

Ácidos e Bases

- Os ácidos e bases **fortes** encontram-se completamente ionizados quando em solução aquosa.
- $\text{HCl} \text{ -----} > \text{H}^+ + \text{Cl}^-$
- $\text{NaOH} \text{ -----} > \text{Na}^+ + \text{OH}^-$

Em sistemas biológicos os ácidos e bases
fracas são bastante importantes

Os ácidos e bases fracas **não** estão
completamente **ionizados** quando
dissolvidos na água

Par ácido-base conjugado

- Um **doador** de próton e seu **receptor** = par ácido-base conjugado.



Doador de prótons	Receptor de prótons
CH ₃ COOH (ácido acético)	CH ₃ COO ⁻
H ₃ PO ₄ (ácido fosfórico)	H ₂ PO ₄ ⁻
H ₂ PO ₄ ⁻ (fosfato biácido)	HPO ₄ ²⁻
HPO ₄ ²⁻ (fosfato monoácido)	PO ₄ ³⁻
NH ₄ ⁺ (amônio)	NH ₃
H ₂ CO ₃ (ácido carbônico)	HCO ₃ ⁻
HCO ₃ ⁻ (bicarbonato)	CO ₃ ²⁻
$ \begin{array}{c} \text{}^+\text{NH}_3 \\ \\ \text{CH}_2 - \text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{OH} \end{array} \end{array} \quad (\text{glicina}) $	$ \begin{array}{c} \text{}^+\text{NH}_3 \\ \\ \text{CH}_2 - \text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{O}^- \end{array} \end{array} $
$ \begin{array}{c} \text{}^+\text{NH}_3 \\ \\ \text{CH}_2 - \text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{O}^- \end{array} \end{array} $	$ \begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 - \text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{O}^- \end{array} \end{array} $

Cada ácido tem uma tendência para perder o seu próton em solução aquosa. Quanto mais **forte** é o ácido, **maior** a tendência para perder o próton.

- A tendência de qualquer ácido perder um próton e formar a sua base conjugada é definida pela **constante de equilíbrio** da reação reversível.



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

As constantes de equilíbrio para reações de **ionização** são chamadas de constante de **dissociação**

São geralmente designadas por **K_a**

Os valores de pKa são análogos ao pH e são definidos pela equação:

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

- Quanto **mais** fortemente um ácido se dissocia, **menor** é o seu pKa

Constantes de dissociação de alguns ácidos. Os ácidos mais fortes como o fórmico tem constante de dissociação maiores

Ácido	K_a (M)	pK_a
HCOOH (ácido fórmico)	$1,78 \times 10^{-4}$	3,75
CH ₃ COOH (ácido acético)	$1,74 \times 10^{-5}$	4,76
CH ₃ CH ₂ COOH (ácido propiônico)	$1,35 \times 10^{-5}$	4,87
CH ₃ CH(OH)COOH (ácido láctico)	$1,38 \times 10^{-4}$	3,86
H ₃ PO ₄ (ácido fosfórico)	$7,25 \times 10^{-3}$	2,14
H ₂ PO ₄ ⁻ (fosfato biácido)	$1,38 \times 10^{-7}$	6,86
HPO ₄ ²⁻ (fosfato monoácido)	$3,98 \times 10^{-13}$	12,4
H ₂ CO ₃ (ácido carbônico)	$1,70 \times 10^{-4}$	3,77
HCO ₃ ⁻ (bicarbonato)	$6,31 \times 10^{-11}$	10,2
NH ₄ ⁺ (amônio)	$5,62 \times 10^{-10}$	9,25

