

QBQ-0204
Bioquímica: Estrutura de
Biomoléculas e Metabolismo

Água
pH
Sistemas-tampão



-H₂O é o único Líquido inorgânico que ocorre naturalmente na Terra.



-Ocorre naturalmente nos três estados Sólido, Líquido e Vapor



-Existe no planeta antes da Vida. A Vida segundo nossos conceitos é H₂O



-Sólido para Líquido (só aumento de desordem? Por que densidade de 0 à 4 °C ?



-Gás ® Líquido (só aumento de densidade?)



-Líquido de 0 `a 100 °C. Por que faixa tão alta?

Entre as propriedades ditas **anômalas** de H₂O líquida. Estão aquelas que as diferenciam de outros líquidos. H₂O como sólido tb é diferente de outros sólidos.

Como gás é um dos mais leves,

Como líquido é muito denso,

Como sólido é pouco denso,

A vida depende destas propriedades anômalas.

- Alta coesão → alto ponto de fusão, alta capacidade térmica. Contribuem para regulação térmica
- Alto calor latente de evaporação ..resistência à evaporação. Excelente solvente para compostos iônicos e polares.

Entre as propriedades ditas **anômalas** de H₂O líquida. Estão aquelas que as diferenciam de outros líquidos. H₂O como sólido tb é diferente de outros sólidos.

Como gás é um dos mais leves,

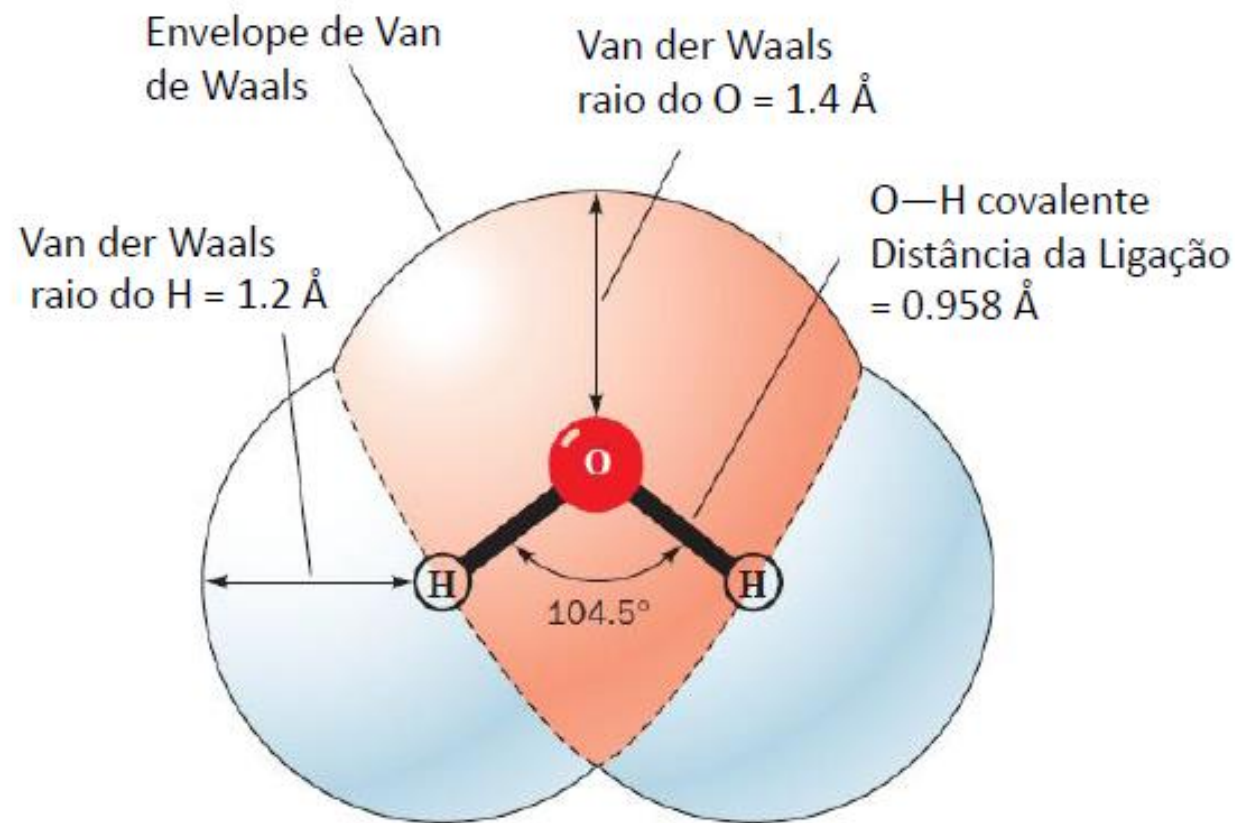
Como líquido é muito denso,

Como sólido é pouco denso,

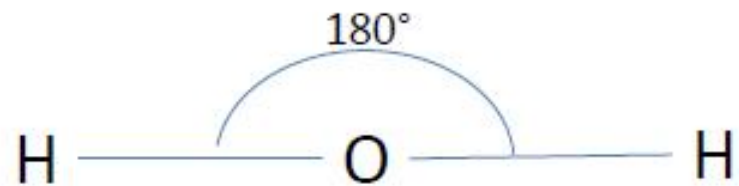
TABELA 2-1 Ponto de fusão, ponto de ebulição e calor de vaporização de alguns solventes comuns

| | Ponto de fusão (°C) | Ponto de ebulição (°C) | Calor de vaporização (J/g)* |
|--|---------------------|------------------------|-----------------------------|
| Água | 0 | 100 | 2.260 |
| Metanol (CH ₃ OH) | -98 | 65 | 1.100 |
| Etanol (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 |
| Acetona (CH ₃ COCH ₃) | -95 | 56 | 523 |
| Hexano (CH ₃ (CH ₂) ₄ CH ₃) | -98 | 69 | 423 |
| Benzeno (C ₆ H ₆) | 6 | 80 | 394 |
| Butano (CH ₃ (CH ₂) ₂ CH ₃) | -135 | -0,5 | 381 |
| Clorofórmio (CHCl ₃) | -63 | 61 | 247 |

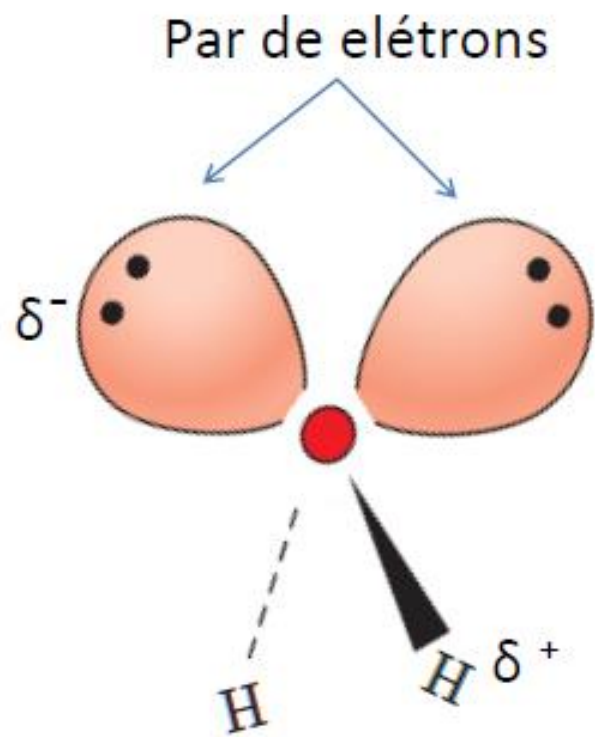
*A energia na forma de calor necessária para levar 1,0 g de um líquido no seu ponto de ebulição e na pressão atmosférica até seu estado gasoso na mesma temperatura. Essa é uma medida direta da energia necessária para superar as forças de atração entre as moléculas na fase líquida.

