

I. Água

- Pontes de hidrogênio;
- Solvente
- Ionização da água e pH

II. Ácidos fracos e base conjugada – Tampão (pH e pKa) e Curvas de titulação

III. Água como reagente (reações de condensação e hidrólise)

Água como solvente

A água é polar. Portanto, ela dissolve...

Compostos polares e/ou carregados

“semelhante dissolve semelhante”

A água como solvente

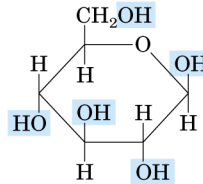
- A solubilidade depende da habilidade de um **solvente interagir com o soluto** mais intensamente do que com partículas do próprio solvente.
- O caráter polar da água a torna excelente solvente para compostos polares e iônicos-**hidrofílicos**

table 4-2

Some Examples of Polar, Nonpolar, and Amphipathic Biomolecules
(Shown as Ionic Forms at pH 7)

Polar

Glucose

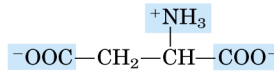


Polar groups
 Nonpolar groups

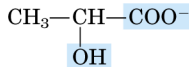
Glycine



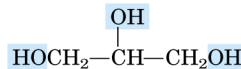
Aspartate



Lactate



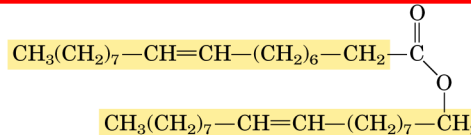
Glycerol



Hidrofílicos

Nonpolar

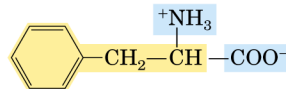
Typical wax



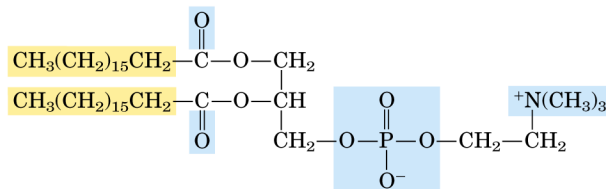
Hidrofóbicos

Amphipathic

Phenylalanine



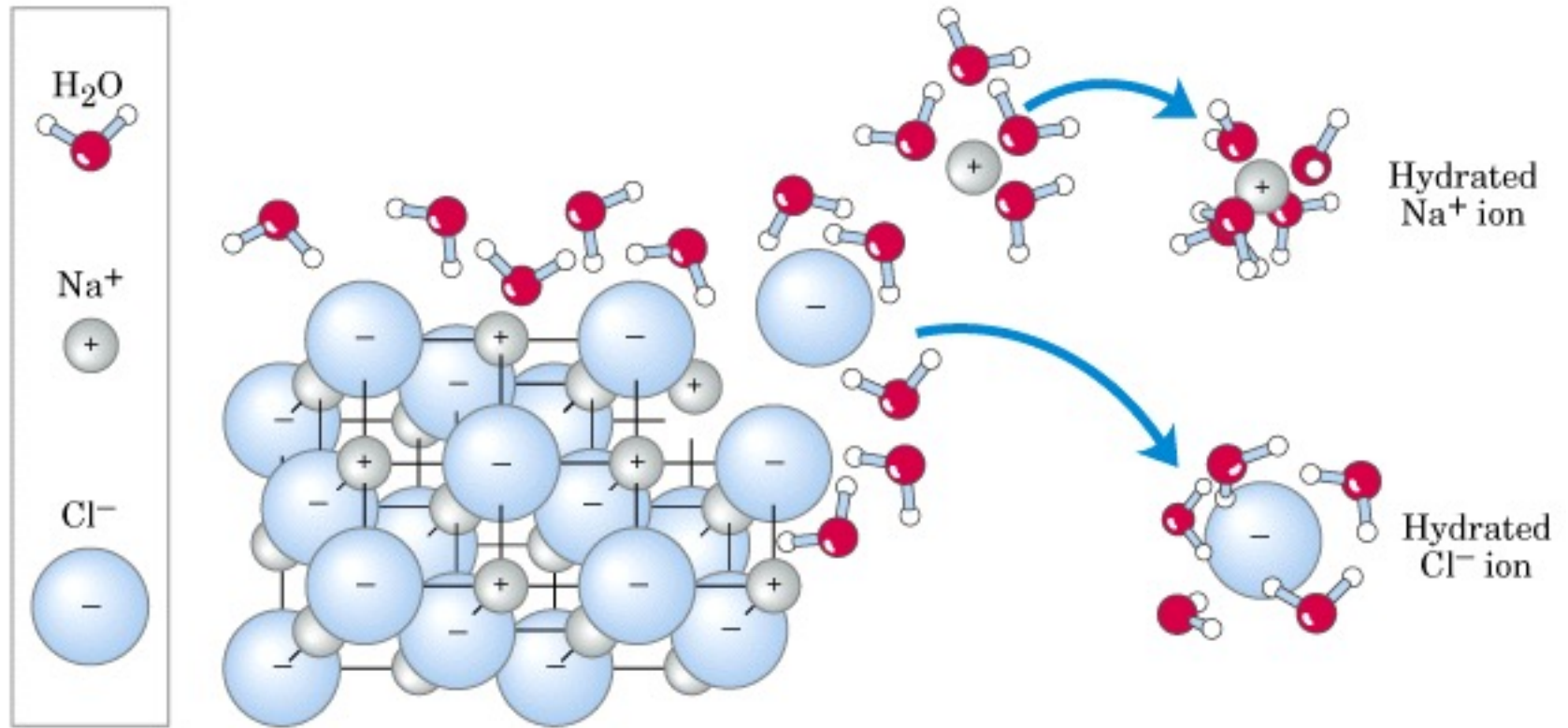
Phosphatidylcholine



Anfipáticos

amphi: ambos
pathos: paixão

Como a água dissolve os sais?



NaCl

Sais são solubilizados pela água por hidratação...

Gases são solúveis em água?

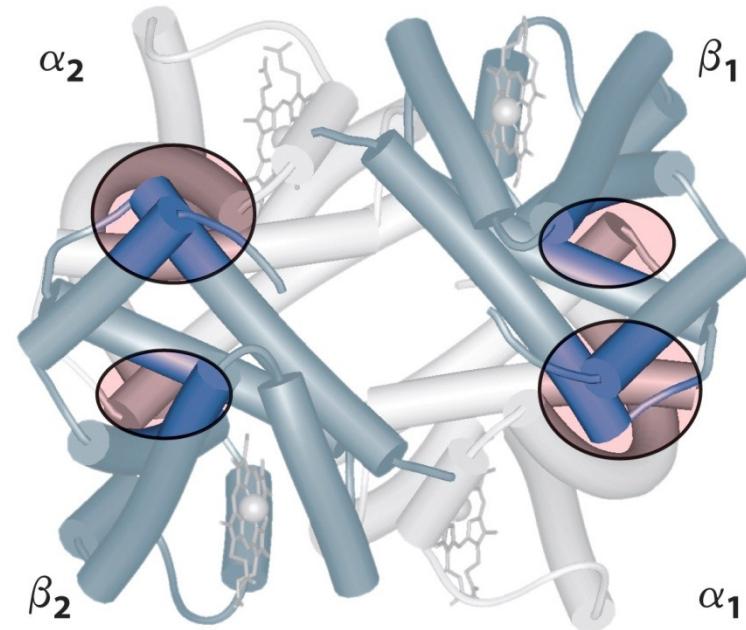
table 4-3

Solubilities of Some Gases in Water			
Gas	Structure*	Polarity	Solubility in water (g/L) [†]
Nitrogen	$\text{N}\equiv\text{N}$	Nonpolar	0.018 (40 °C)
Oxygen	$\text{O}=\text{O}$	Nonpolar	0.035 (50 °C)
Carbon dioxide	$\overset{\delta^-}{\leftarrow} \text{O}=\text{C}=\text{O} \rightarrow \overset{\delta^-}{\leftarrow}$	Nonpolar	0.97 (45 °C)
Ammonia	$\begin{array}{c} \text{H} & \text{H} & \text{H} \\ & & / \\ & \text{N} & \\ & & \downarrow \delta^- \end{array}$	Polar	900 (10 °C)
Hydrogen sulfide	$\begin{array}{c} \text{H} & & \text{H} \\ & \backslash & / \\ & \text{S} & \\ & & \downarrow \delta^- \end{array}$	Polar	1,860 (40 °C)

*The arrows represent electric dipoles; there is a partial negative charge (δ^-) at the head of the arrow, a partial positive charge (δ^+ ; not shown here) at the tail.