Monoprotic acids

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

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

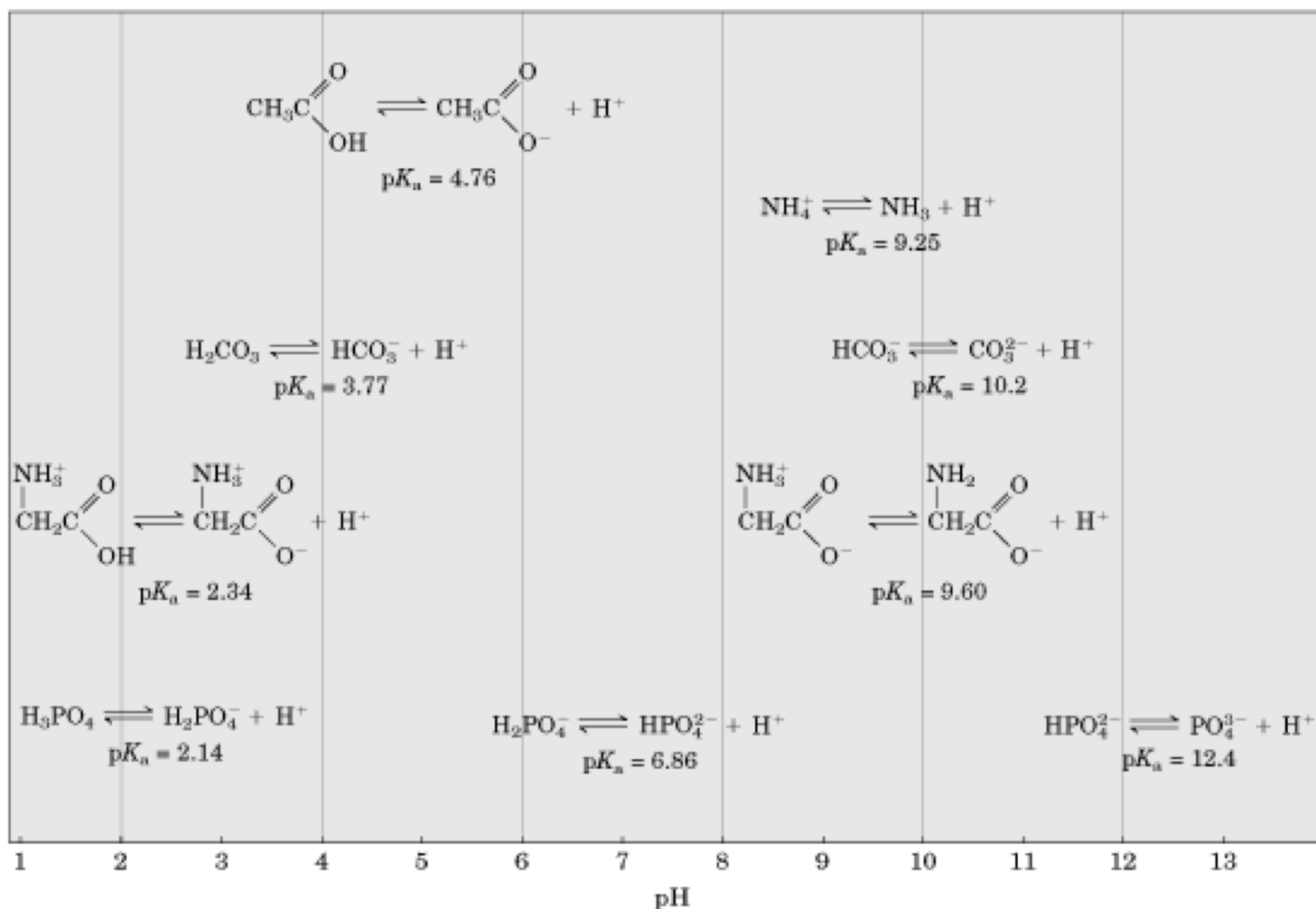
Diprotic acids

Carbonic acid
 ($K_a = 1.70 \times 10^{-4} \text{ M}$);
 Bicarbonate
 ($K_a = 6.31 \times 10^{-11} \text{ M}$)

Glycine, carboxyl
 ($K_a = 4.57 \times 10^{-3} \text{ M}$);
 Glycine, amino
 ($K_a = 2.51 \times 10^{-10} \text{ M}$)

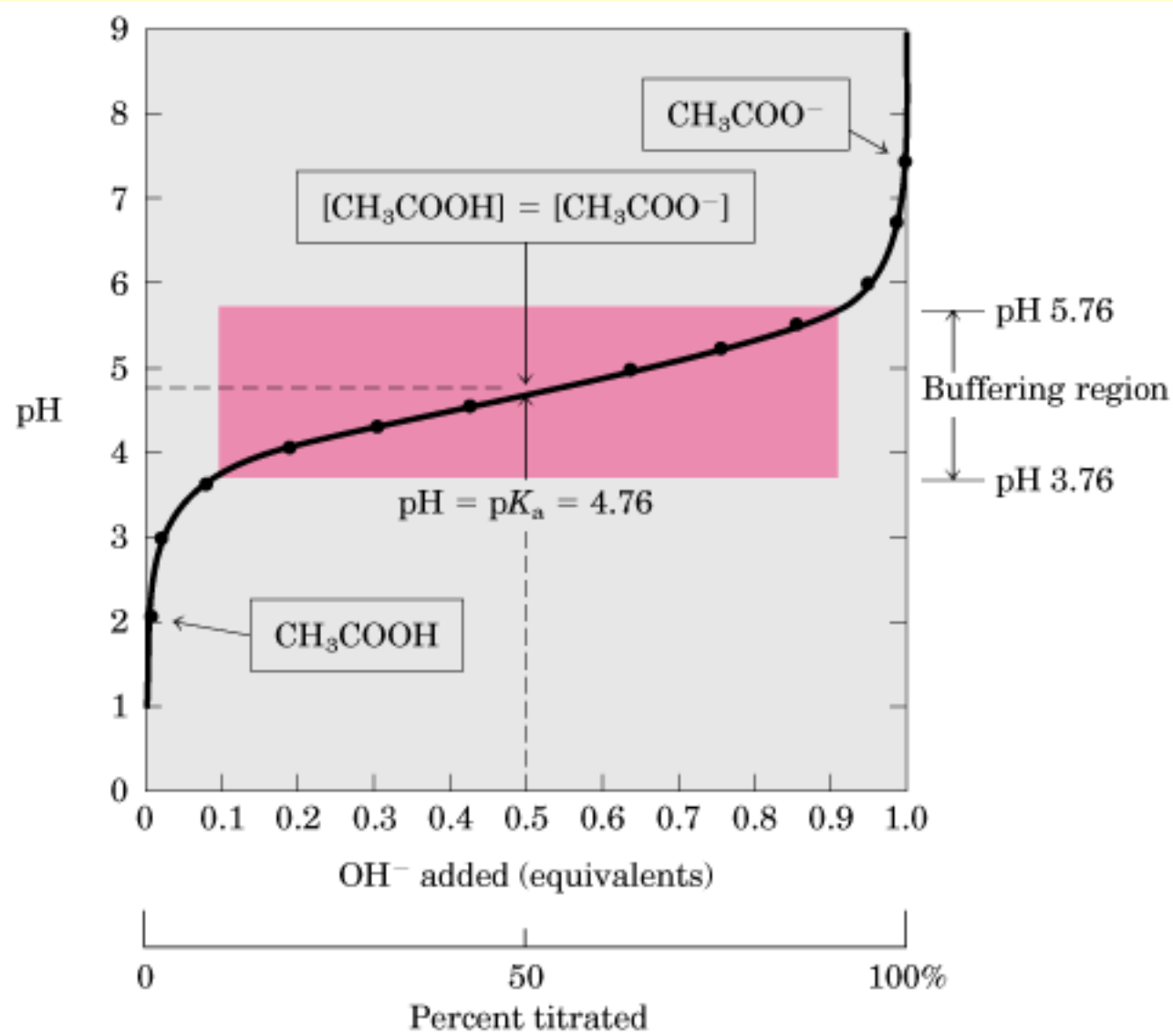
Triprotic acids

Phosphoric acid
 ($K_a = 7.25 \times 10^{-3} \text{ M}$);
 Dihydrogen phosphate
 ($K_a = 1.38 \times 10^{-7} \text{ M}$);
 Monohydrogen phosphate
 ($K_a = 3.98 \times 10^{-13} \text{ M}$)



