



FÍSICO-QUÍMICA PARA BIOLÓGOS

ARNALDO ANTONIO RODELLA

ESALQ-USP

2006

ÍNDICE

1. ÁGUA NOS SISTEMAS BIOLÓGICOS	4
1.1. Ligação química e estrutura da molécula	4
1.2. Pontes de Hidrogênio	5
1.3. Concentração das soluções	8
1.4. Osmolaridade	9
1.5. Especiação em solução	10
1.6. Balanço de cargas	10
1.7. Balanço de massa	11
1.8. Força iônica	12
1.9. Força iônica e osmolaridade	13
2. ATIVIDADE IÔNICA	17
2.1. Atividade iônica e coeficiente de atividade	17
3. EQUILÍBRIO QUÍMICO	20
3.1. Constante de equilíbrio	21
3.2. Magnitude das constantes de equilíbrio	24
3.3. Dissolução de gases em água – Lei de Henry	25
3.4. Armazenamento de oxigênio pela hemoglobina	27
4. CÁLCULOS DE EQUILÍBRIO QUÍMICO IÔNICO	30
5. EQUILÍBRIO ÁCIDO-BASE	33
5.1. Conceito de Bronsted-Lowry	33
5.2. Equilíbrio ácido-base na água	34
5.3. Força de ácidos e bases – Constantes de ionização	35
5.4. Constantes de equilíbrio de pares conjugados	36
5.5. Soluções de sais	37
5.6. Espécies anfipróticas	39
5.7. A questão do HCl no estômago	40
5.8. Conceito de pH - Cálculo do pH de soluções aquosas	41
5.9. Espécies em um equilíbrio ácido-base em função do pH	44
5.10. Distribuição das espécies em soluções de aminoácidos	47
5.11. Sistemas tampão	50
5.12. Sistemas tampão biológicos	51
6. EQUILÍBRIO DE PRECIPITAÇÃO-DISSOLUÇÃO	54
6.1. Cálculo de Solubilidade	54
6.2. Efeitos sobre a solubilidade	55
6.3. Efeito de íon comum	55
6.4. Efeito da força iônica	56
6.5. Efeito de pH	57
6.6. Efeito da formação de complexos	58
6.7. Condição de precipitação	59

6.8.	Sistema carbonato – a fase sólida CaCO_3	62
6.9.	Supersaturação	63
7.	EQUILÍBRIO DE COMPLEXAÇÃO	65
7.1.	Pares iônicos	66
7.2.	Ligantes.....	67
7.3.	Número de coordenação – Geometria.....	68
7.4.	Estabilidade de complexos.....	70
7.5.	Constante de estabilidade condicional	71
7.6.	Complexos naturais.....	73
7.7.	Metais e matéria orgânica – uma relação complexa	74
8.	EQUILÍBRIO DE OXIDAÇÃO REDUÇÃO.....	77
8.1.	Potencial de oxi-redução.....	78
8.2.	Efeito de pH no valor de potencial redox	83
8.3.	Equilíbrios de oxiredução e precipitação combinados.....	85
8.4.	Potencial de membrana.....	85

Observação

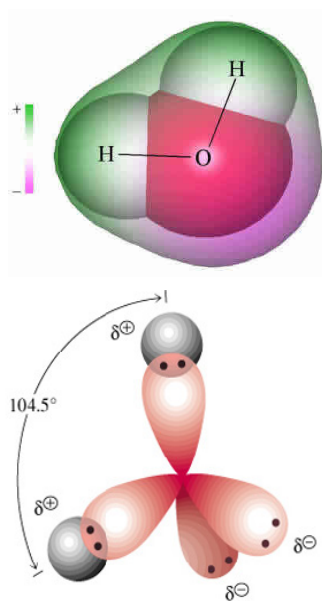
Esta apostila não substitui a consulta e o estudo em livros textos de química. Ela não tem a intenção de ser um trabalho publicado, nem auferir méritos de autoria para seu organizador. Os tópicos são apresentados de forma sucinta e resumidos. Ela é tão somente um guia preparado para auxiliar alunos com referência a assuntos apresentados em sala de aula. É uma compilação que se baseou em idéias obtidas em diferentes fontes.