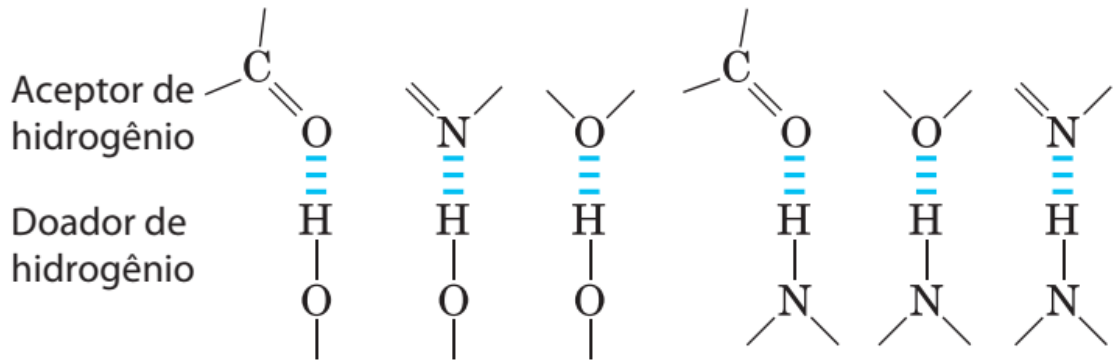
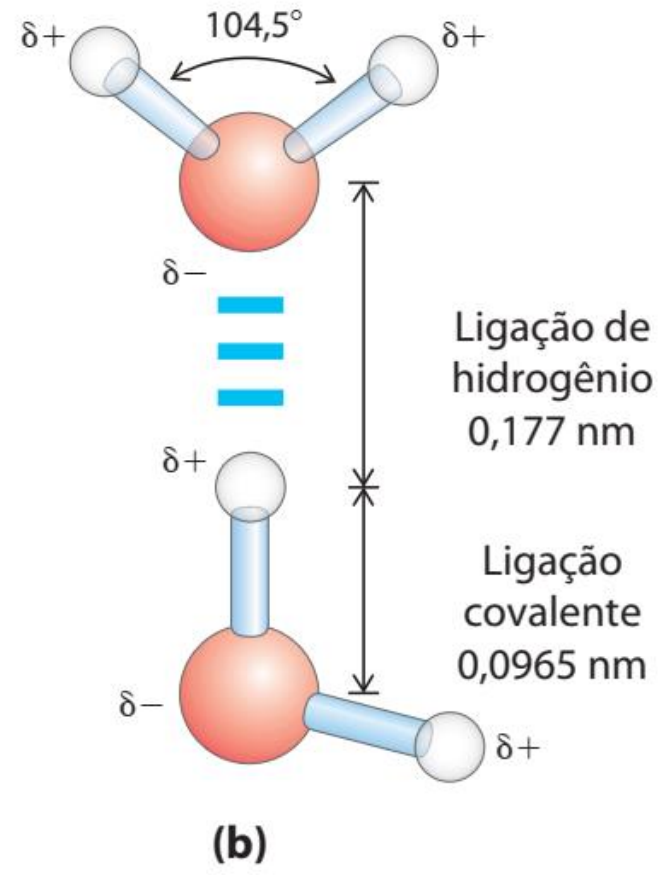
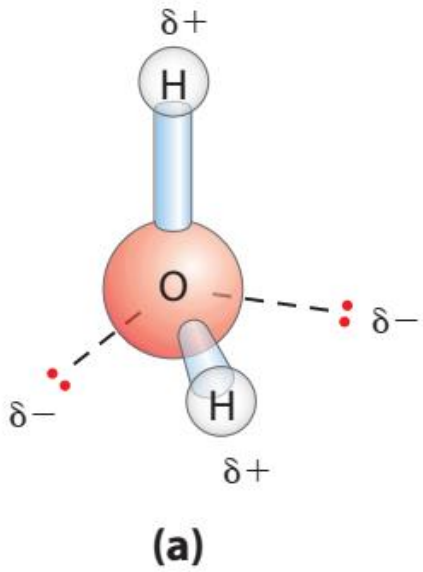


Errado →

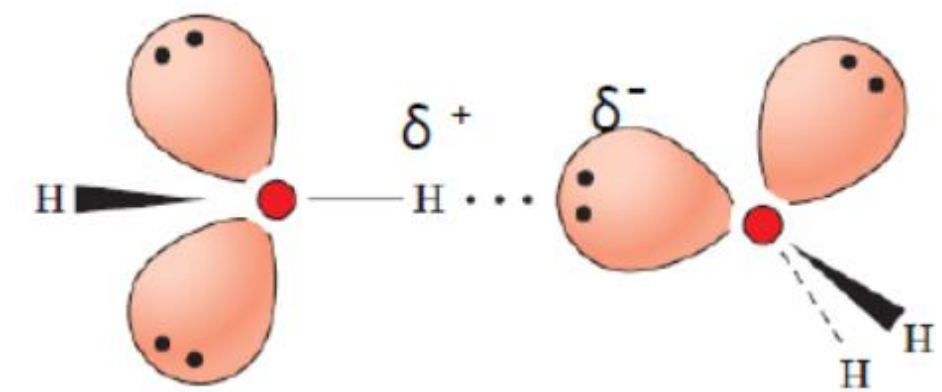
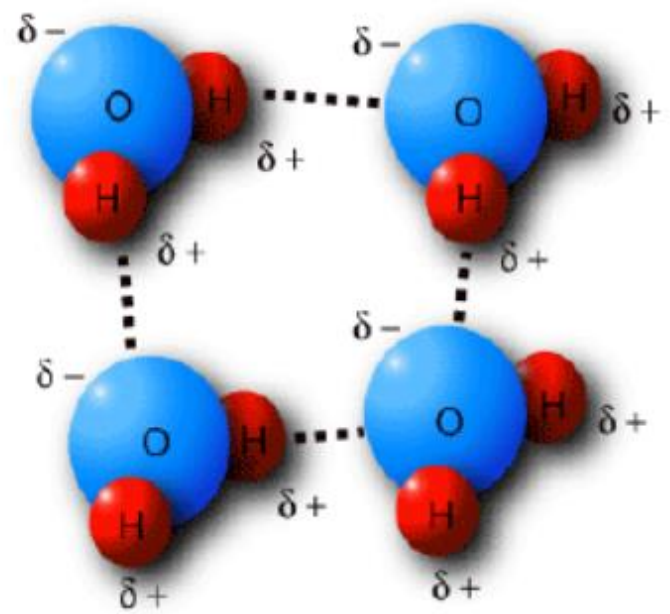