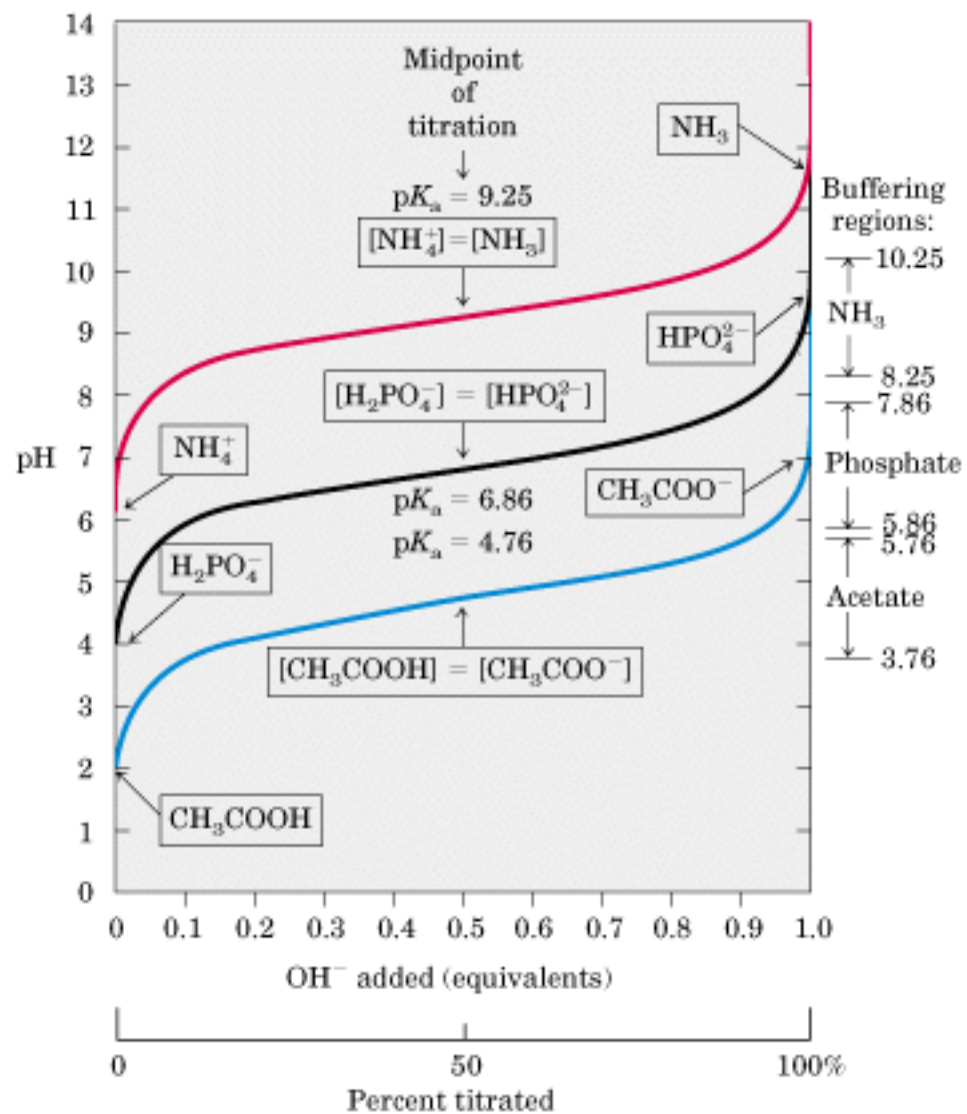
A curva de titulação revela o pKa dos ácidos fracos

- A curva de titulação é usada para determinar a concentração de um ácido em uma solução.



No início da titulação, antes que qualquer NaOH seja adicionado, o ácido acético já está ligeiramente ionizado, em uma extensão que pode ser calculada a partir da sua constante de ionização.

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{Ac}^-]}{[\text{HAc}]} = 1,74 \times 10^{-5} \text{M}$$