[†]Note that polar molecules dissolve far better even at low temperatures than do nonpolar molecules at relatively high temperatures.

A Hemoglobina possui 4 sítios de ligação ao O₂



-Estrutura Quaternária

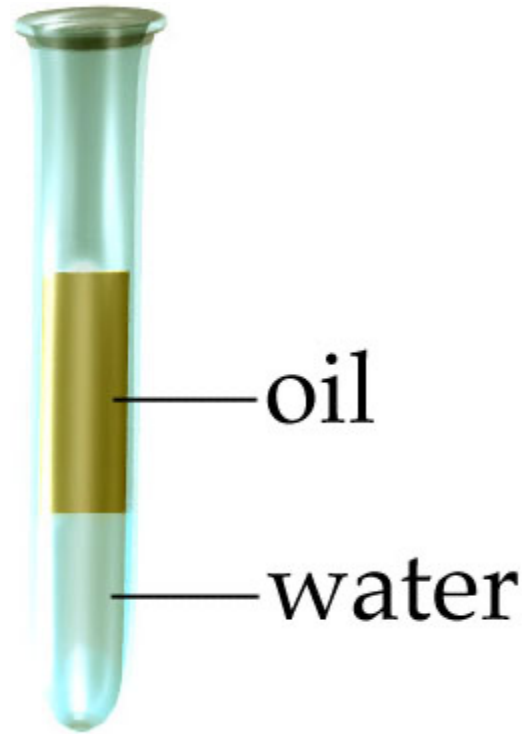
2 unidades α e 2 unidades β

-Interação forte entre as subunidades α e β.

Compostos não-polares

- Quando a água é misturada com um hidrocarboneto como o benzeno, o hexano, etc, formam-se duas fases.
- Compostos não-polares são chamados **hidrofóbicos**.
- São incapazes de interagir de forma energeticamente favorável com as moléculas de água

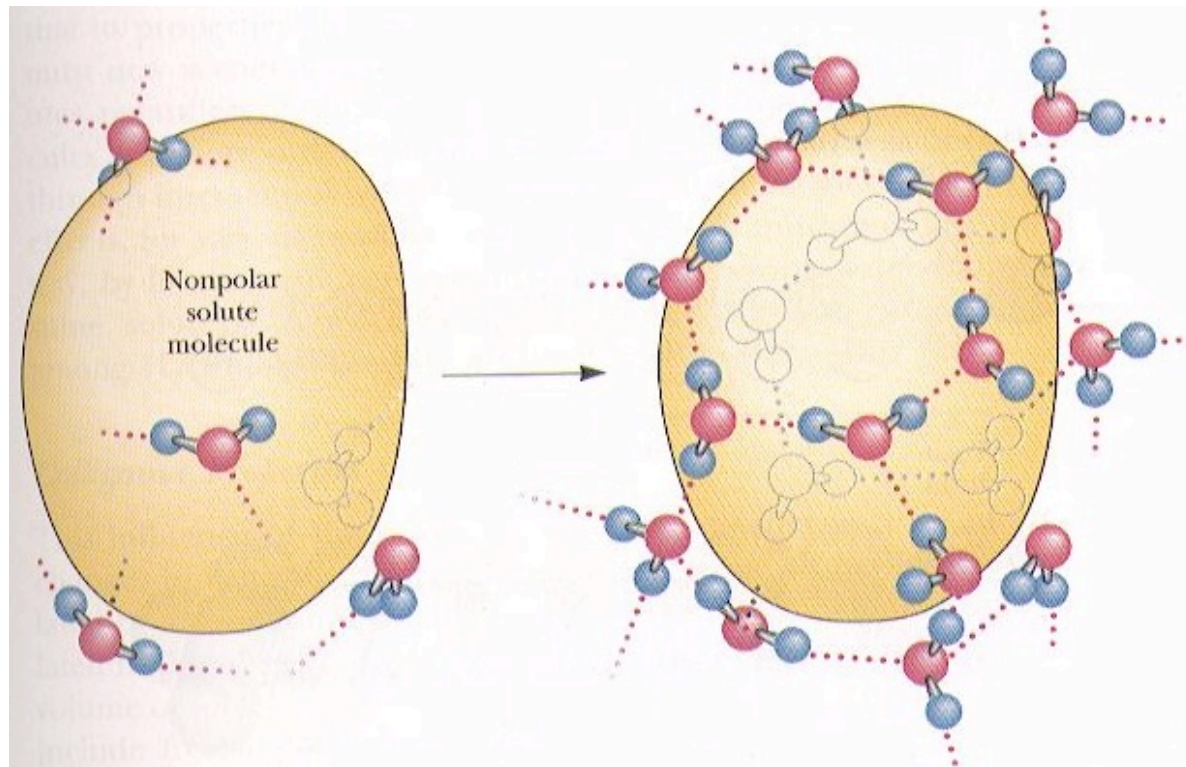
Como se comporta os compostos apolares em água?



- Quando a água é misturada com um hidrocarboneto como o benzeno, o hexano, (compostos hidrofóbicos) etc, formam-se duas fases.

Interações hidrofóbicas

- O contato de um composto hidrofóbico com a água é acompanhado por uma reorganização da água ao redor do soluto.
- As pontes de H entre uma molécula de água com a outra tendem a formar uma jaula ao redor do soluto.
- Isso acarreta organização da água- **diminuição da entropia**.
- Quando duas moléculas não polares se encontram a junção das gaiolas de solvatação vai levar a menor organização da água -**interação hidrofóbica**.