1. ÁGUA NOS SISTEMAS BIOLÓGICOS

Água é importante como solvente, soluto, reagente e como biomolécula. Ela estrutura proteínas, ácidos nucleicos e células. Não existe vida sem água na forma líquida. Água é o principal solvente das células e dos fluidos extracelulares de todos organismos. É o meio no qual macromoléculas funcionam e corresponde a 2/3 da massa do corpo humano. Noutra escala, água é o ingrediente básico das reações químicas da crosta terrestre. A água dos oceanos cobre 71% do planeta com um volume de $1,4 \cdot 10^{21}$ litros. A atividade biológica das proteínas não depende apenas de sua composição, mas também da forma com que essas macromoléculas se encontram estruturadas, o que depende das pontes de hidrogênio com moléculas de água e entre diferentes partes da própria molécula. A água próxima às membranas e organelas se estrutura de modo diferente que no seio da solução e isso é importante na forma das moléculas dos biopolímeros. A estrutura da água nessas regiões é definida apenas pela geometria das pontes de hidrogênio. Moléculas de água não formam pontes de H apenas entre suas moléculas, mas também com outras moléculas que apresentam grupos OH e NH_2 .

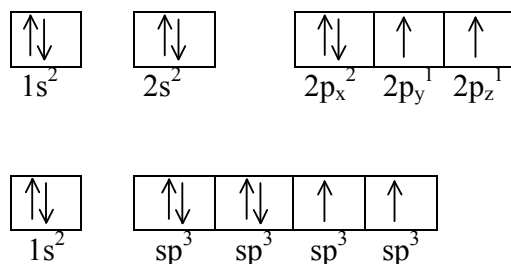
1.1. Ligação química e estrutura da molécula

A água é formada por um átomo de oxigênio que se liga covalentemente a dois átomos de hidrogênio. A ligação covalente na molécula é polar devido à diferença de eletronegatividade entre os átomos, fazendo com que o oxigênio, elemento mais eletrogenativo, tenha mais próximo de si o par eletrônico compartilhado. A geometria da molécula faz com que ela apresente um momento de dipolo elétrico, grandeza vetorial com origem no centro de carga positiva, apontando para o centro de carga negativa.



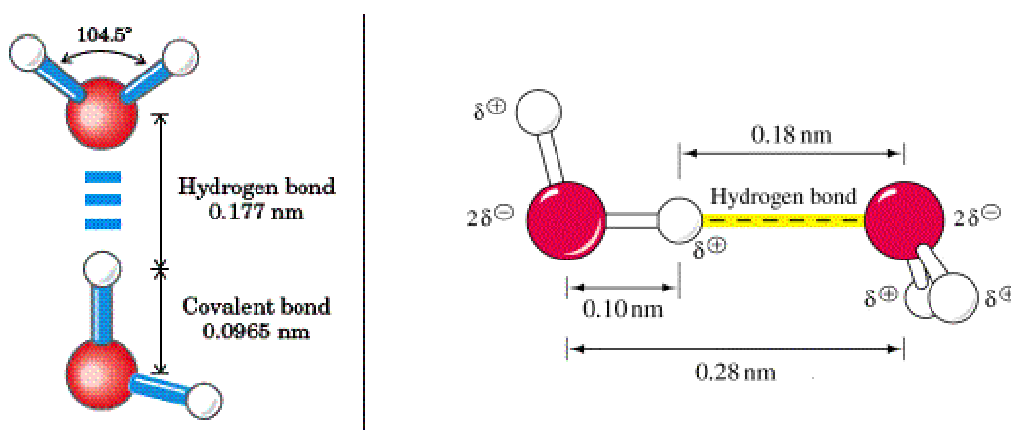
geometria da molécula faz com que ela apresente um momento de dipolo elétrico, grandeza vetorial com origem no centro de carga positiva, apontando para o centro de carga negativa.

A geometria da molécula de água é explicada admitindo-se a hibridização do orbital 2s com 3 orbitais 2p no átomo de oxigênio, ou seja hibridização sp^3 , formando 4 orbitais sp^3 . Dois desses orbitais são empregados para ligação com hidrogênio e dois são ocupados por pares de elétrons não compartilhados.