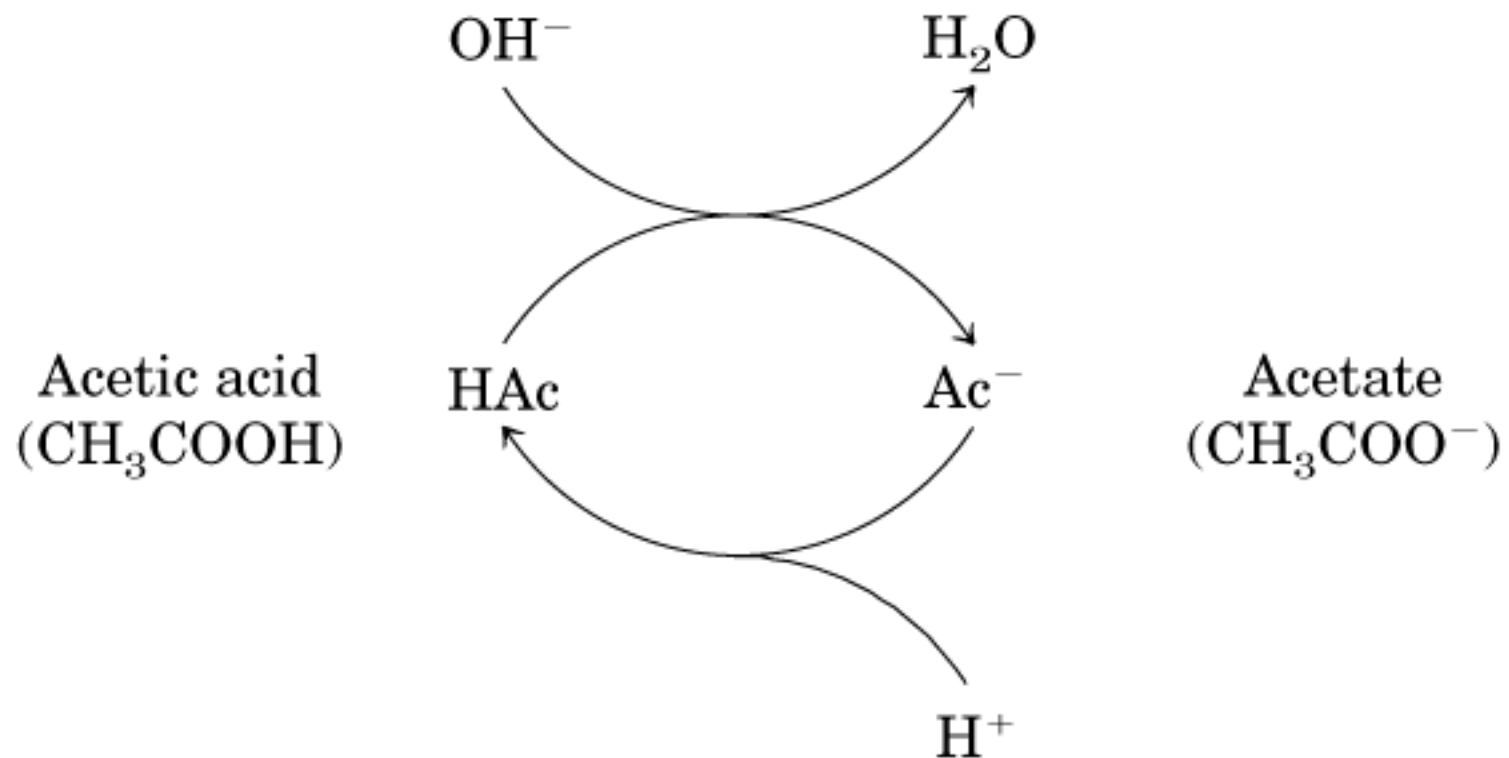
Ação tamponante contra variações de pH

- Quase todos os processos biológicos são dependentes de pH
- As enzimas que catalisam as reações celulares e muitas das biomoléculas possuem grupos ionizáveis com valores de pKa característicos
- As células e os organismos mantêm um pH citosólico constante e específico, geralmente próximo de pH 7,0, que mantém as biomoléculas em seu iônico ótimo

Os **tampões** são misturas de **ácidos fracos** e suas **bases conjugadas**

- Os **tampões** são misturas que em solução aquosa dão a estas soluções a propriedade de **resistir** às **variações de pH**
- A região de tamponamento pode ser reconhecida na curva de titulação de um ácido fraco.
- No ponto médio da região tamponante, onde a concentração do doador se **igual**a a do receptor, o poder tamponante é máximo.

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



$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{Ac}^-]}{[\text{HAc}]}$$

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

A equação de Henderson-Hasselbalch

- A relação quantitativa entre o valor do pH, a ação tamponante da mistura ácido-fraco/base conjugada e o pka do ácido fraco é dada pela equação de Henderson-Hasselbalch.
- As curvas de titulação dos ácidos fracos têm formas quase idênticas sugerindo que todas elas refletem uma relação fundamental.
- As curvas são expressas pela equação de Henderson-Hasselbalch.

é apenas uma forma útil de redefinir a expressão para a constante de dissociação de um ácido fraco.

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

primeiro resolve-se para $[H^+]$:

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

calculando-se o logaritmo negativo dos dois lados:

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

substituindo $-\log [H^+]$ por pH, e $-\log K_a$ por pK_a :

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

invertendo-se a fração $-\log [HA]/[A^-]$ inverte-se o sinal, e obtemos a equação de Henderson-Hasselbalch:

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

de uma forma mais genérica:

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

a qual pode ser escrita em sua forma genérica:

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{a}} + \log \frac{[\text{receptor de prótons}]}{[\text{doador de prótons}]}$$

Com essa equação, fica fácil demonstrar que:

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log 1,0 = \text{p}K_a + 0 = \text{p}K_a$$

Calcule o pK_a do ácido láctico sabendo-se que quando a concentração de ácido láctico livre em uma solução é $0,010M$ e a concentração de lactato é $0,087M$, o pH desta solução é $4,80$.

$$pH = pK_a + \log \frac{[\text{lactato}]}{[\text{ác. láctico}]}$$

$$pK_a = pH - \log \frac{[\text{lactato}]}{[\text{ác. láctico}]}$$

$$= 4,80 - \log \frac{0,087}{0,010} = 4,80 - \log 8,7$$

$$= 4,80 - 0,94 = 3,86 \quad (\text{resposta})$$

Calcule o pH de uma mistura contendo ácido acético 0,1M e acetato de sódio 0,2M. O pK_a do ácido acético é 4,76.

$$\begin{aligned} \text{pH} &= pK_a + \log \frac{[\text{acetato}]}{[\text{ácido acético}]} \\ &= 4,76 + \log \frac{0,2}{0,1} = 4,76 + 0,301 \\ &= 5,06 \quad (\text{resposta}) \end{aligned}$$

Calcule a relação entre as concentrações de acetato e de ácido acético necessária para que esse sistema tampão tenha pH 5,30.