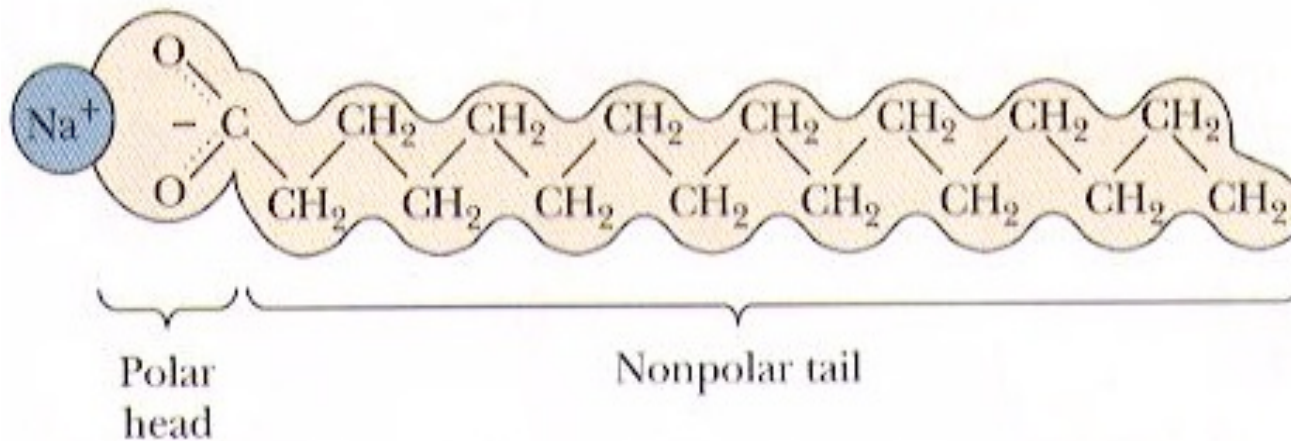


Os grupos apolares agregam-se para fugir da água

Compostos Anfipáticos: Tem regiões que são polares e regiões que são não polares

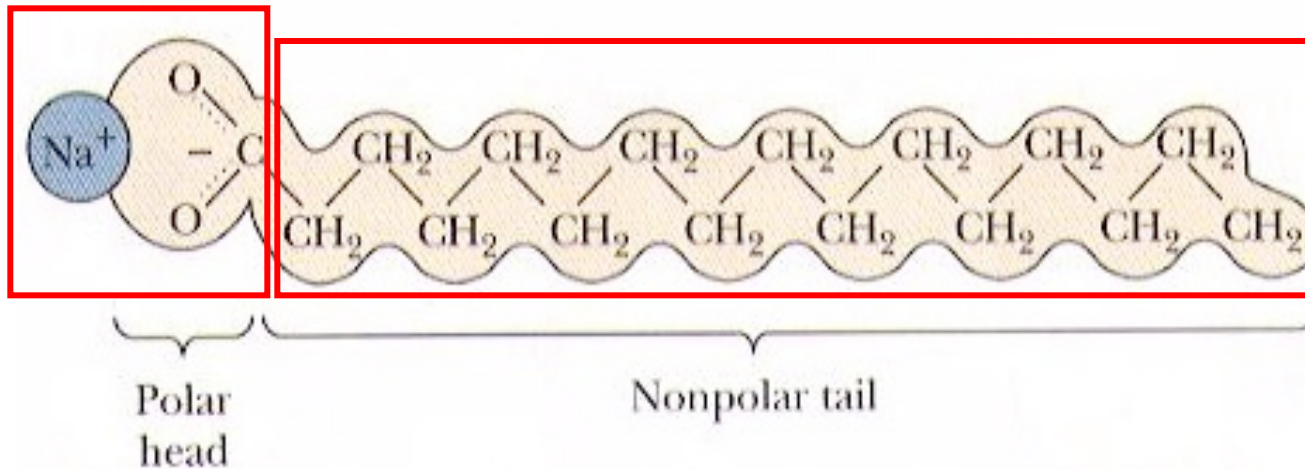
The sodium salt of palmitic acid: Sodium palmitate
($\text{Na}^+ \text{OOC}(\text{CH}_2)_{14}\text{CH}_3$)

Ácido graxo



Como se comporta os compostos anfipáticos em água?

The sodium salt of palmitic acid: Sodium palmitate
($\text{Na}^+ \text{OOC}(\text{CH}_2)_{14}\text{CH}_3$)



Compostos Anfipáticos: Micelas

(Tem regiões polares e apolares)

(a) Micelle

(b) Bilayer

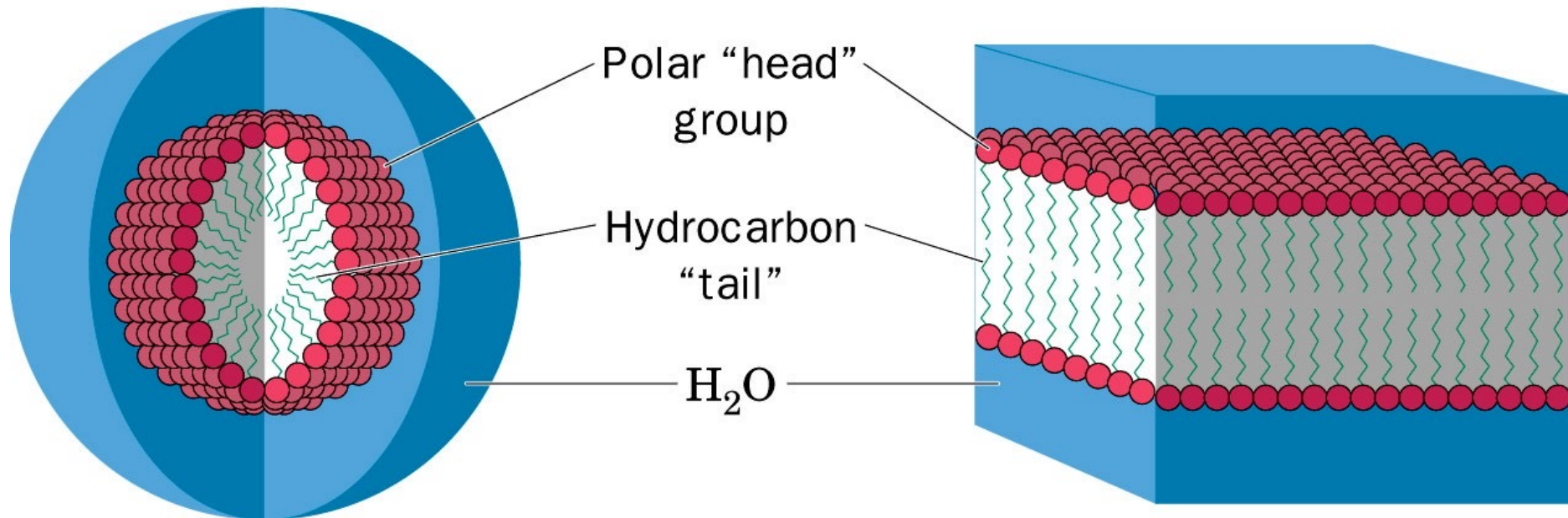
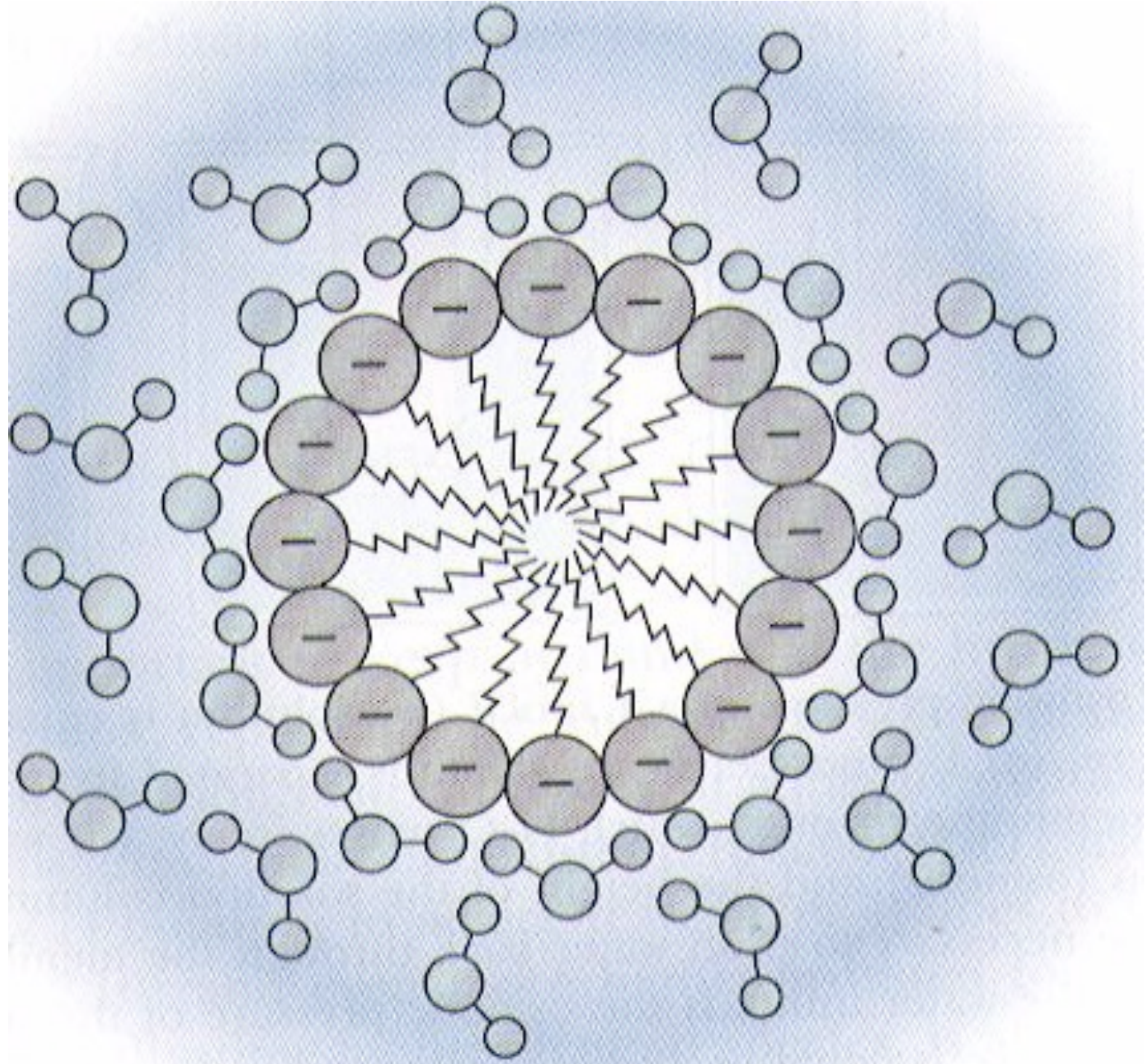