1.2. Pontes de Hidrogênio

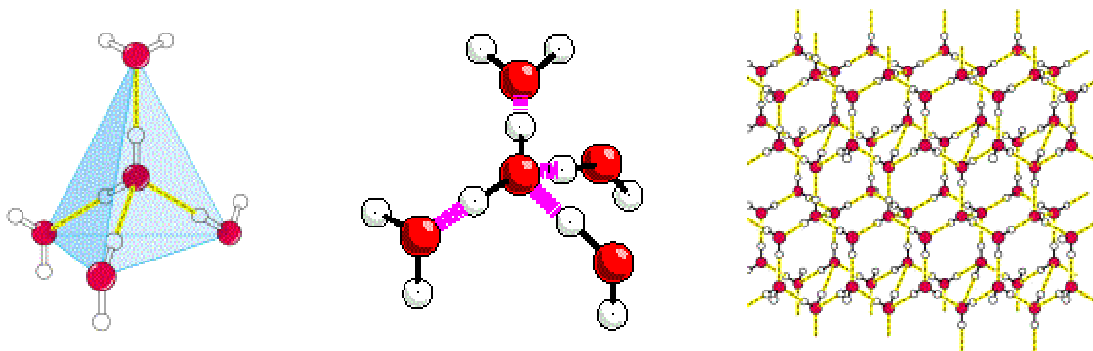
Ponte de hidrogênio é essencialmente a ligação entre um átomo de hidrogênio presente numa molécula e outro átomo ávido por elétrons presente numa segunda molécula. Uma ponte de hidrogênio ocorre entre moléculas covalentes polares, mas é de natureza eletrostática. É uma força fraca, comparada as ligações iônica e covalente, e sua natureza de interação dipolo-dipolo a incluiria entre as *forças de Van der Waals*. Estas, contudo são de natureza não direcional, o que contrasta com a natureza orientada das pontes de hidrogênio. De qualquer modo, a ponte de hidrogênio é o tipo mais forte de interação dipolo-dipolo.



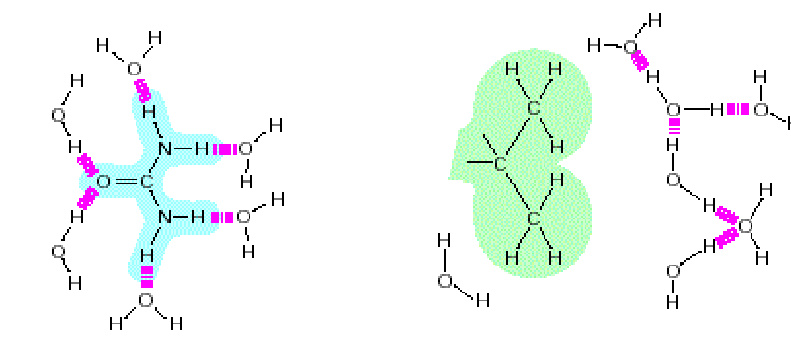
Cada molécula de água é capaz de formar pontes de hidrogênio com 4 outras moléculas. No gelo as pontes de hidrogênio resultam em estrutura cristalina bem definida e conhecida.

Na água líquida essa estrutura rígida do gelo se desmonta em parte e existe controvérsia sobre o quanto dessa estruturação permanece. Deve-se imaginar a água líquida como

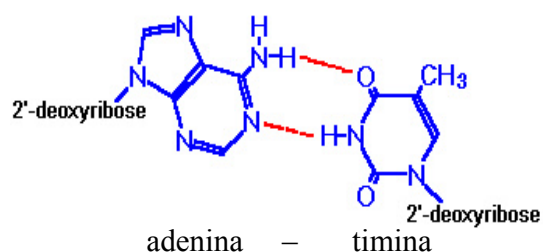
uma massa “ativa” de moléculas de água na qual aglomerados de moléculas ligados por pontes de H são continuamente formados, quebrados e formados de novo. Desde que esses aglomerados têm existência da ordem de picosegundos (10^{-12} s) torna-se difícil considerar uma estrutura permanente para a água no estado líquido.