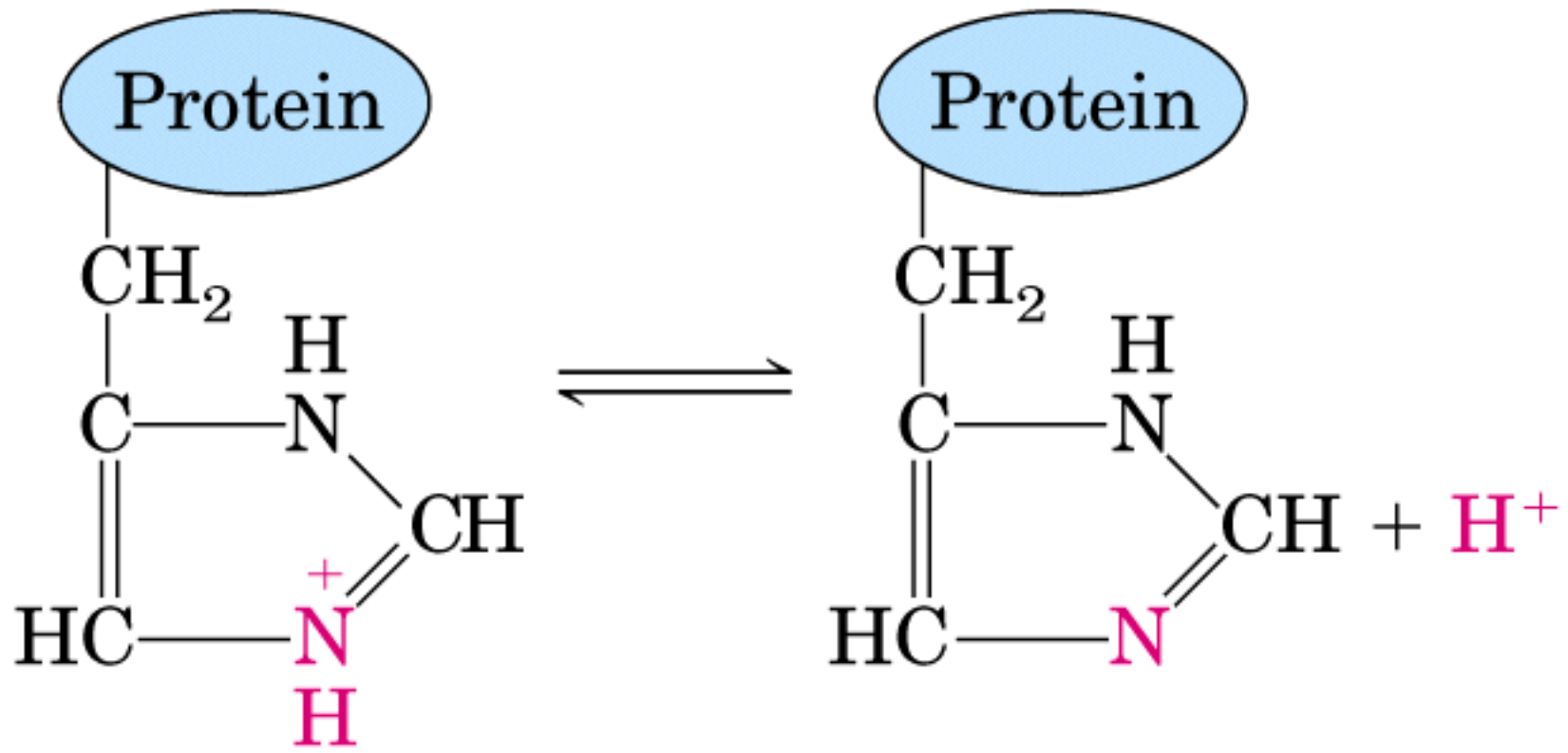
$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{acetato}]}{[\text{ácido acético}]}$$

$$\begin{aligned} \log \frac{[\text{acetato}]}{[\text{ácido acético}]} &= \text{pH} - \text{p}K_a \\ &= 5,30 - 4,76 = 0,54 \end{aligned}$$

$$\log \frac{[\text{acetato}]}{[\text{ácido acético}]} = \text{antilog } 0,54 = 3,47 \text{ (resposta)}$$

Os ácidos gracos e as bases fracas tamponam as células e os tecidos

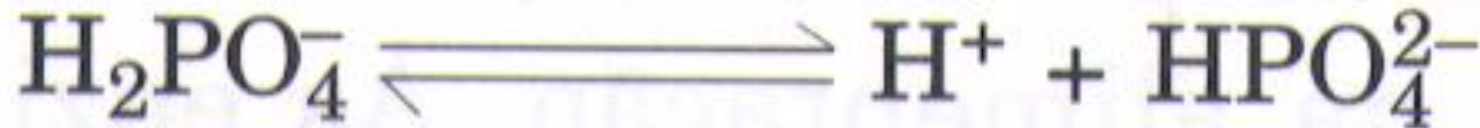
- O citoplasma das células contém altas concentrações de proteínas, que possuem muitos aminoácidos com grupos funcionais que são ou ácidos ou bases fracas.
- A cadeia lateral do aminoácido histidina, por exemplo, tem um pK_a de 6,0 e proteínas contendo resíduos de histidina podem tamponar ao redor do pH neutro.



O fosfato e o bicarbonato são tampões biológicos importantes

- A primeira linha de defesa dos organismos contra variações do pH interno é fornecida pelos tampões.
- Dois dos tampões biológicos importantes são o sistema **fosfato** e **bicarbonato**.
- O sistema tampão fosfato, age no **citoplasma** de todas as células.

O tampão fosfato



- é tamponante efetivo dos fluidos intracelulares
- **pKa= 6,86** (resiste às variações entre pH 6,4-7,4)
- nos mamíferos, os fluidos extracelulares e a maioria dos compartimentos citoplasmáticos tem pH na região de **6,9-7,4**

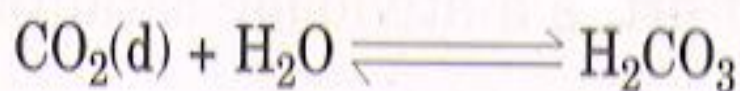
O plasma sanguíneo é tamponado em parte, pelo sistema tampão bicarbonato, que consiste de **ácido carbônico** como doador de prótons (H_2CO_3) e do **bicarbonato** (HCO_3^-) como receptor.



este sistema tem uma constante de equilíbrio dada por:

$$K_1 = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]}$$

e funciona como um tampão da mesma forma como outros pares ácido-base conjugados. Entretanto, ele é único no fato de um de seus componentes, o ácido carbônico, ser composto de dióxido de carbono dissolvido (d) e água. De acordo com a reação reversível

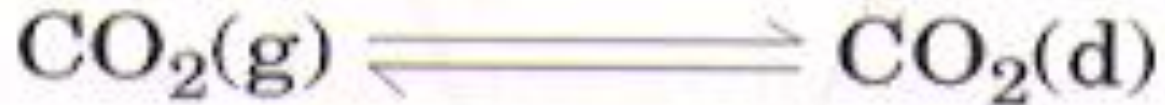




a qual tem uma constante de equilíbrio dada pela expressão

$$K_2 = \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]}{[\text{CO}_2(\text{d})][\text{H}_2\text{O}]}$$