Tetraedro = sp³



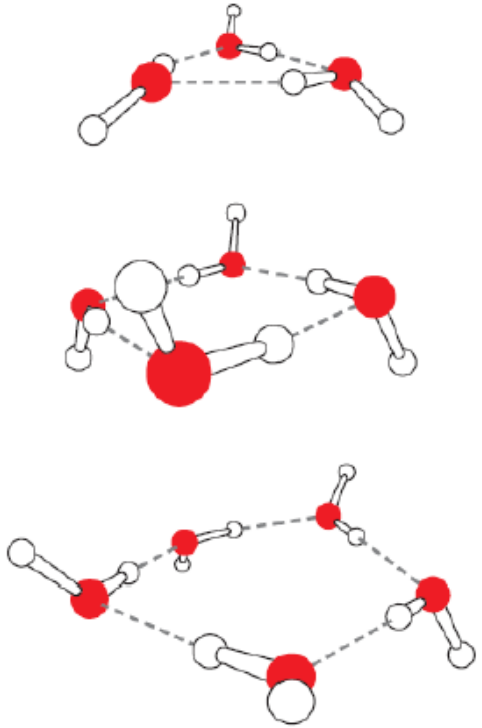


δ^+

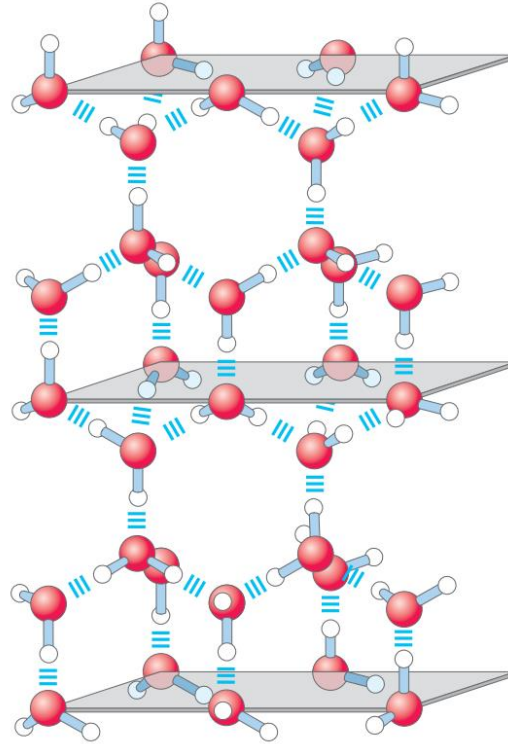


Ligações entre H₂O

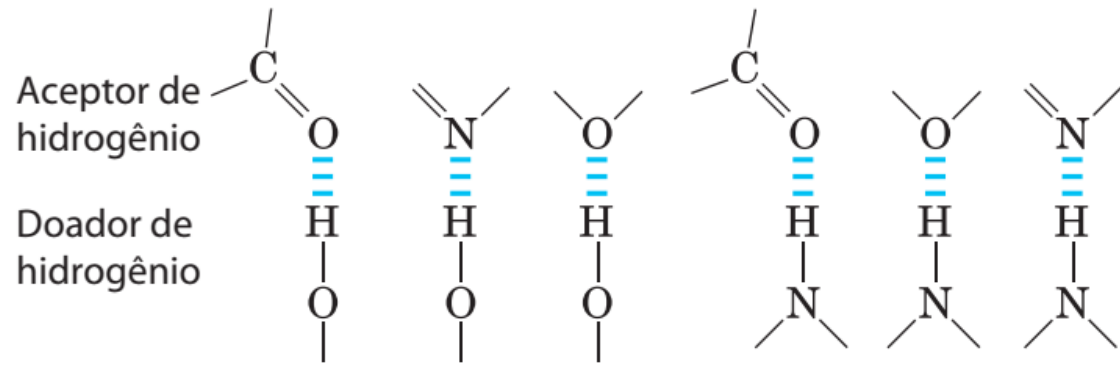
Sólido e Líquido



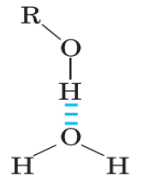
Teoricamente previstos
e confirmados espectroscopicamente
estruturas do trímeroágua, tetrâmero,
e pentâmero



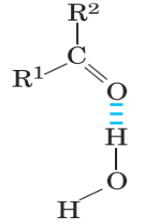
Ligações de hidrogênio entre
moléculas de água organizadas
na forma de gelo



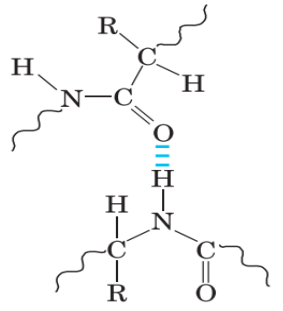
Entre o grupo hidroxila de um álcool e água



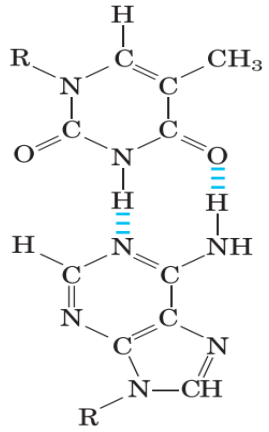
Entre o grupo carbonila de uma cetona e água



Entre grupos peptídicos em polipeptídeos



Entre bases complementares de DNA



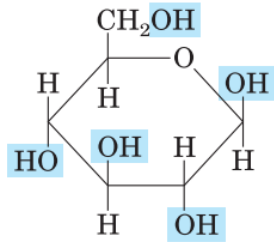
Timina

Adenina

TABELA 2-2 Alguns exemplos de biomoléculas polares, apolares e anfipáticas (mostradas nas suas formas ionizadas em pH 7)