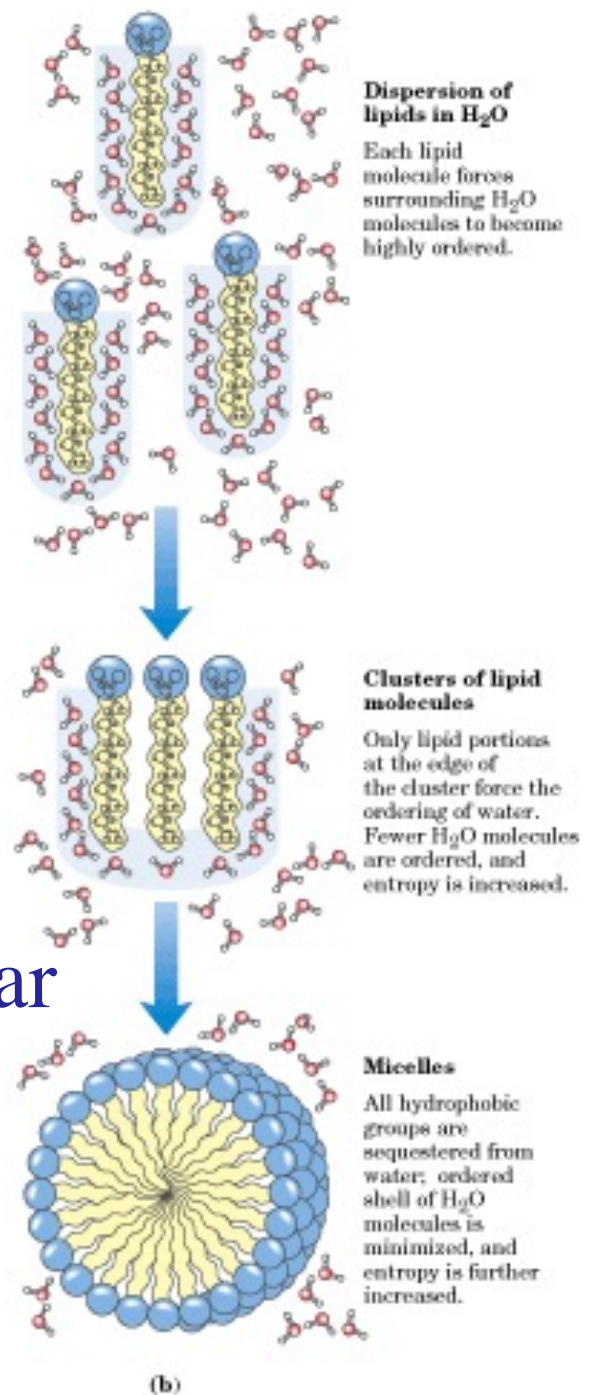
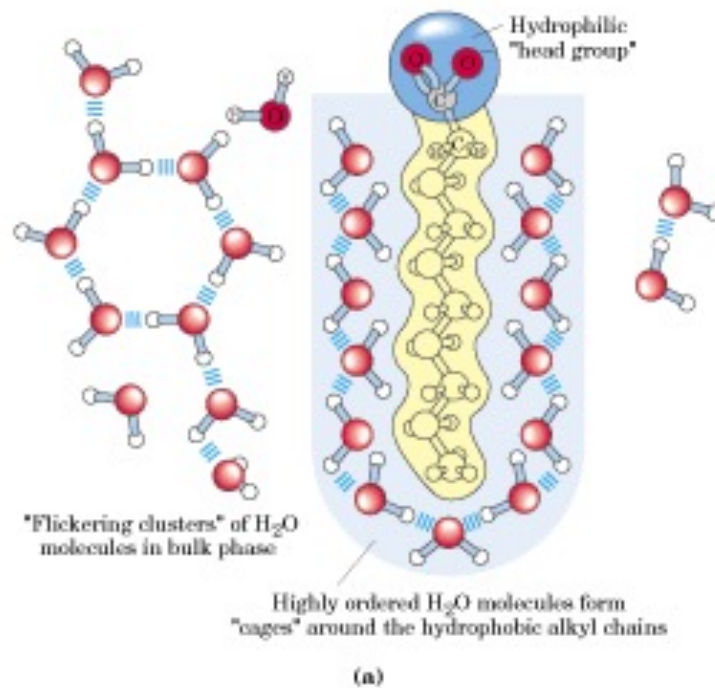
Figure 2-8

Associations of amphipathic molecules in aqueous solutions.