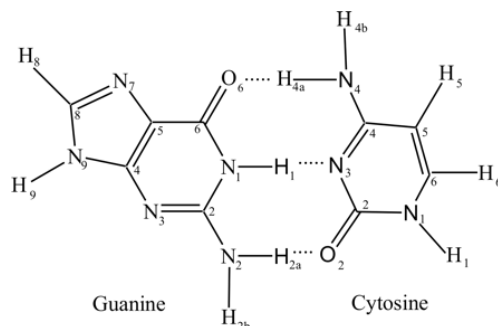
Pontes de hidrogênio explicam a solubilidade em água de moléculas polares como uréia e a insolubilidade de hidrocarbonetos



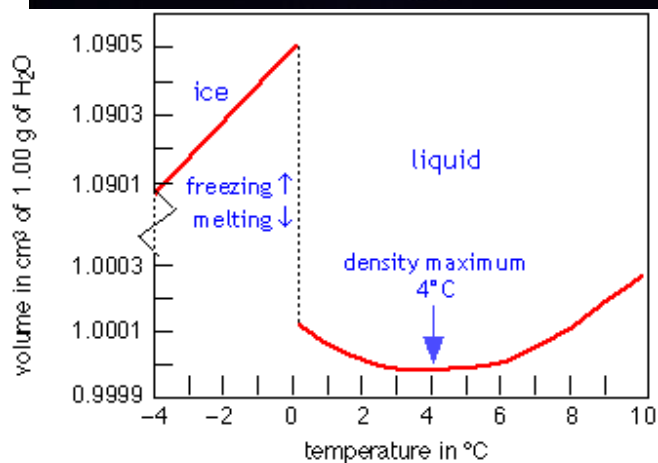
As pontes de hidrogênio aparecem como um fator fundamental na estabilização da dupla hélice da molécula do DNA explicando o pareamento entre as bases nitrogenadas adenina-timina e guanina-citosina.



Note-se que nos casos dessas bases nitrogenadas o hidrogênio também está ligado a um elemento mais eletronegativo que é o nitrogênio.



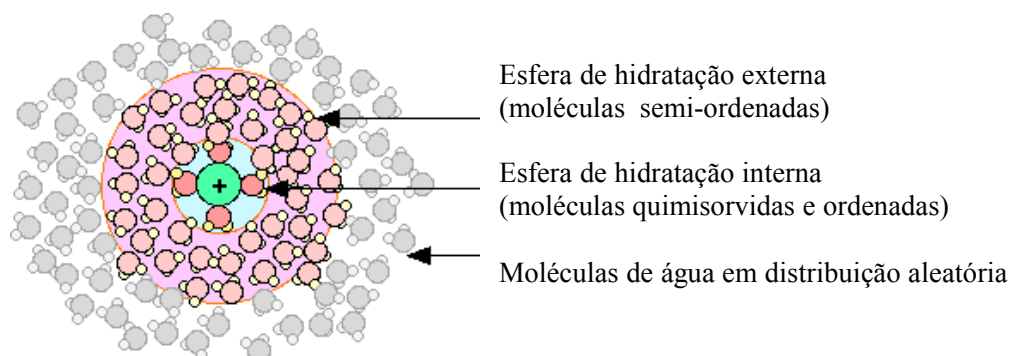
A água é provavelmente a única, dentre as mais de 15 milhões de substâncias químicas, que apresenta densidade da forma sólida menor que a da forma líquida. Essa expansão verificada entre -4 e 0°C se deve à formação dos chamados clusters.



Essa propriedade é que faz com que o gelo flutue na água líquida e os lagos se congelem de cima para baixo, isolando termicamente a água no estado líquido, permitindo a vida dos animais aquáticos¹.

¹ Para saber mais: <http://www.qmc.ufsc.br/qmcweb/artigos/agua.html>

Ao redor de moléculas, superfícies, íons, as moléculas de água tendem em muitos casos a se orientar formando estruturas estáveis. O esquema a seguir ilustra as interações íon-H₂O.



1.3. Concentração das soluções

Uma solução fica caracterizada quando se discriminam o solvente, o(s) soluto(s) e a concentração das espécies presentes.