Polar

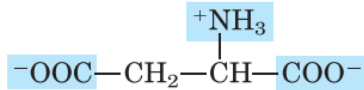
Glicose



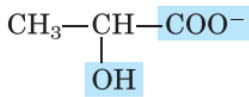
Glicina



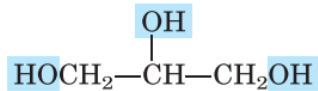
Aspartato



Lactato

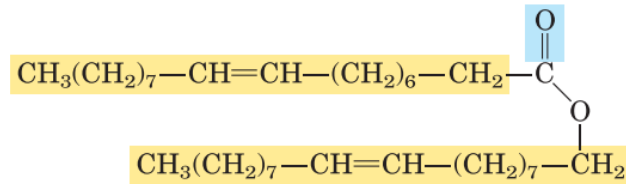


Glicerol



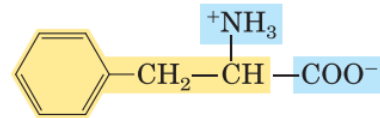
Apolar

Cera comum

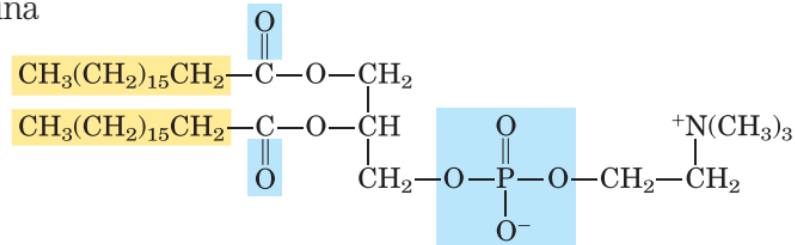


Anfipática

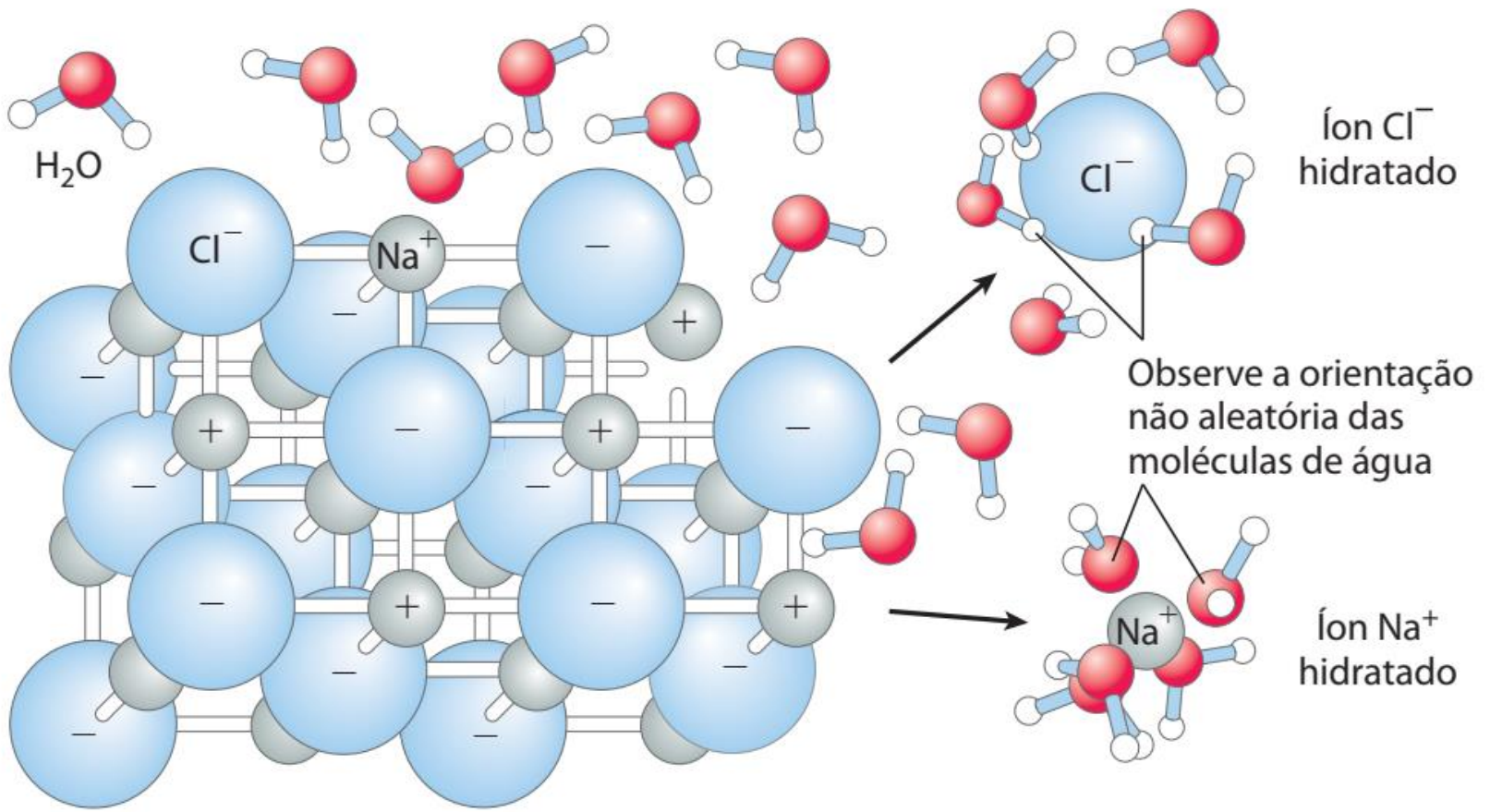
Fenilamina

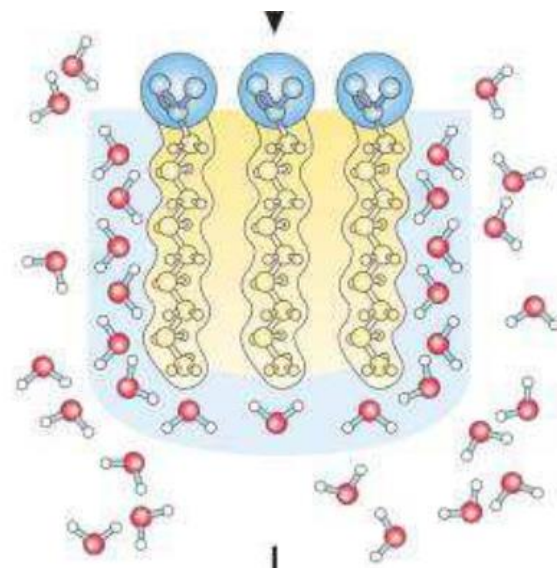
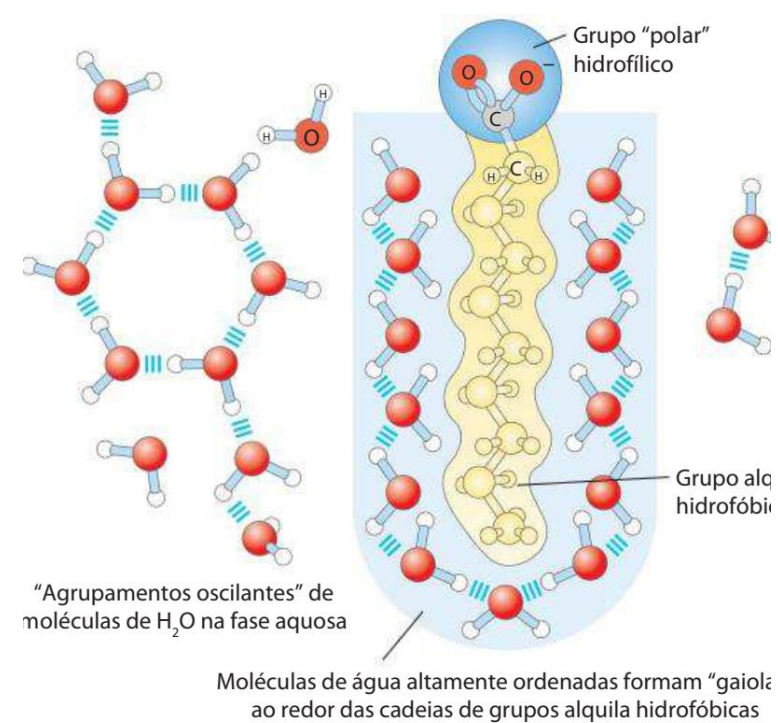


Fosfatidilcolina



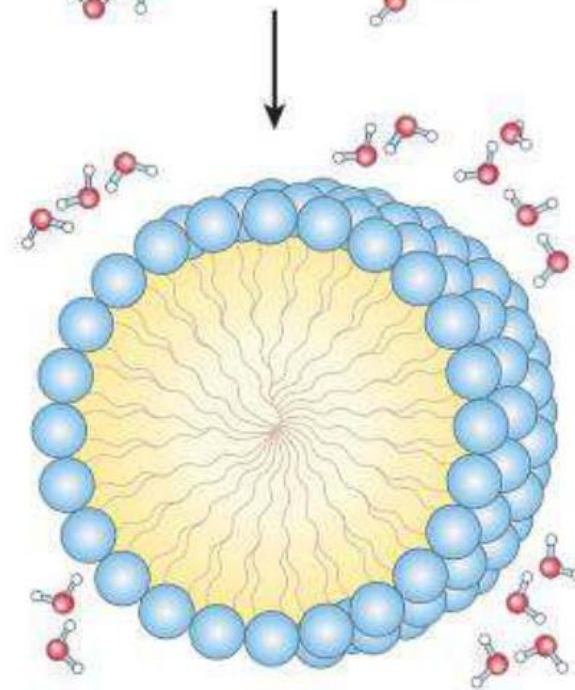
Grupos polares Grupos apolares





Aglomerados de moléculas lipídicas

Somente as porções lipídicas das extremidades do aglomerado forçam o ordenamento das moléculas de água. Menos moléculas de H_2O são ordenadas, e a entropia aumenta.



Micelas

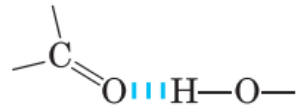
Todos os grupos hidrofóbicos são afastados da água; a superfície ordenada de moléculas de H_2O é minimizada, e a entropia aumenta mais.

(b)

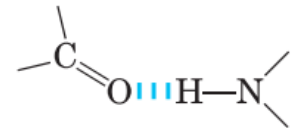
“A força das interações hidrofóbicas não é decorrente de nenhuma atração intrínseca entre as partes apolares. Em parte, é resultado da maior estabilidade termodinâmica que o sistema atinge pela minimização do número de moléculas de água requeridas para envolver as porções hidrofóbicas das moléculas de soluto.”

TABELA 2-5

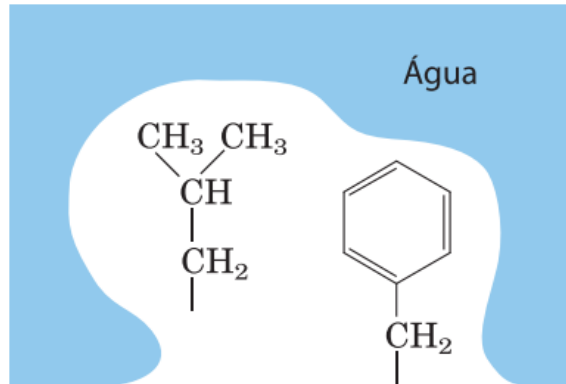
Os quatro tipos de interações não covalentes (“fracas”) entre biomoléculas em solvente aquoso

Ligações de hidrogênio
Entre grupos neutros

Entre ligações peptídicas

Interações iônicas
Atração

Repulsão

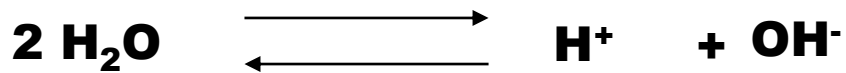
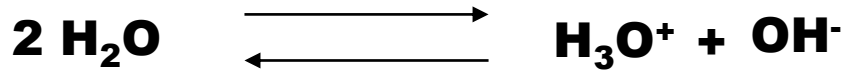
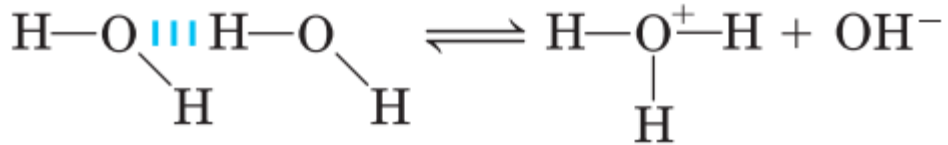
Interações
hidrofóbicasInterações de
van der Waals

Dois átomos quaisquer bem próximos um do outro

The image features a central white diamond shape containing the text 'pH' in a bold, black, sans-serif font. This diamond is surrounded by a decorative border composed of overlapping, semi-transparent geometric shapes. The shapes are primarily blue and yellow, with some white outlines, creating a layered, architectural effect. The background is a light gray gradient.

pH

Ionização da água



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

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

Produto iônico da água, é constante

$$(55,5 \text{ M})(K_{\text{eq}}) = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = K_{\text{w}}$$

$$\begin{aligned} K_{\text{w}} &= [\text{H}^+][\text{OH}^-] = (55,5 \text{ M})(1,8 \times 10^{-16} \text{ M}) \\ &= 1,0 \times 10^{-14} \text{ M}^2 \end{aligned}$$

O valor para o K_{eq} , determinado por medidas de condutividade elétrica da água pura, é $1,8 \times 10^{-16} \text{ M}$ a 25°C .