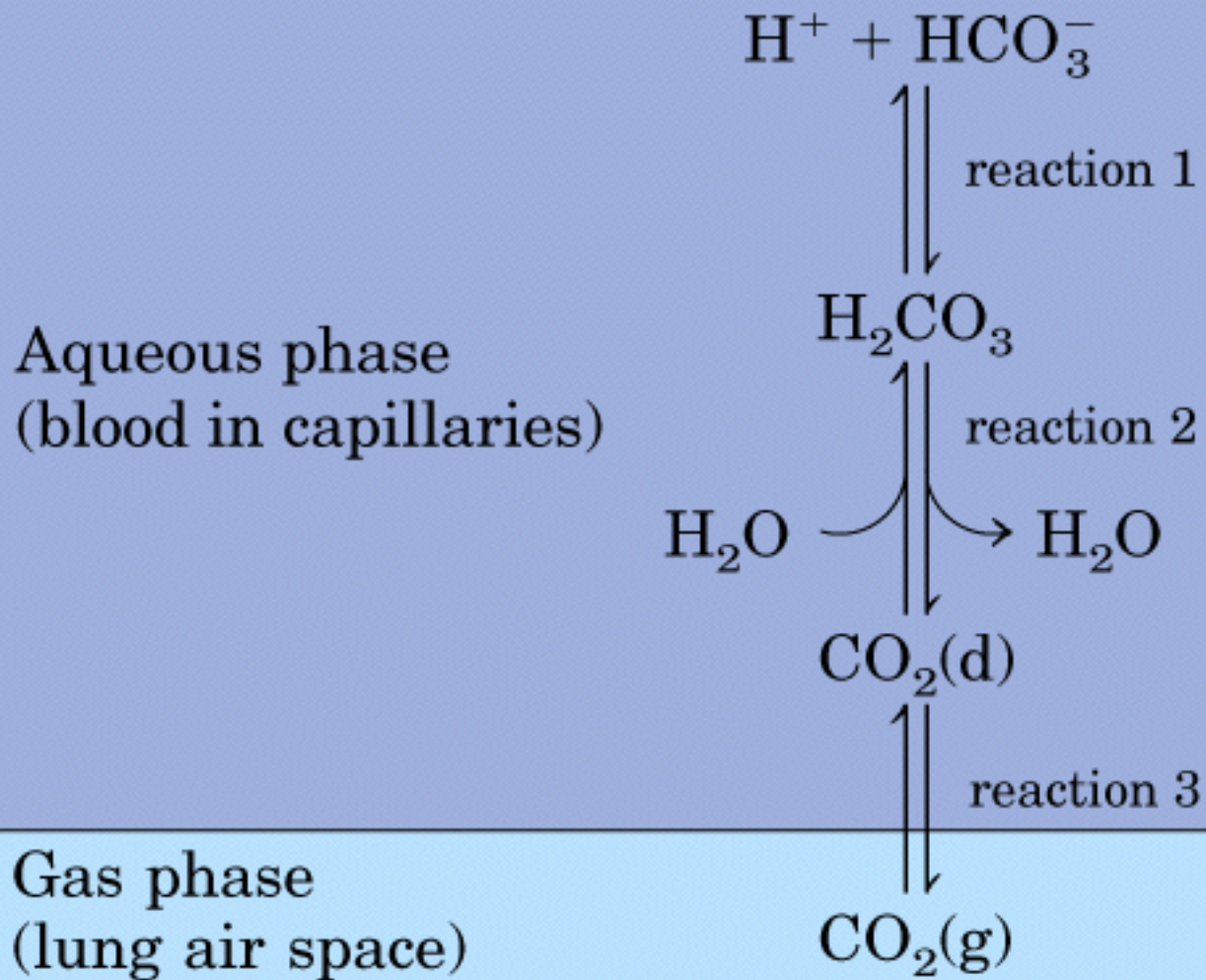
o CO₂ é um **gás** em condições normais e a concentração de CO₂ dissolvido é:



$$K_3 = \frac{[\text{CO}_2(\text{d})]}{[\text{CO}_2(\text{g})]}$$

o pH do sistema tampão bicarbonato

- O pH do sistema tampão bicarbonato depende da $[\text{H}_2\text{CO}_3]$ e $[\text{HCO}_3^-]$
- A $[\text{H}_2\text{CO}_3]$ depende do CO_2 (d)
- O CO_2 (d) depende da concentração ou da pressão parcial do CO_2 na fase gasosa.



Sangue, pulmões e tampões

- Nos animais com pulmões, o sistema tampão bicarbonato é um tampão fisiológico efetivo em pH próximo a 7,4
- O pKa do ácido carbônico (H_2CO_3) = 3,77
- Isso é possível porque o H_2CO_3 do plasma sanguíneo está em equilíbrio com um grande reservatório de CO_2 localizado no espaço aéreo do pulmão.
- A concentração de CO_2 dissolvido pode ser ajustada rapidamente através da respiração pulmonar.

O controle do pH sanguíneo

- O tampão bicarbonato é um importante tampão dos fluidos corporais.
- A concentrações de bicarbonato e ácido carbônico são reguladas pelo **sistema respiratório** e pelos **rins**.