As unidades comuns de concentração são: mol L⁻¹, g L⁻¹, mg L⁻¹

A unidade mol kg⁻¹ tem a vantagem de ser independente da temperatura e da pressão. Por *molalidade* entende-se a relação entre mol de soluto por kg de solvente.

Certas unidades que não são mais recomendadas podem aparecer em textos científicos mais antigos:

Porcentagem peso/peso (% p/p): g /100g

Porcentagem peso/volume (% p/v): g/100mL

Partes por milhão (ppm): mg L⁻¹

Exercícios:

1. Um homem de 70 kg tem aproximadamente 13 litros de fluido intersticial ou líquido extracelular, que se localiza nos espaços entre as células. Estas, por sua vez, contêm em seu conjunto um total de 26 litros de líquido intracelular. Existe uma diferença grande entre a composição iônica da solução dentro e fora da célula. No líquido intracelular tem-se 150 mM K⁺ e 10 mM Na⁺, enquanto que no líquido extracelular tem-se 159 mM Na⁺ e 4 mM K⁺. Calcular as massas de íons K⁺ e Na⁺ no volume total daqueles líquidos.

2. Um certo meio deve conter $200 \text{ mg L}^{-1} \text{ N}$, sendo 30% na forma de nitrogênio amoniacal, 50 % como nitrogênio nítrico e 20% como nitrogênio orgânico. Quais as massas de KNO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ e alanina necessárias para se preparar 15 L deste meio?

KNO_3 , 101 g mol^{-1} ; $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, 132 g mol^{-1} ; $\text{CH}_3\text{-CH(NH)-COOH}$ alanina, 89 g mol^{-1}

3. Calcule as concentrações de todos os íons em solução nesta “receita” de água marinha sintética, expressando-os em mol L^{-1} .

Sal	g L^{-1}
Cloreto de sódio	24.6
Cloreto de potássio	0.67
Cloreto de cálcio di-hidratado	1.36
Sulfato de magnésio hepta-hidratado	6.29
Cloreto de magnésio hexa-hidratado	4.66
Bicarbonato de sódio	0.18

4. Comparar os dados obtidos no cálculo anterior com uma análise de uma amostra de água do mar

Íon	Concentração (g L^{-1})
Cl^-	19.4
Na^+	10.8
SO_4^{-2}	2.7
Mg^{+2}	1.30
Ca^{+2}	0.41
K^+	0.39
HCO_3^-	0.14
Br^-	0.067
Sr^{+2}	0.008

1.4. Osmolaridade

Osmolaridade pode ser definida como a concentração expressa em mol L^{-1} de todas as partículas presentes em solução, sejam íons ou moléculas. A osmolaridade independe da natureza química dos solutos. Exemplos:

- solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de glicose tem osmolaridade de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$
- solução $0,3 \text{ mol L}^{-1} \text{ KCl}$ tem osmolaridade de $0,6 \text{ mol L}^{-1}$ ($0,6 \text{ OsM}$) porque KCl se dissocia em $0,3 \text{ mol L}^{-1} \text{ K}^+$ e $0,3 \text{ mol L}^{-1} \text{ Cl}^-$.

- solução $0,4 \text{ mol L}^{-1} \text{ MgCl}_2$ tem osmolaridade de $1,2 \text{ mol L}^{-1}$ ($1,2 \text{ OsM}$) porque MgCl_2 se dissocia em $0,4 \text{ mol L}^{-1} \text{ Mg}^{2+}$ e $2 \times 0,4 \text{ mol L}^{-1} \text{ Cl}^-$.

- solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ glicose, $0,3 \text{ mol L}^{-1} \text{ KCl}$, e $0,4 \text{ mol L}^{-1} \text{ MgCl}_2$ tem osmolaridade $1,9 \text{ mol L}^{-1}$ ($1,9 \text{ OsM}$).

Na fórmula da pressão osmótica:

$$\pi = i c RT$$

i é o fator de Vant Hoff e c a concentração molar do soluto. A osmolaridade k corresponde ao produto $c \cdot i$ de modo que:

$$\pi = k RT$$

Cálculos em soluções reais são mais complexos: proteínas contribuem pouco para a osmolaridade desde que ocorrem como poucas partículas grandes; nem todo volume de solução é aquoso, no plasma, por exemplo, existem proteínas e lipídeos (7%); nem todos os íons estão livres em solução, cátions podem estar ligados a anions ou proteínas. Para exatidão total todos os constituintes deveriam ser incluídos no cálculo.