**Produto iônico da água
É a base da escala de pH**

Quando as concentrações são iguais

$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = [\text{H}^+]^2 = [\text{OH}^-]^2$$

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

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7} \text{ M}$$

Transformando para os logaritmos negativos (p), temos a definição de pH

$$\mathbf{pK_w = pH + pOH = 14}$$

Portanto, pH = 7 e pOH = 7

Em concentrações iguais de H^+ e OH^- o pH é dito neutro

Qual é a concentração de H^+ em uma solução de 0,1 M de NaOH?

Solução: Começa-se com a equação do produto iônico da água:

Completa dissociação em água

$$K_w = [H^+][OH^-]$$

Com $[OH^-] = 0,1 \text{ M}$, resolvendo para a $[H^+]$ tem-se:

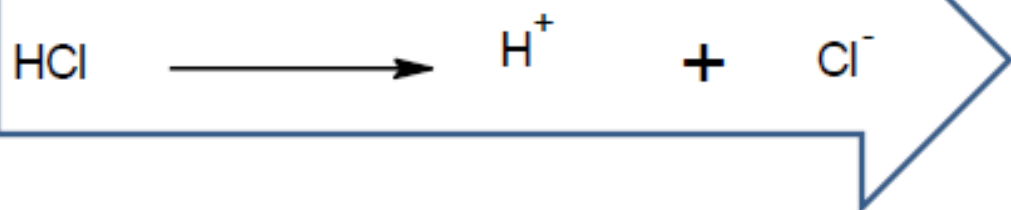
$$\begin{aligned} [H^+] &= \frac{K_w}{[OH^-]} = \frac{1 \times 10^{-14} \text{ M}^2}{0,1 \text{ M}} = \frac{10^{-14} \text{ M}^2}{10^{-1} \text{ M}} \\ &= 10^{-13} \text{ M} \end{aligned}$$

Portanto, pH = 13

Se NaOH estivesse em [1M], pH = 14

Cálculo de pH e pOH

Solução aquosa de ácido clorídrico (HCl) $0,1 \text{ mol L}^{-1}$



Dissocia-se totalmente

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

$$[\text{H}^+] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$$

$$\text{Então: pH} = -\log [0,1] = 1.$$

TABELA 2-6 A escala de pH

| $[H^+]$ (M) | pH | $[OH^-]$ (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 |

* A expressão pOH é algumas vezes usada para descrever a alcalinidade, ou concentração, de OH^- de uma solução; o pOH é definido pela expressão $pOH = -\log [OH^-]$, que é análoga à expressão para o pH. Observe que em todos os casos, $pH + pOH = 14$.

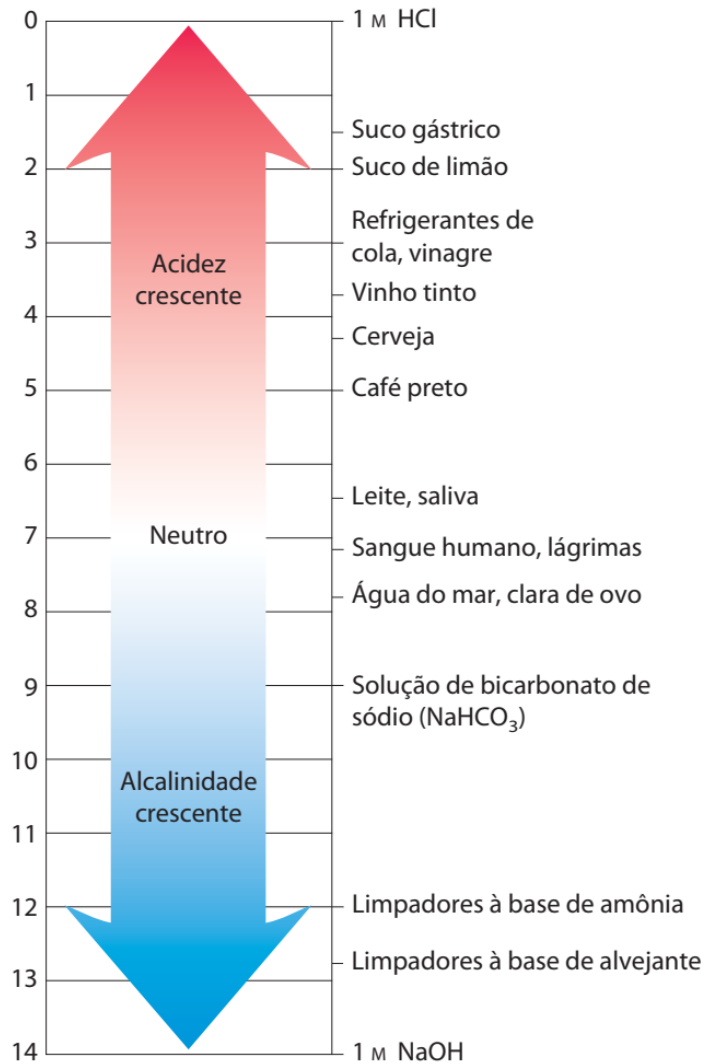


FIGURA 2-15 O pH de alguns fluidos aquosos.



Sistema Tampão

- Para regular o pH intracelular a célula utiliza a química para ajudá-la.
- As células utilizam o que chamamos de SISTEMA-TAMPÃO.
- Os sistemas-tampões são constituídos de um ácido fraco e sua base conjugada.

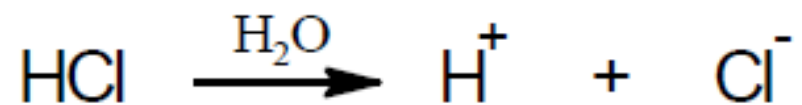
TAMPÕES - DEFINIÇÃO

São substâncias que em solução aquosa dão a estas soluções a propriedade de resistir às variações do seu pH quando às mesmas são adicionadas quantidades relativamente pequenas de ácido (H^+) ou base (OH^-).

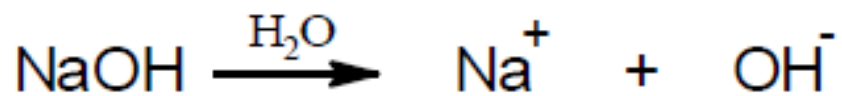


TEORIA DE ARRHENIUS

- Ácidos são compostos que em solução aquosa se ionizam liberando íons hidrogênio.



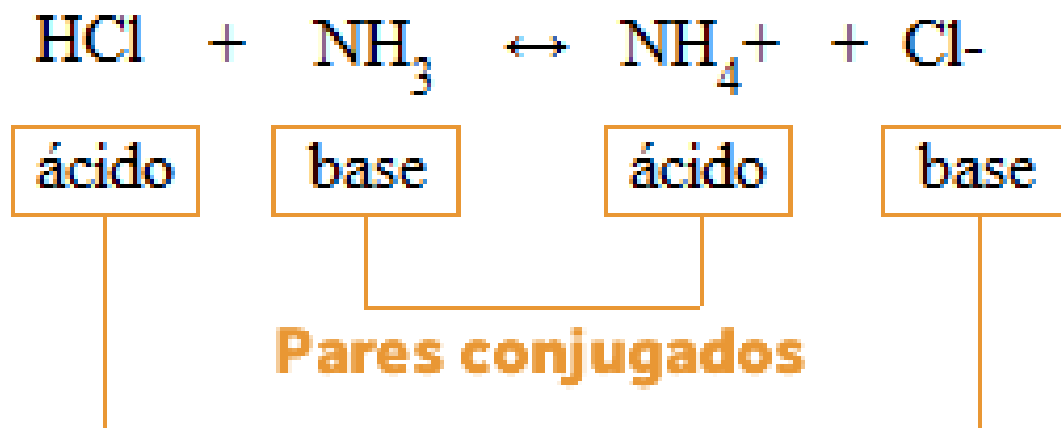
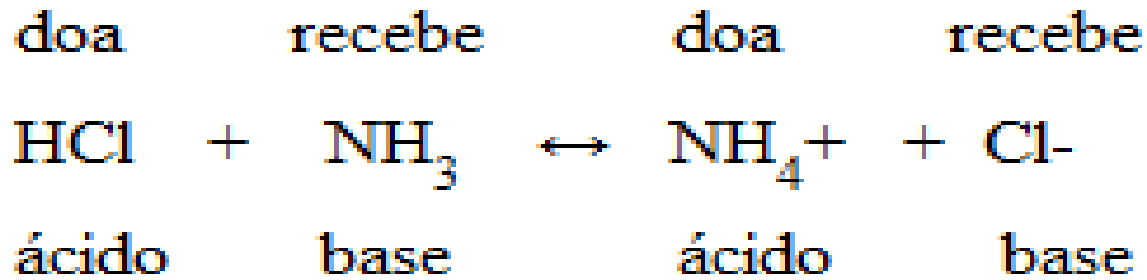
- Bases são compostos que em solução aquosa se ionizam liberando íons hidroxila.