O controle respiratório do pH

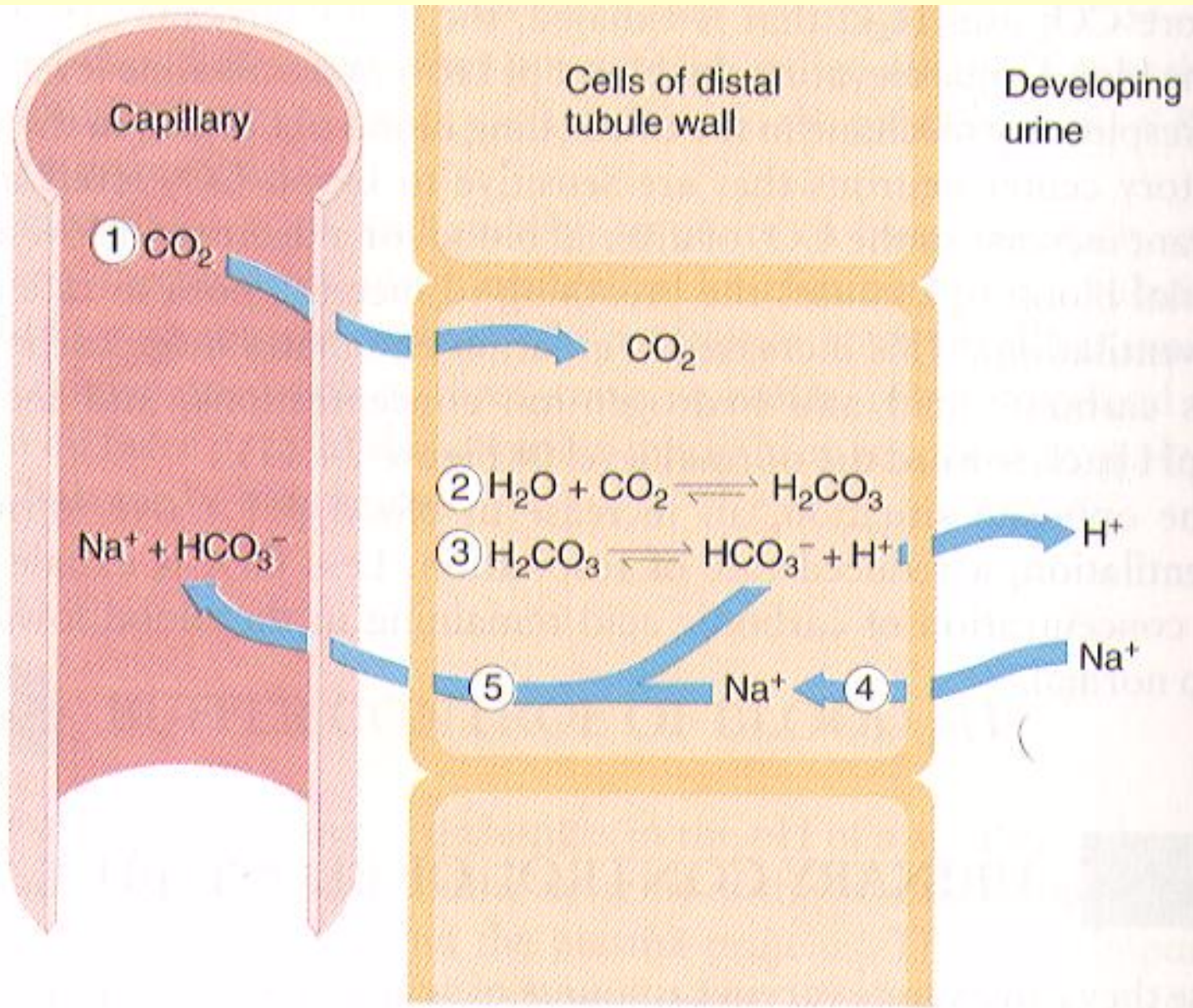
- O mecanismo de controle respiratório do pH do sangue começa no cérebro com neurônios de controle do centro respiratório que são sensíveis aos níveis de CO_2 do sangue e ao pH.
- Um aumento do CO_2 arterial, ou um **decréscimo do pH** para 7.38 leva a uma **hiperventilação** que elimina o CO_2 .
- Em oposição, um **aumento no pH** do sangue causa **hipoventilação**.

O controle urinário do pH

- Por sua capacidade de poder excretar quantidades diversas de ácidos e bases, o rim, como o pulmão, tem papel importante no controle do pH

Excreção de H^+ pelo rim

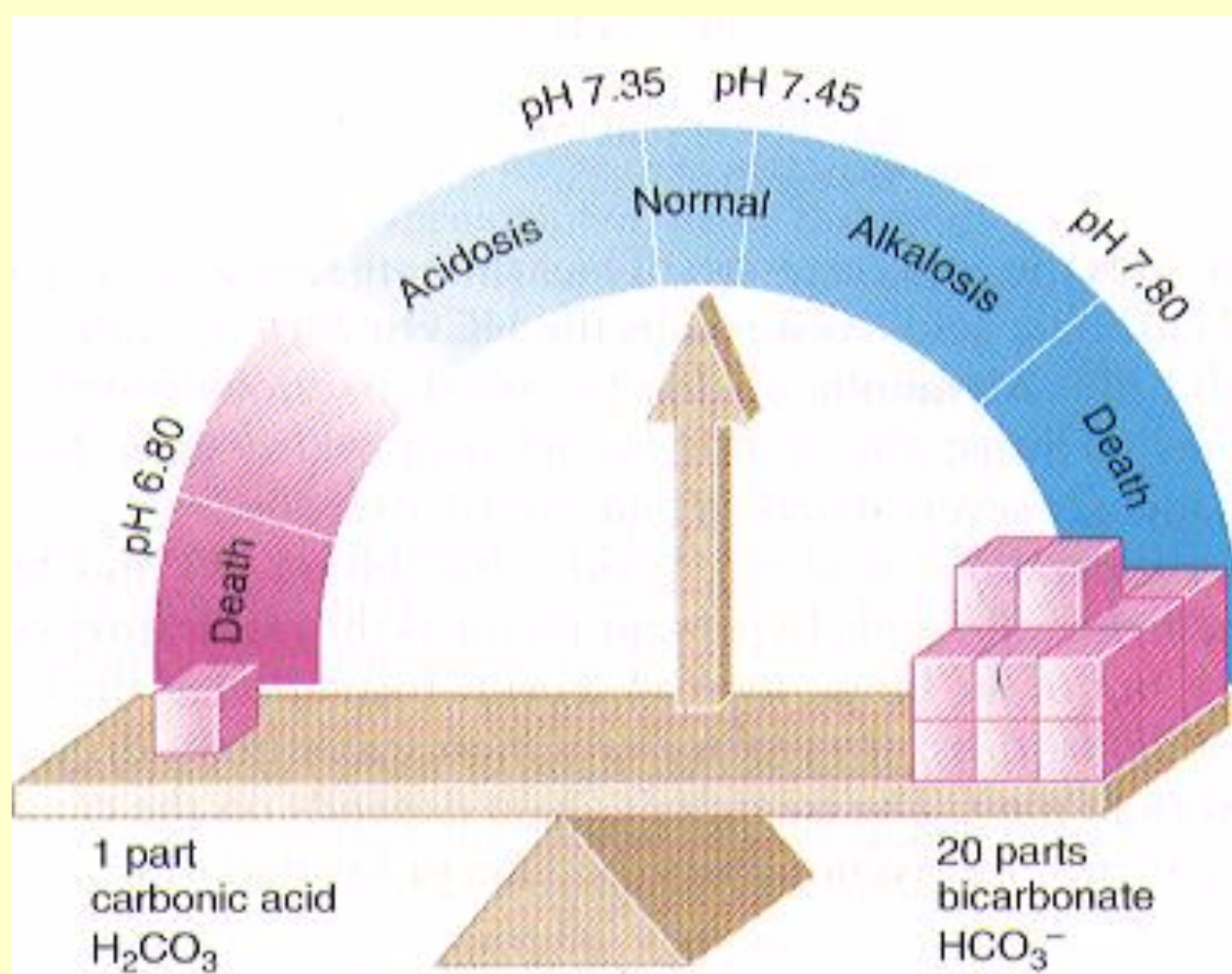
- CO_2 difunde dos capilares sanguíneos para o rim
- H_2O e CO_2 reagem para dar ácido carbônico reação catalisada pela anidrase carbônica.
- O ácido carbônico se ioniza dando H^+ e bicarbonato.
- O H^+ se difunde na urina
- Para cada H^+ que entra na urina, um íon sódio entra nos capilares da corrente sanguínea.



