach.

É possível demonstrar matematicamente, utilizando a equação de Hendersen-Hasselbach, ou experimentalmente que a solução tampão é mais eficiente quando a relação entre as concentrações do ácido e da base conjugada é um. Isso sempre acontece, conforme já vimos, quando o pH é igual ao pKa. Assim podemos dizer que a faixa de pHs em que um tampão é eficiente situa-se em torno do seu pKa. É possível demonstrar ainda que essa faixa possui como limites extremos uma unidade de pH acima ou abaixo de pKa, isto é, a faixa compreende os pHs entre $\text{pK}_a \pm 1$.

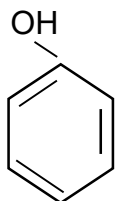
Maiores detalhes, demonstrações e exercícios podem ser encontrados nos livros recomendados como bibliografia.

ALGUNS pKas

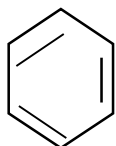
Ácidos Orgânicos	pKa	Nome
H-COOH	3,77	Ácido fórmico
CH ₃ -COOH	4,73	Ácido acético
CH ₃ -CH ₂ -COOH	4,88	Ácido propiônico
CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -COOH	4,83	Ácido butírico
$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{CH}_3\text{-C-COOH} \end{array}$	3,86	Ácido láctico
Aminas Primárias Alifáticas	pKa	Nome
NH ₃	9,26	Amônia
CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -NH ₂	10,7	n-propilamina
CH ₃ -NH ₂	10,6	metilamina

ALGUNS GRUPOS QUÍMICOS IMPORTANTES

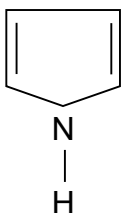
Grupo	Denominação
-OH	Hidroxila
-SH	Sulfidril
-NH ₂	Amino
-COOH	Carboxila
-C=O	Carbonila



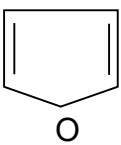
Fenólico



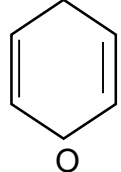
Benzeno



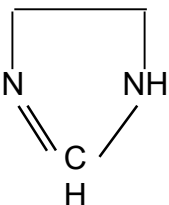
Pirrol



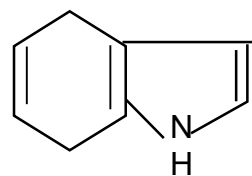
Furano



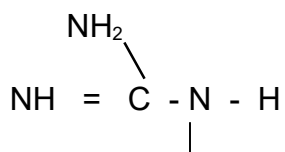
Pirano



Imidazol



Indol



Guanidina