TEORIA DE BRÖNSTED-LOWRY

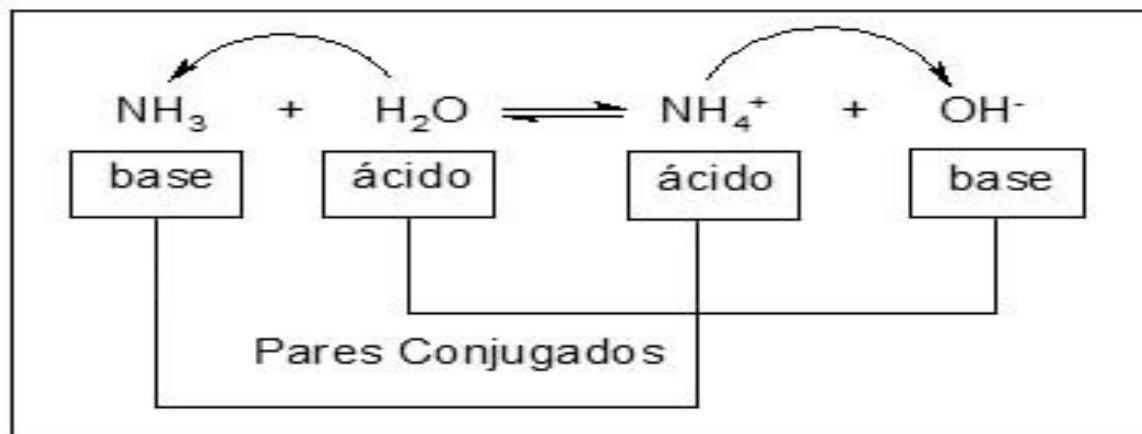
- Ácidos são substâncias capazes de doar prótons.





TEORIA DE BRÖNSTED-LOWRY

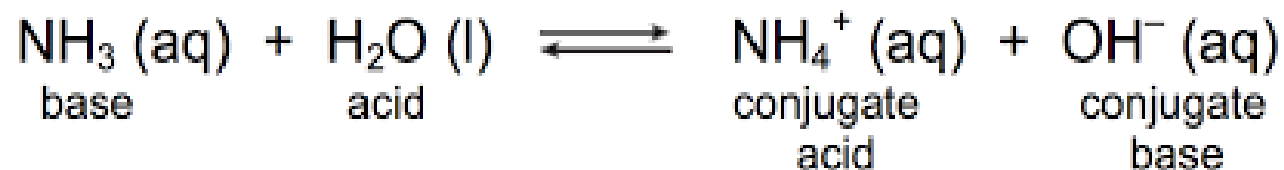
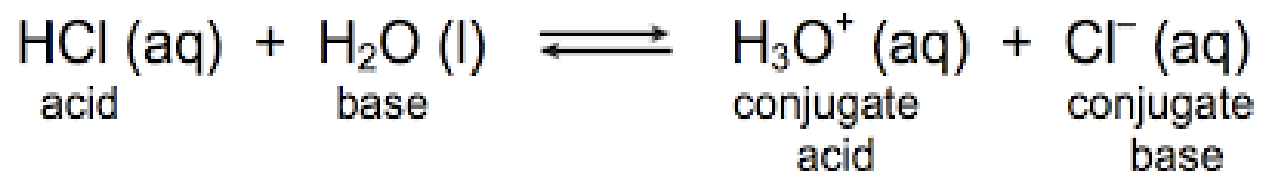
Bases são substâncias capazes de receber prótons





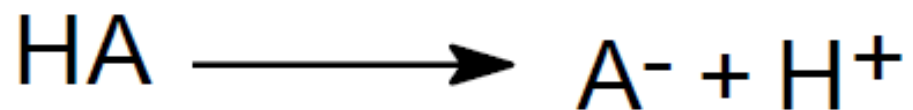
TEORIA DE BRÖNSTED-LOWRY

Portanto, sempre haverá um par conjugado entre ácido e base. E uma mesma molécula pode ser um ácido ou uma base de acordo com a situação.



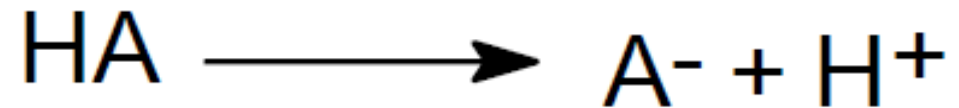
SISTEMAS TAMPÃO

- Para a definição de sistema-tampão devemos levar em consideração a teoria de ácido-base de Brønsted.
- Nela, a equação abaixo define a dissociação de um ácido genérico (HA).

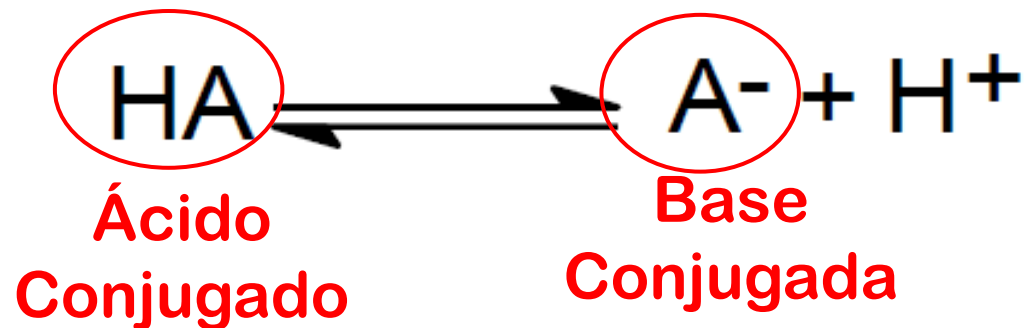


SISTEMAS TAMPÃO

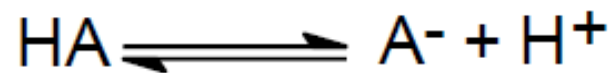
- Os ácidos fortes são capazes de se dissociar completamente em meio aquoso.



- Os ácidos fracos se ionizam muito pouco em soluções aquosas e são encontrados na forma de equilíbrios.



SISTEMAS TAMPÃO



- Os ácidos fracos quando em solução estão em um equilíbrio entre as concentrações de HA, A⁻ e de H⁺. Este equilíbrio é regido por uma constante de equilíbrio denominada de K.