O resultado é a conversão de CO_2 em bicarbonato

- Tanto o decréscimo do CO_2 , quanto o aumento do HCO_3^- elevam os níveis do pH sanguíneo para valores normais.
- A urina que estava se formando, ficou com os H^+ que reagem com tampões presentes na urina, como o fosfato
- $\text{H}^+ + \text{HPO}_4^{2-} \text{ -----} \rightarrow \text{H}_2\text{PO}_4^-$
- A presença do tampão fosfato previne a urina de ficar muito ácida ($\text{pH} < 6$)

O pH do sangue depende da concentração relativa de **ácido carbônico** e **bicarbonato**



1 part
carbonic acid
 H_2CO_3

20 parts
bicarbonate
 HCO_3^-

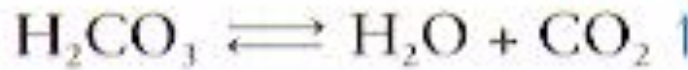
The normal ratio of 1 part H_2CO_3 to 20 parts HCO_3^- indicating that the body is in acid-base balance

Acidose e Alcalose

- Dois adjetivos descrevem a origem geral do desbalanço no pH dos fluidos do corpo.
- **Acidose e alcalose** respiratória resulta de padrões **respiratórios** anormais.
- **Acidose e alcalose metabólica** resulta de outros fatores metabólicos que não a respiração.

Alcalose Respiratória

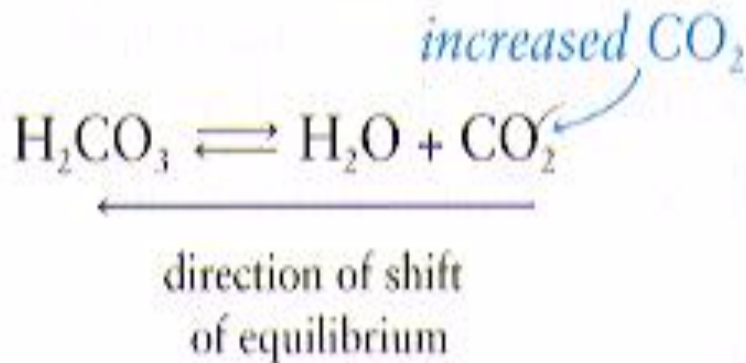
- Causada por hiperventilação, respiração rápida e profunda. Muito CO₂ é exalado.
- Histeria, ansiedade, choro prolongado
- O tratamento consiste em re-respirar o próprio ar, administração de CO₂ ou eliminar as causas.



→
direction of shift to
restore equilibrium

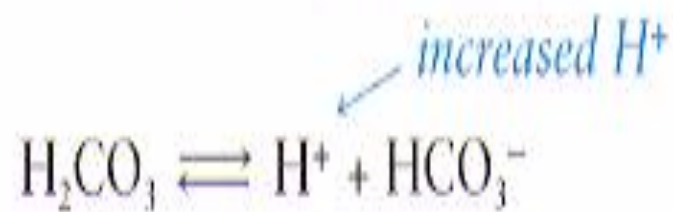
Acidose respiratória

- Causada por **respiração lenta** (hipoventilação) que pode ser resultante de overdose de narcóticos ou barbitúricos.
- Anestesiastas tem que estar bastante atentos a esse problema. Doenças pulmonares como enfisema e pneumonia também provocam acidose.
- O tratamento consiste na administração intravenosa de solução de bicarbonato de sódio.



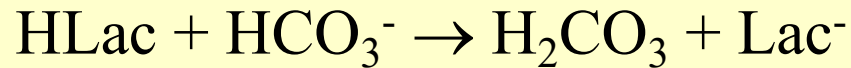
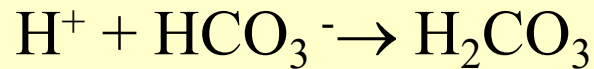
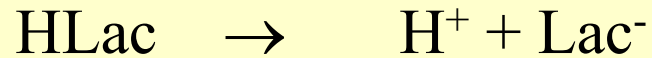
Acidose Metabólica

- Diversos processos metabólicos produzem substâncias ácidas que liberam H^+
- A difusão dessas substâncias na corrente sanguínea causa um deslocamento no equilíbrio ácido carbônico-bicarbonato
- Esse é um problema sério em diabete mellitus e também pode ocorrer temporariamente durante exercícios físicos pesados.
- Os sintomas são **hiperventilação**, aumento da formação de urina, sede, etc.
- O tratamento depende da causa e pode envolver terapia com insulina, bicarbonato intravenoso ou hemodiálise.



direction of shift to
restore equilibrium

Ácido láctico produzido durante a contração muscular



Ácido + forte Ácido + fraco

Alcalose Metabólica

- Neste caso, o corpo perdeu ácido de alguma forma. Pode ser por vômitos prolongados, ou a ingestão de substâncias alcalinas. Uso excessivo de bicarbonato de sódio para o estômago, etc.
- Neste caso, os centros respiratórios respondem com hipoventilação.

Condition**Causes***Respiratory*Acidosis: $\text{CO}_2 \uparrow$ pH \downarrow

Hypoventilation, blockage of diffusion within lungs, respiratory center depressants

Alkalosis: $\text{CO}_2 \downarrow$ pH \uparrow

Hyperventilation, excitement, trauma

*Metabolic*Acidosis: $\text{H}^+ \uparrow$ pH \downarrow

Kidney failure, prolonged diarrhea, ketone bodies from diabetes mellitus

Alkalosis: $\text{H}^+ \downarrow$ pH \uparrow

Kidney disease, prolonged vomiting, excessive intake of baking soda