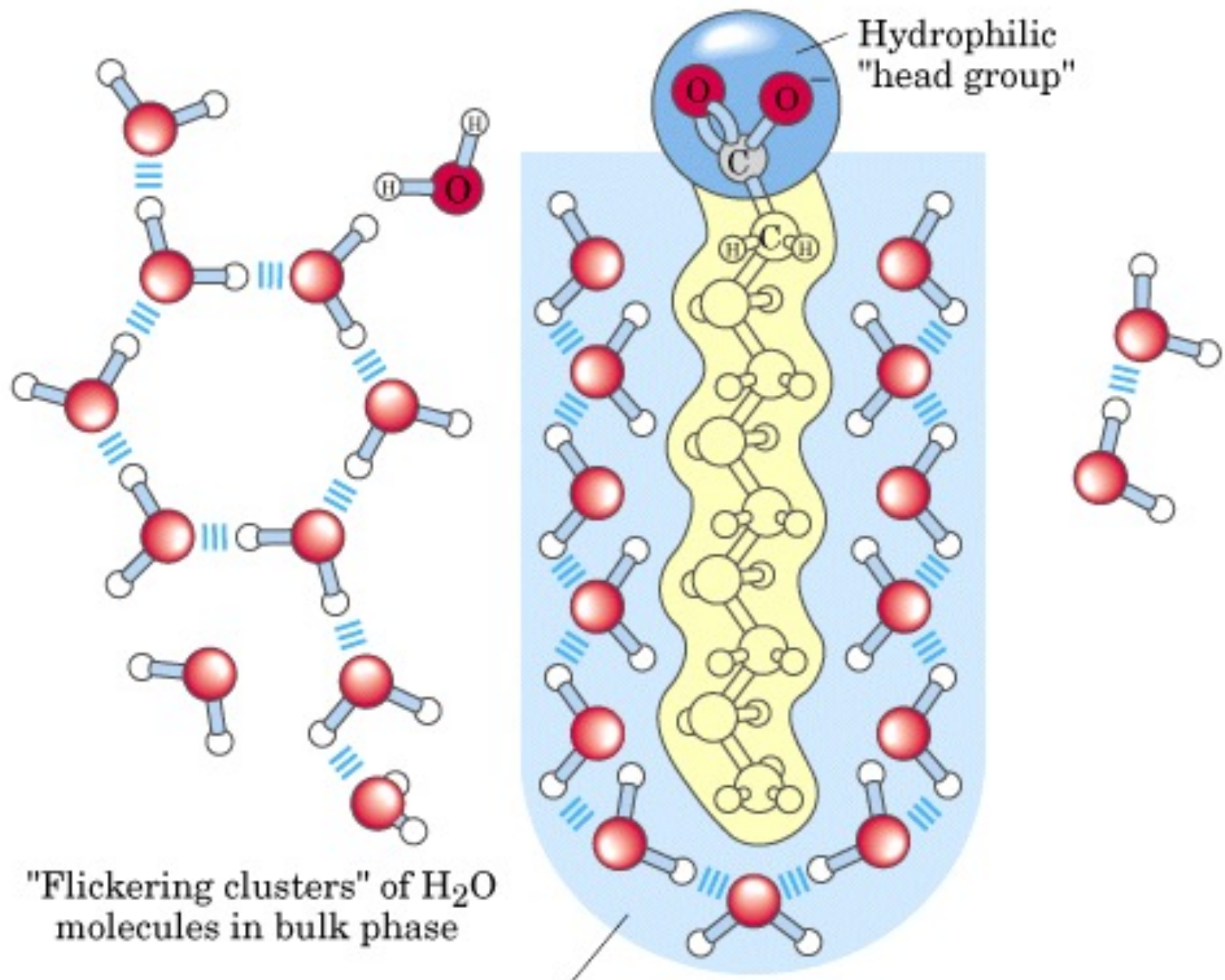
Micelas

- Quando compostos anfipáticos são misturados com a água as duas regiões da molécula do soluto experimentam tendências conflitantes.
- A região **hidrofílica** interage favoravelmente com o solvente.
- A região **hidrofóbica** tenta evitar o contato com a água.
- As regiões não polares se agregam para ter a menor área hidrofóbica em contato ao solvente.
- Estas estruturas estáveis de compostos anfipáticos em na água , são chamadas **micelas**.





Moléculas anfifílicas podem também organizarem-se para formar Bicamadas ou vesículas

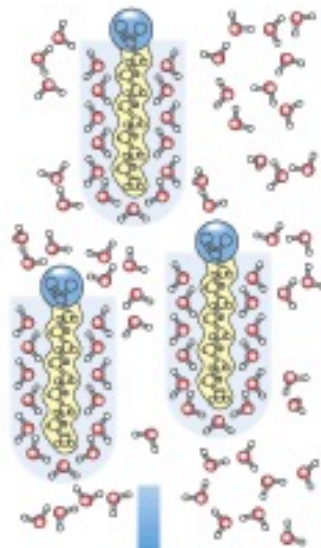


Hydrophilic "head group"

"Flickering clusters" of H₂O molecules in bulk phase

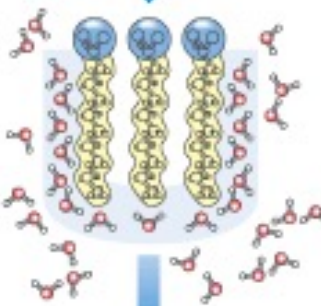
Highly ordered H₂O molecules form "cages" around the hydrophobic alkyl chains

(a)



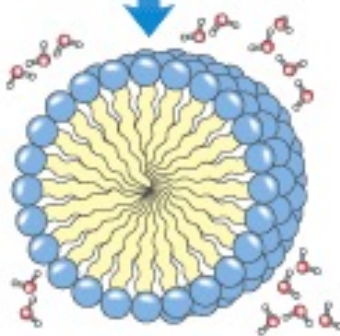
Dispersion of lipids in H₂O

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)

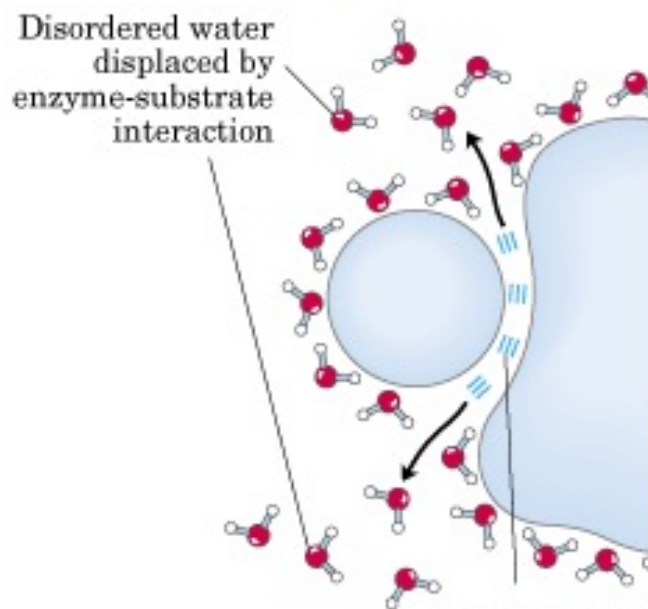
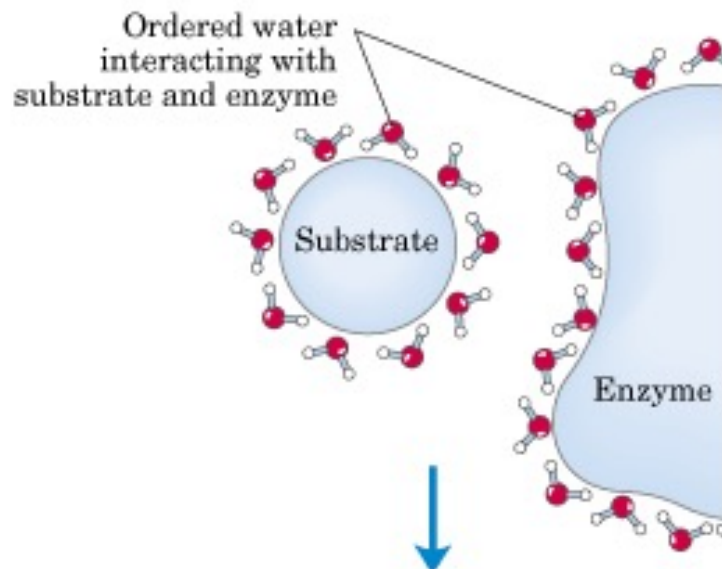
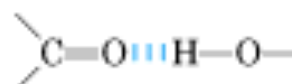


table 4-4

Four Types of Noncovalent ("Weak") Interactions among Biomolecules in Aqueous Solvent

Hydrogen bonds

Between neutral groups



Between peptide bonds



Ionic interactions

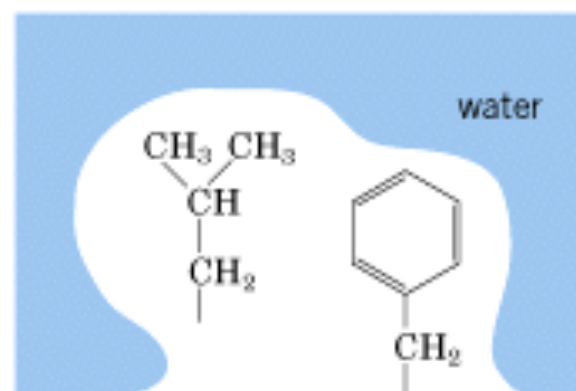
Attraction



Repulsion



Hydrophobic interactions

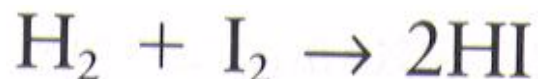


Van der Waals interactions

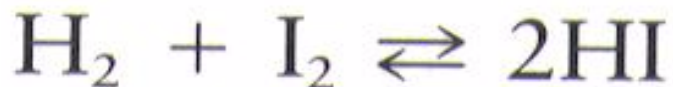
Any two atoms in close proximity

O equilíbrio das reações

Todas as reações podem, em princípio ocorrer em ambas direções. Imagine quantidades iguais de H_2 e I_2 colocadas em um recipiente fechado. Inicialmente, não existe HI



Entretanto, depois de um tempo curto, o HI é produzido. As moléculas de HI podem agora colidir causando a reação reversa.