1.5. Especificação em solução

Quando se examina uma solução preparada em laboratório pode-se ter conhecimento de como ela foi preparada: quais os solutos e as massas empregadas. Esses solutos e seus constituintes podem ser designados como **componentes**.

Uma vez em solução, esses componentes participam de equilíbrios químicos e dão origem a novos constituintes designados como **espécies**. Em alguns casos as espécies presentes em solução são essencialmente os componentes, pois não foram estabelecidos equilíbrios importantes, noutros um número apreciável de novas espécies aparecem em solução.

Em soluções de sacarose existem moléculas de sacarose e em soluções de NaCl existem íons Na^+ e Cl^- que já existiam no retículo cristalino do sal. Entretanto, no caso de uma solução de ácido fosfórico H_3PO_4 ocorrem muitas espécies químicas resultantes dos equilíbrios de ionização do ácido: H^+ , OH^- , H_3PO_4 , H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} , PO_4^{3-} , embora nem todas elas se apresentem em concentração relevante.

1.6. Balanço de cargas

Toda solução é eletricamente neutra, ou seja, a concentração total de cargas negati-

vas será igual à concentração total de cargas positivas. Em outras palavras o balanço de cargas de uma solução real é zero.

Como exemplo, em uma solução de NaHCO_3 as seguintes espécies estão presentes: Na^+ , H^+ , OH^- , HCO_3^- , H_2CO_3 e CO_3^{2-} . A concentração total de cargas positivas será igual à concentração total de cargas negativas:

$$1 [\text{Na}^+] + 1[\text{H}^+] = 1[\text{OH}^-] + 1[\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}]$$

As **concentrações molares** dos íons devem ser multiplicadas por suas respectivas cargas elétricas para resultar em **concentrações de cargas**. Como era de se esperar, a espécie H_2CO_3 não entrou na equação por não ter carga elétrica.

Exercício:

5. A tabela abaixo reúne as concentrações de íons inorgânicos dentro e fora de uma célula animal típica. As duas soluções atendem aos requisitos de balanço de cargas? Se alguma delas não atender, qual a explicação? (Cuidado com as diferentes unidades empregadas)

Íon	Concentração interna	Concentração externa
K^+	5,46 g L ⁻¹	156 mg L ⁻¹
Na^+	276 mg L ⁻¹	3,34 g L ⁻¹
Mg^{2+}	19,2 mg L ⁻¹	36 mg L ⁻¹
Ca^{2+}	40 µg L ⁻¹	72 mg L ⁻¹
Cl^-	14,2 mg L ⁻¹	4,12 g L ⁻¹
HCO_3^-	732 mg L ⁻¹	1,77 g L ⁻¹

1.7. Balanço de massa

Uma solução de $0,15 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_3\text{PO}_4$ apresenta várias espécies contendo o elemento fósforo, P, todas elas derivadas do componente inicial H_3PO_4 . Assim é óbvio que as concentrações molares dessas espécies obedecem a seguinte equação:

$$0,15 \text{ mol L}^{-1} = [\text{H}_3\text{PO}_4] + [\text{H}_2\text{PO}_4^-] + [\text{HPO}_4^{2-}] + [\text{PO}_4^{3-}]$$

Todas as espécies em solução contendo H, por sua vez, obedecem à equação:

$$0,45 \text{ mol L}^{-1} = [\text{OH}^-] + [\text{H}^+] + 3[\text{H}_3\text{PO}_4] + 2[\text{H}_2\text{PO}_4^-] + [\text{HPO}_4^{2-}]$$

Esses são dois exemplos de equação de balanço de massa. Tanto espécies iônicas ou moleculares presentes em solução entram na equação de balanço de massa.