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

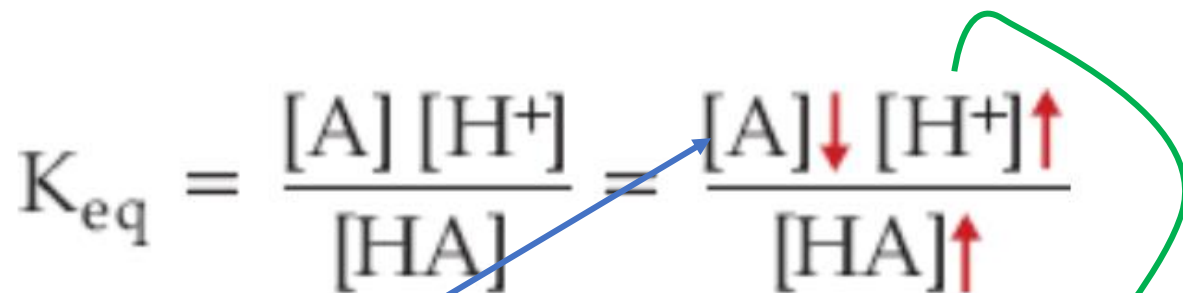
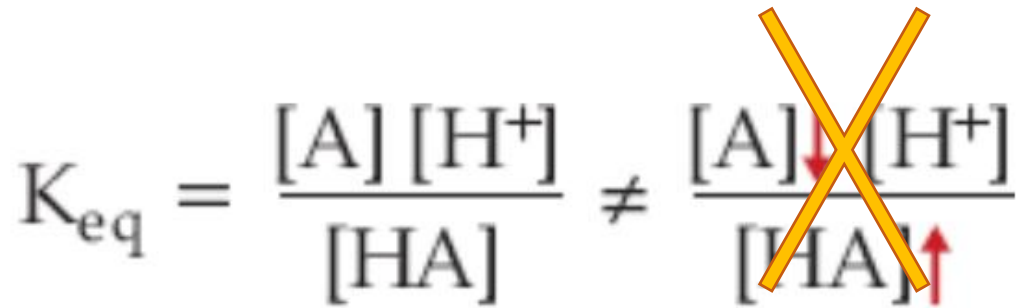
- A constante K é conhecida como constante de dissociação ou de ionização, e no caso dos ácidos é chamada de K_a.

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

Tabela 1.1 Variação de força ácida entre os ácidos fracos.

| Ácido conjugado | Base conjugada | $K_a(M)$ |
|--|--|-----------------------|
| Ácido acético CH_3COOH | Acetato CH_3COO^- | $1,7 \times 10^{-5}$ |
| Ácido carbônico* H_2CO_3 | Íon bicarbonato HCO_3^- | $1,7 \times 10^{-4}$ |
| Íon bicarbonato HCO_3^- | Carbonato CO_3^{2-} | $6,3 \times 10^{-11}$ |
| Ácido láctico $CH_3CHOHCOOH$ | Lactato $CH_3CHOHCOO^-$ | $1,4 \times 10^{-4}$ |
| Ácido fosfórico H_3PO_4 | Íon di-hidrogênio fosfato $H_2PO_4^-$ | $7,2 \times 10^{-3}$ |
| Íon di-hidrogênio fosfato $H_2PO_4^-$ | Íon mono-hidrogênio fosfato HPO_4^{2-} | $1,4 \times 10^{-7}$ |
| Íon mono-hidrogênio fosfato HPO_4^{2-} | Íon fosfato PO_4^{3-} | $3,9 \times 10^{-13}$ |
| Íon amônio NH_4^+ | Amônia NH_3 | $5,6 \times 10^{-10}$ |

Adição de ácido causa diminuição de pH, mas menos acentuada do que na ausência do efeito tampão.



Há **consumo** da base conjugada
Formação do ácido
Diminuição do pH

Adição de base causa aumento de pH,
mas menos acentuada do que na
ausência do efeito tampão

$$K_{eq} = \frac{[A][H^+]}{[HA]} \neq \frac{[A]\uparrow [H^+]}{[HA]\downarrow}$$

Há consumo do Próton e
diminuição do pH



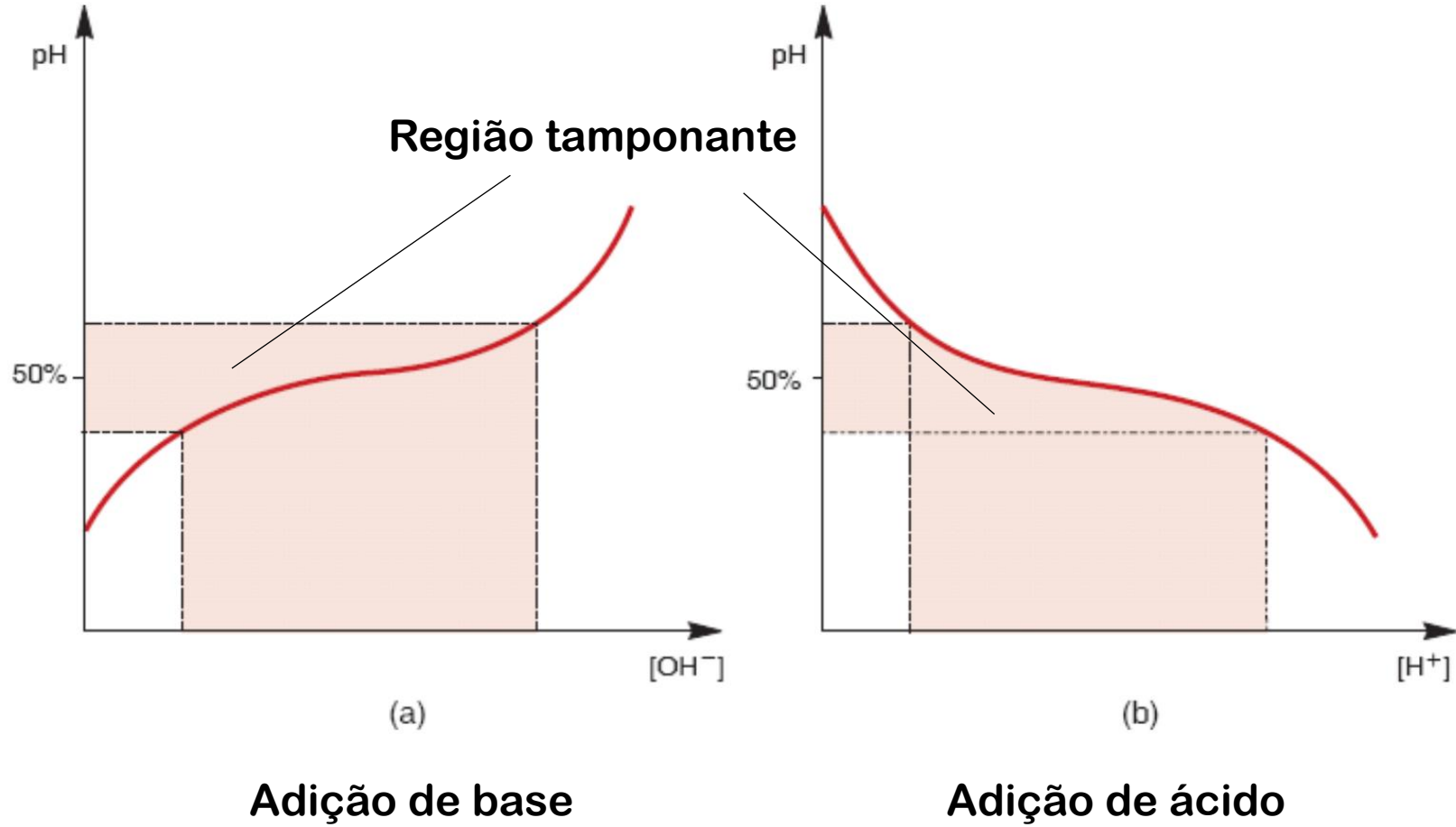
$$K_{eq} = \frac{[A][H^+]}{[HA]} = \frac{[A]\uparrow [H^+]\downarrow}{[HA]\downarrow}$$

O ácido se dissocia diminuindo
a sua concentração e
aumentando a de base
conjugada

O que é capacidade do tampão e como se calcula???

- Mesmo o sistema tampão mantendo o pH sem muitas alterações, grandes adições de álcalis ou de ácidos podem alterar drasticamente o pH da solução.
- Os sistemas tampão funcionam muito bem em uma determinada faixa.