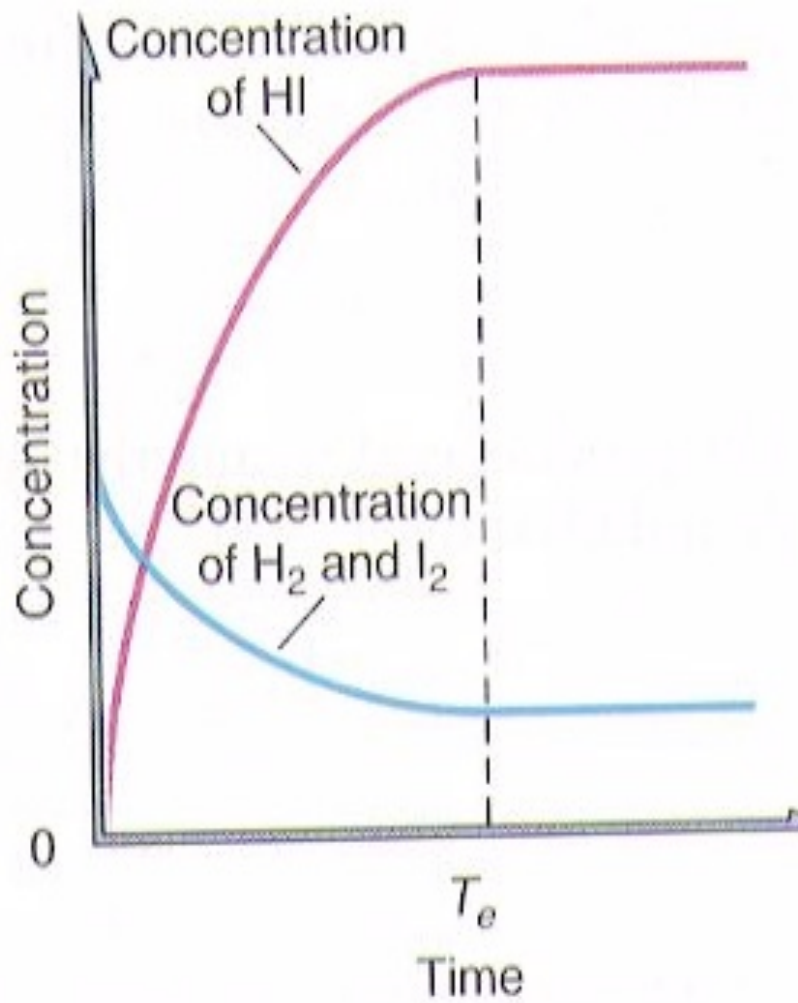
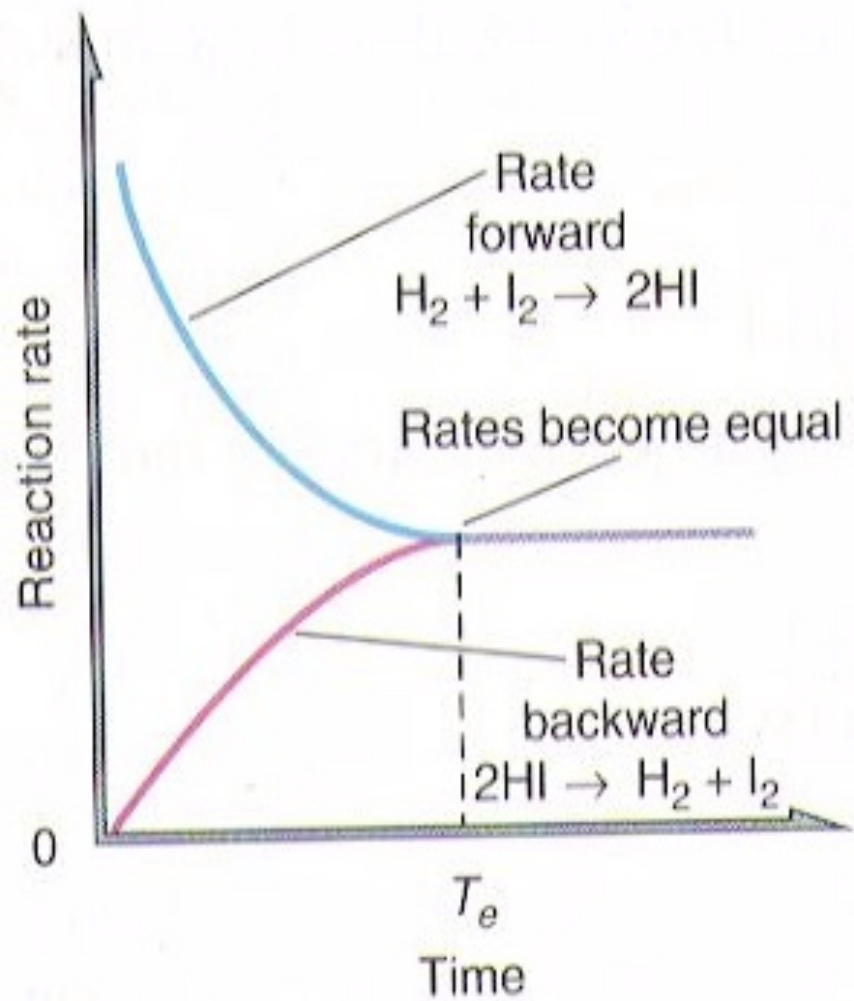


Estado de Equilíbrio

- Eventualmente, a concentração de H_2 , I_2 e HI alcançam valores nos quais as velocidades da reação para a direita e para a esquerda são **iguais**.
- Deste ponto em diante, as concentrações de reagentes e produtos permanecem constantes.
- Cada substância é produzida tão logo é consumida.
- As concentrações nesse estado são dadas.
- concentrações de **equilíbrio**.

A posição de equilíbrio

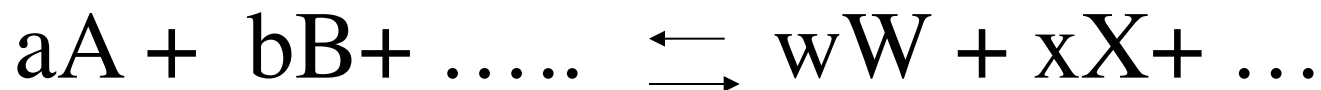
- Indica as quantidades relativas de reagentes e de produtos presentes no equilíbrio.
- Quando a posição é maior para a direita, significa que no equilíbrio, a concentração dos produtos é bem maior que a dos reagentes e vice-versa.



A constante de equilíbrio (K)

- A posição de equilíbrio pode ser representada numericamente pela constante de equilíbrio.
- Em uma reação no equilíbrio, as concentrações de reagentes e produtos não são alteradas.
- Nesse caso, pode ser definida uma constante para relacionar essas concentrações (K).

A **expressão de equilíbrio** é uma equação que relaciona a constante de equilíbrio com as concentrações de reagentes e produtos no equilíbrio



$$K = \frac{[W]^w [X]^x}{[A]^a [B]^b}$$

Constante de equilíbrio: é uma relação numérica entre as concentrações de reagentes e produtos de uma reação em equilíbrio



$$K_{\text{eq}} = \frac{[\text{C}][\text{D}]}{[\text{A}][\text{B}]}$$

O grau de ionização da água no equilíbrio é muito pequeno:
A 25 °C uma molécula em cada 10^7 está ionizada

I. Água

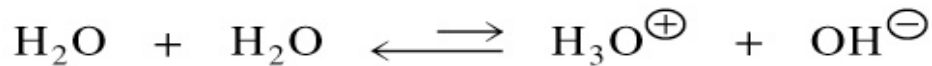
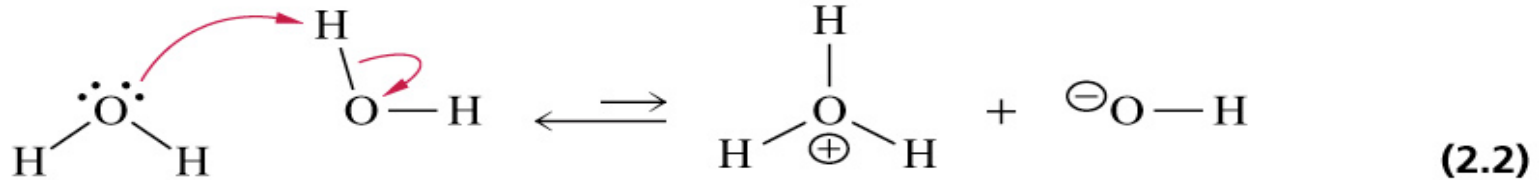
- Pontes de hidrogênio;
- Solvente
- Ionização da água e pH