1.8. Força iônica

Estudos referentes ao comportamento real dos íons em solução requerem que a contribuição de todos os íons presentes seja considerada, não apenas em termos de suas concentrações, mas também de suas respectivas cargas. O parâmetro que reúne essas duas informações para dar uma idéia sobre o campo elétrico na solução é a força iônica (μ).

$$\mu = \frac{1}{2} \sum c_i \cdot (z_i)^2$$

$$\mu = \frac{1}{2} [c_1 \cdot z_1^2 + c_2 \cdot z_2^2 + c_3 \cdot z_3^2 \dots + c_n \cdot z_n^2]$$

Para uma solução 0,0025 mol L⁻¹ em Na₂SO₄, 0,0012 mol L⁻¹ em KCl e 0,002 mol L⁻¹ em Ca(NO₃)₂ a força iônica seria:

$$\mu = \frac{1}{2} ([Na^+].(+1)^2 + [SO_4^{2-}].(-2)^2 + [K^+].(+1)^2 + [Cl^-].(-1)^2 + [Ca^{2+}].(+2)^2 + [NO_3^-].(-1)^2)$$

$$\mu = \frac{1}{2} (0,0050.1 + 0,0025.4 + 0,0012.1 + 0,0012.1 + 0,0020.4 + 0,0040.1)$$

$$\mu = \frac{1}{2} (0,0294) = 0,0147$$

A concentração que aparece na fórmula da força iônica deveria ser expressa corretamente em molalidade. Entretanto, a concentração em mol L⁻¹ é em geral usada. Convém ressaltar que neste exemplo de cálculo não se levou em conta a formação de pares iônicos na solução, considerando-se que todos os íons estariam em sua forma livre.

Força iônica é um parâmetro adimensional. Frequentemente pode aparecer a unidade mol L⁻¹, ou menos frequentemente mol kg⁻¹, mas nesses casos está se indicado que a força iônica foi calculada com concentrações expressas em mol L⁻¹ ou mol kg⁻¹.

Exercícios:

6. Calcular a força iônica da amostra de água marinha sintética, empregando as concentrações molares dos íons já calculadas anteriormente.

7. Comparar a força iônica da água do mar com água coletada num lago

Íons	Água do mar	Água de lago
	mol L ⁻¹	
Na ⁺	0,49	2 10 ⁻⁴
Mg ²⁺	0,053	1,4 10 ⁻⁴
Ca ²⁺	0,01	2,2 10 ⁻⁴
K ⁺	0,01	3 10 ⁻⁵
Cl ⁻	0,57	9 10 ⁻⁵
SO ₄ ²⁻	0,028	1,02 10 ⁻⁴
HCO ₃ ⁻	0,002	8,16 10 ⁻⁴

A força iônica varia acentuadamente nos sistemas aquosos naturais: na água subterrânea, valores da ordem de 10^{-4} mol L⁻¹ são encontrados, enquanto que a água do mar tem uma força iônica em torno de 0,7 mol L⁻¹.

Um exemplo específico da importância da força iônica para a química da vida é a ação da acetilcolina. Esta substância, sob a forma de um íon carregado positivamente, serve de ponte entre os neurônios transmitindo impulsos nervosos de um para outro e atua como *start* das contrações musculares. A força iônica determina a intensidade com que a acetilcolina reage com outros compostos químicos no organismo. Assim, em função da força iônica, a acetilcolina pode reagir mais rápido ou mais devagar e se unir mais forte ou mais fracamente a seus receptores para o organismo funcionar normalmente.

A força iônica de uma solução afeta a atividade enzimática principalmente quando ela depende da interação entre moléculas carregadas eletricamente. A influência na velocidade da reação pode ser expressa pela equação:

$$\log(k) = \log(k_0) + z_A \cdot z_B \cdot \sqrt{\mu}$$

onde **k** é a constante de velocidade na condição de força iônica real, **k₀** é a constante de velocidade na condição de força iônica zero, **z_A** e **z_B** são as cargas eletrostáticas das espécies reativas e **μ** a força iônica da solução. Supondo um aumento na força iônica do meio, se as cargas são de mesmo sinal será observado um aumento na velocidade de reação; se as cargas são de sinais opostos ocorrerá diminuição na velocidade. A enzima produzida no pâncreas denominada quimiotripsina hidrolisa polipeptídeos, transformando-os em oligopeptídeos. A ação catalítica da quimiotripsina envolve a aproximação de dois grupos carregados positivamente: ⁵⁷histidina⁺ e ¹⁴⁵arginina⁺, observando-se um expressivo aumento na velocidade da reação com a elevação da força iônica.