Curvas de titulação de um ácido fraco



Equação de Henderson-Hasselbalck

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

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

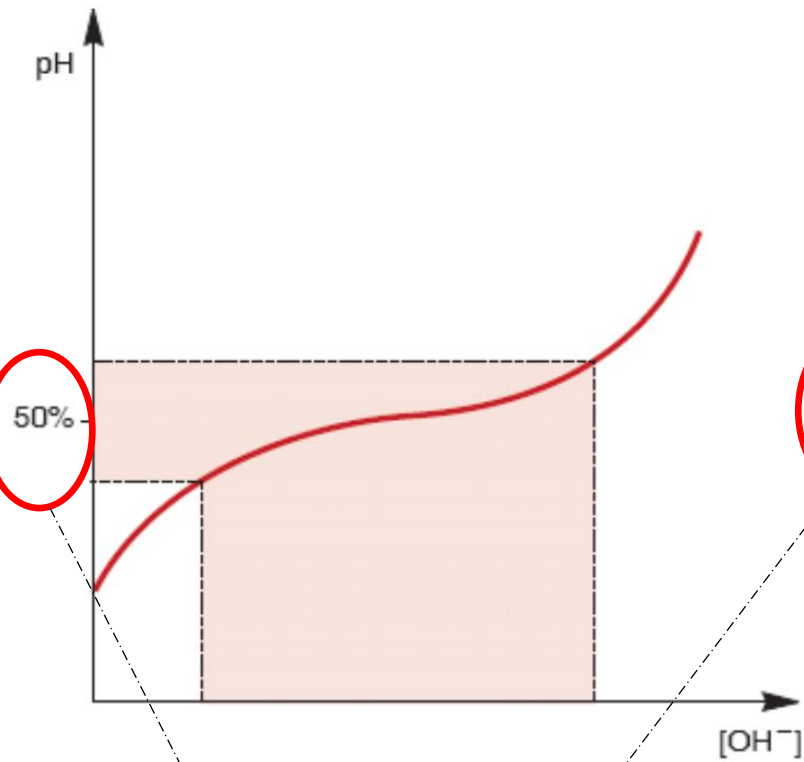
$$\log [H^+] = \log K_a + \log \frac{[HA]}{[A]}$$

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

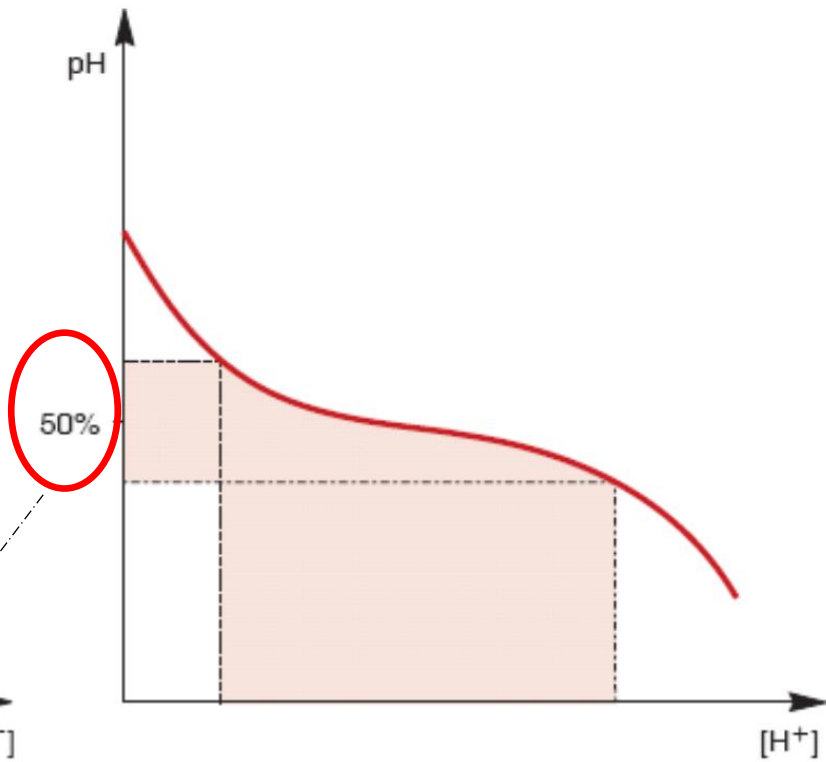
$$-\log [H^+] = -\log K_a + \log \frac{[A]}{[HA]}$$

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

Base conjugada
Ácido conjugado



(a)



(b)

50% de HA e 50% de A

Ou seja



As concentrações de ácido e base conjugadas são iguais

$$pH = pK_a + \log \frac{[A]}{[HA]} \quad \begin{array}{l} \text{Base conjugada} \\ \text{Ácido conjugado} \end{array}$$

$$\log 1 = 0$$

Portanto, no $pH = pK_a$
o tampão tem sua máxima eficiência

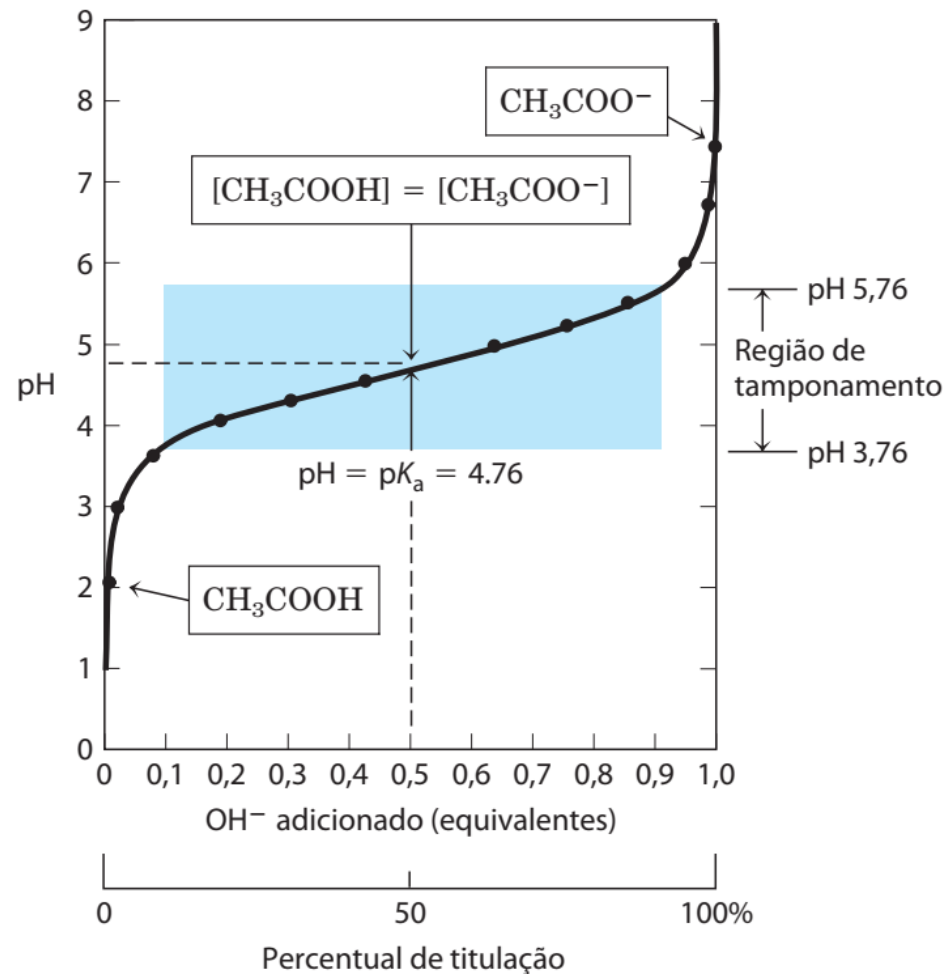
Proporção entre as espécies uma unidade de pH acima do pKa para o ácido acético.

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{H}_3\text{C}-\text{COO}^-]}{[\text{H}_3\text{C}-\text{COOH}]}$$

$$5,7 = 4,7 + \log \frac{[\text{H}_3\text{C}-\text{COO}^-]}{[\text{H}_3\text{C}-\text{COOH}]}$$

$$1 = \log \frac{[\text{H}_3\text{C}-\text{COO}^-]}{[\text{H}_3\text{C}-\text{COOH}]}$$

$$\frac{[\text{H}_3\text{C}-\text{COO}^-]}{[\text{H}_3\text{C}-\text{COOH}]} = 10$$



Proporção entre as espécies *duas* unidade de pH acima do pKa para o ácido acético.

$$6,7 = 4,7 + \log \frac{[\text{H}_3\text{C}-\text{COO}^-]}{[\text{H}_3\text{C}-\text{COOH}]}$$

$$\frac{[\text{H}_3\text{C}-\text{COO}^-]}{[\text{H}_3\text{C}-\text{COOH}]} = 100$$



Perda do efeito tamponante.
Pois há muito mais base conjugada, não resistindo à adição de mais álcali.