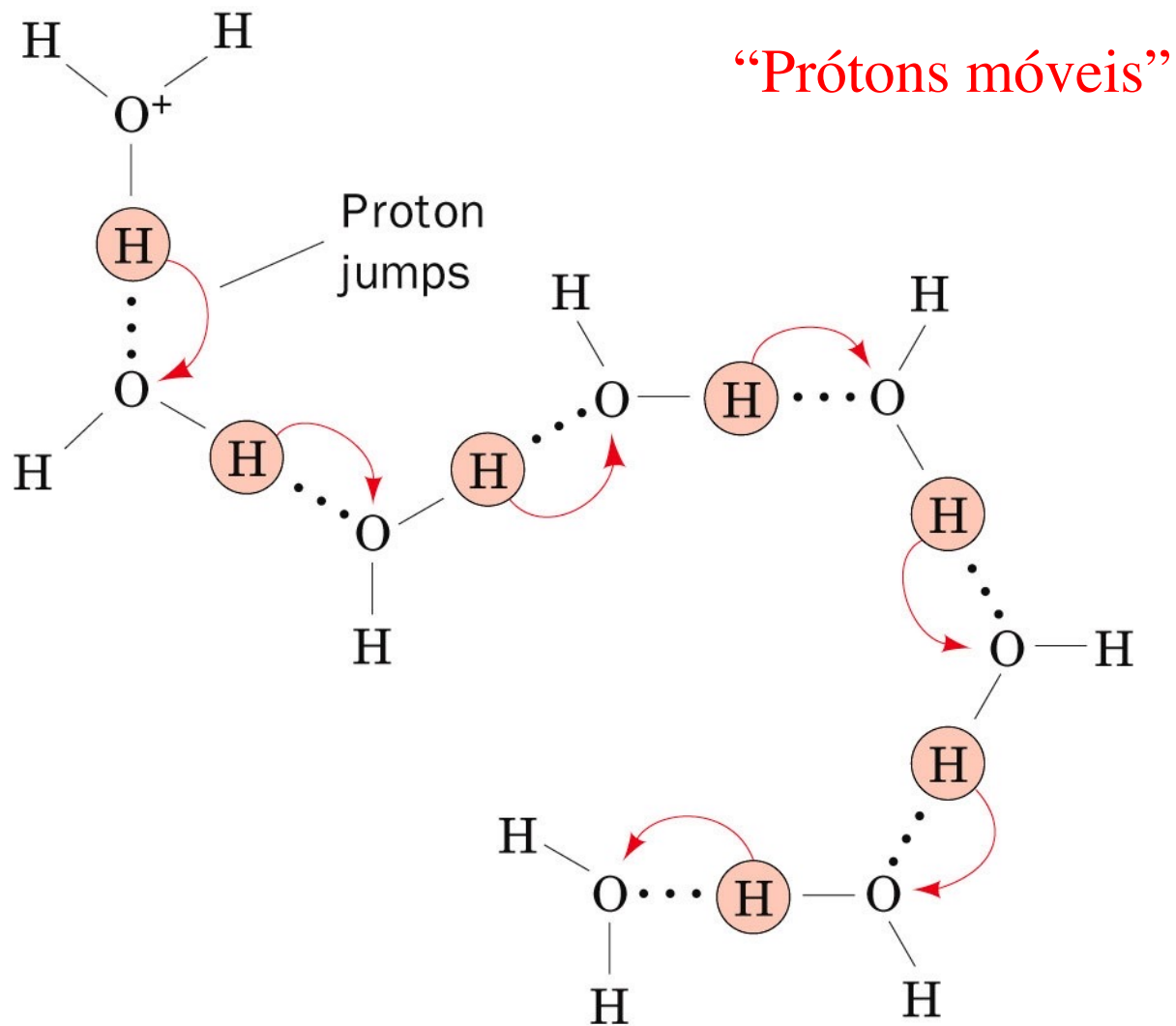
II. Ácidos fracos e base conjugada – Tampão (pH e pKa) e Curvas de titulação

III. Água como reagente (reações de condensação e hidrólise)

Ionização da Água

- Uma pequena parcela da água ioniza formando: íons hidrônio (H_3O^+) e hidróxido (OH^-)





Mechanism of hydronium ion migration in aqueous solution via proton jumps.

O grau de ionização da água no equilíbrio é muito pequeno:

A 25 °C **uma molécula em cada 10^7** está ionizada

A concentração da água é na água pura é 55,5 M
(gramas de água em um litro de água dividido pela massa molecular da mesma, $1000/18=55,5M$)



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

que rearranjando fornece:

- $(55,5M) (K_{\text{eq}}) = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = K_w$
- $K_w =$ **produto iônico** da água.

o valor da $K_{eq} = 1,8 \times 10^{-16}$

- Esse valor foi determinado por medidas de condutividade elétrica da água pura, na qual apenas os íons originários da dissociação da água podem conduzir a corrente.

$$(55,5M)(1,8 \times 10^{-16}M) = [H^+][OH^-]$$

$$99,9 \times 10^{-16}M^2 = [H^+][OH^-]$$

$$1,0 \times 10^{-14}M^2 = [H^+][OH^-] = K_w$$

$$K_w = 10^{-14} M^2 \text{ a } 25^\circ C$$

[H⁺] [OH⁻] em soluções aquosas a 25°C é sempre $1 \times 10^{-14} \text{ M}^2$

- Quando [H⁺] = [OH⁻] , como na água pura, a solução é dita estar em pH neutro.
- Nesse pH, as concentrações de H⁺ e OH⁻ podem ser calculadas do K_w .

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

Resolvendo para [H⁺] obtemos

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

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



- Como K_w é constante, sempre que a concentração de $[\text{H}^+] > 1 \times 10^{-7} \text{M}$ a $[\text{OH}^-]$ precisa ser menor que $1 \times 10^{-7} \text{M}$ e vice-versa.
- Quando a $[\text{H}^+]$ é muito alta, como em uma solução de ácido clorídrico, a $[\text{OH}^-]$ precisa ser muito baixa.

Exemplo: Qual é $[H^+]$ em em uma solução de NaOH
0,1M?

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

resolvendo para $[H^+]$:

- $[H^+] = K_w/[OH^-] = 1 \times 10^{-14} \text{ M}^2 / 0,1 \text{ M}$
- $[H^+] = 10^{-13} \text{ M}$

A escala de pH

- O produto iônico da água, K_w , é a base para a escala de pH.
- É um meio conveniente designar a concentração de $[H^+]$
- O termo pH é definido pela expressão:

$$pH = \log \frac{1}{[H^+]} = -\log [H^+]$$

o símbolo **p** denota “logaritmo negativo de”

- Para uma solução precisamente neutra a 25°C, na qual $[H^+] = 1 \times 10^{-7}$ M, o **pH** pode ser calculado da seguinte forma:

$$\begin{aligned} \text{pH} &= \log \frac{1}{1 \times 10^{-7}} = \log (1 \times 10^7) = \log 1,0 + \log 10^7 \\ &= 0 + 7,0 \\ &= 7,0 \end{aligned}$$

O valor 7,0 para o pH de uma solução neutra não é arbitrário; ele deriva do valor absoluto do K_w .

Soluções básicas $\text{pH} > 7$

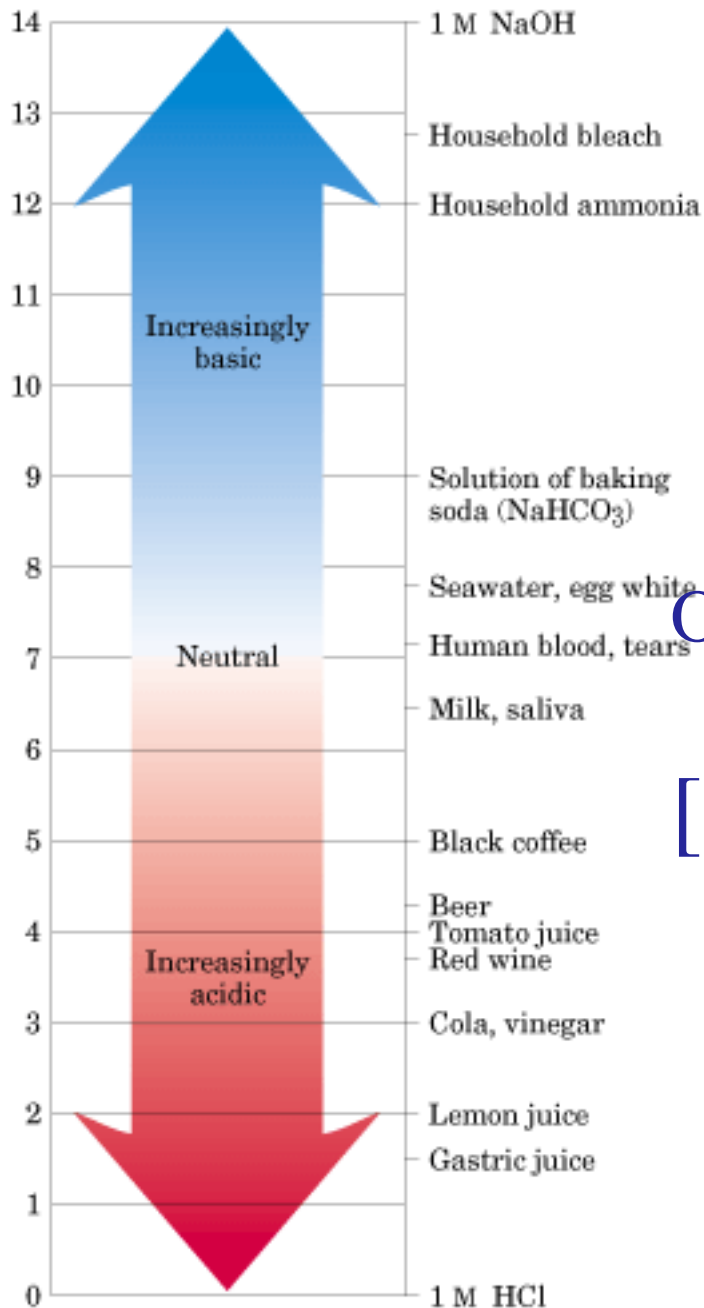
Soluções ácidas $\text{pH} < 7$

Soluções que diferem apenas uma unidade de valor de pH diferem em concentração $[\text{H}^+]$ por um fator de 10

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

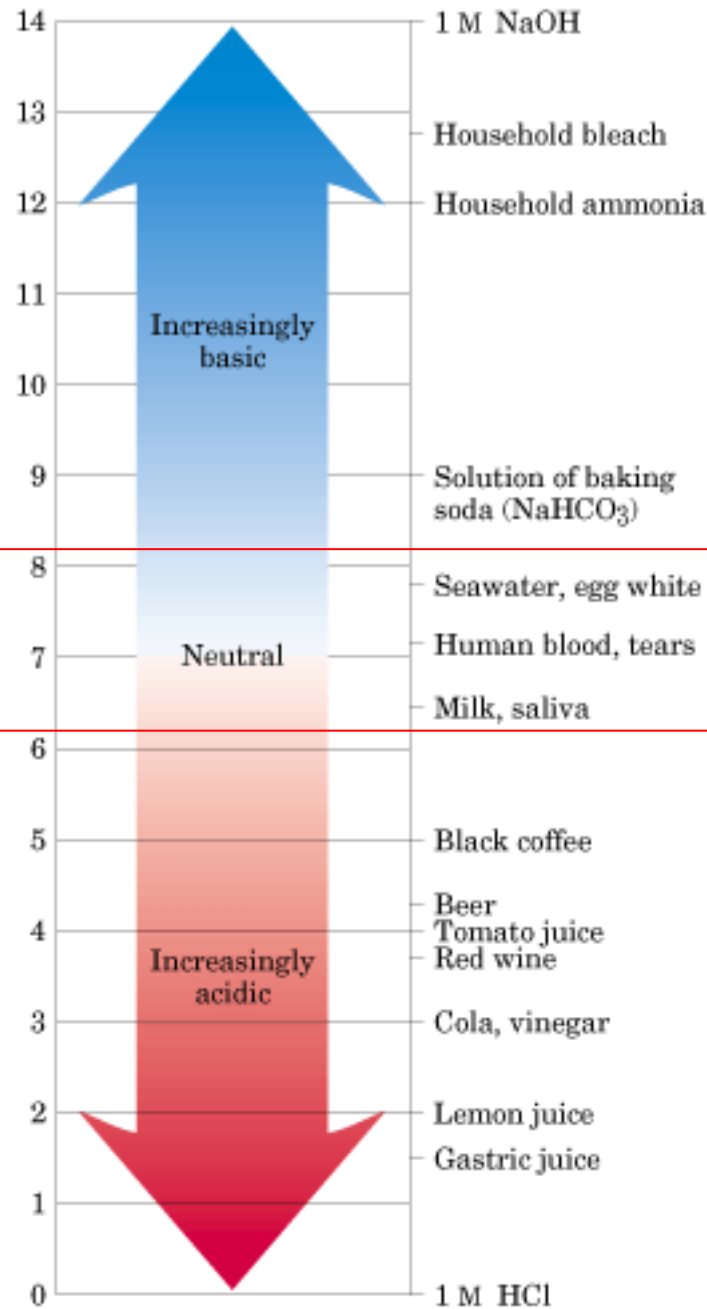
*The expression pOH is sometimes used to describe the basicity, or OH^- concentration, of a solution; pOH is defined by the expression $\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-]$, which is analogous to the expression for pH. Note that in all cases, $\text{pH} + \text{pOH} = 14$.



O sangue humano é levemente básico

$$[H^+] = 4 \times 10^{-8} \quad \text{pH } 7,4$$

pH



Ácidos e Bases

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

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{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{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}_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:

$$\text{p}K_a = \log \frac{1}{K_a} = -\log K_a$$

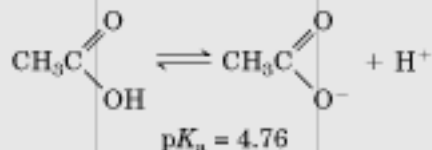
- Quanto **mais** fortemente um ácido se dissocia, **menor** é o seu pKa

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

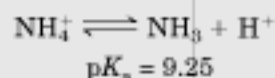
Ácido	K_a (M)	pK_a
HCOOH (ácido fórmico)	$1,78 \times 10^{-4}$	3,75
CH ₃ COOH (ácido acético)	$1,74 \times 10^{-5}$	4,76
CH ₃ CH ₂ COOH (ácido propiônico)	$1,35 \times 10^{-5}$	4,87
CH ₃ CH(OH)COOH (ácido láctico)	$1,38 \times 10^{-4}$	3,86
H ₃ PO ₄ (ácido fosfórico)	$7,25 \times 10^{-3}$	2,14
H ₂ PO 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

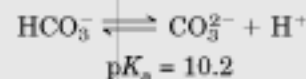
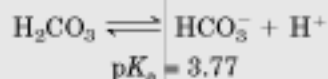
Acetic acid
 ($K_a = 1.74 \times 10^{-5} \text{ M}$)



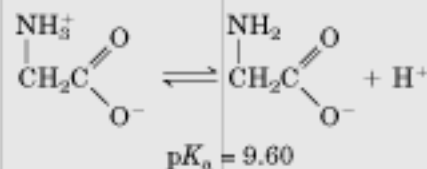
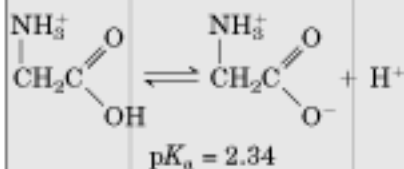
Ammonium
 ($K_a = 5.62 \times 10^{-10} \text{ M}$)

**Diprotic acids**

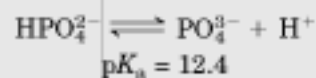
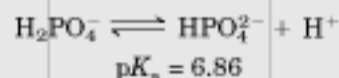
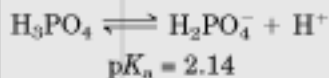
Carbonic acid
 ($K_a = 1.70 \times 10^{-4} \text{ M}$);
 Bicarbonate
 ($K_a = 6.31 \times 10^{-11} \text{ M}$)



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



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

pH

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.



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