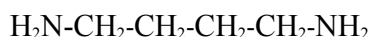
1.9. Força iônica e osmolaridade

O parâmetro osmolaridade envolve conjuntamente as concentrações de todas espécies iônicas e moleculares em solução. A força iônica envolve todas as espécies iônicas e suas respectivas cargas.

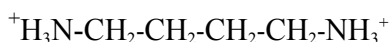
Quando ocorre uma diferença de osmolaridade, e conseqüentemente de pressão osmótica, entre os ambientes interno e externo da célula ela necessita ser ajustada para evitar que a célula encolha ou expanda. Se esses ajustes na osmolaridade fossem resultantes de

variações de concentrações iônicas, ou seja, de força iônica, alguns problemas poderiam surgir. Enzimas são sensíveis à força iônica e necessitam um ambiente onde a variação da mesma não seja intensa. O ajuste da osmolaridade é então obtido por meio de substâncias como trealose, prolina, glicina betaina, que atuam como osmoprotetores.

A célula pode ter que se adaptar a uma pressão osmótica menor no meio externo que no citoplasma, caso contrário água entraria na célula e a romperia. Assim, a célula teria que diminuir sua concentração em K^+ , o que diminuiria a força iônica e prejudicaria o funcionamento das enzimas. Nessa condição de baixa pressão osmótica externa a célula produz putrescina:



cujos grupos amino no pH fisiológico (7,4) se apresentam com 2 cargas positivas:



Assim 4 íons K^+ são excretados e substituídos por 1 molécula de putrescina na forma catiônica $2+$, contribuindo eficazmente para a osmolaridade baixar, sem que a força iônica se altere. Se a pressão osmótica externa aumenta a célula excreta a putrescina e a substitui por íon K^+ .

1.9 Pressão osmótica e tonicidade

O conceito de pressão osmótica se aplica à situação onde soluções são separadas por membrana impermeável aos solutos e permeável apenas a moléculas de solvente. Duas soluções A e B de mesma osmolaridade separadas por tal membrana são isosmóticas e não haverá fluxo de solvente, no caso mais comum água, de um lado para outro. Se a solução A tivesse osmolaridade maior que B a água fluiria de B para A e a solução A seria hiperosmótica em relação a solução B.

Assim parece que conhecendo o potencial osmótico pode-se determinar a direção do fluxo de solvente entre soluções separadas por membranas. A rigor não existem membranas permeáveis apenas ao solvente e totalmente impermeáveis a solutos. Na verdade, como é o caso das membranas celulares, a maioria das membranas é impermeável a alguns solutos, e permeável a outros.

O exemplo clássico do soluto que atravessa membranas é a uréia. Quando um soluto assim está na solução, a osmolaridade deixa de ser um parâmetro seguro para determinar

fluxo de solvente. Considere-se o esquema a seguir, com soluções aquosas de uréia e sacarose separadas por membrana impermeável à sacarose e permeável à água e à uréia.

A	B	X	Y
Sacarose 0,5 mol L ⁻¹	Sacarose 1,0 mol L ⁻¹	Sacarose 0,5 mol L ⁻¹	Sacarose 0,5 mol L ⁻¹
Uréia 0,5 mol L ⁻¹		Uréia 0,5 mol L ⁻¹	

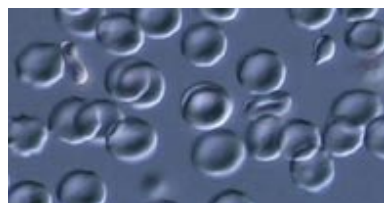
A solução A é isomótica em relação à solução B, mas como a uréia se difunde através da membrana haverá fluxo de água de A para B. Neste caso, a sacarose seria o soluto que controlaria o potencial osmótico e diz-se que a solução A é hipotônica em relação à solução B. Como a membrana não é totalmente impermeável a solutos, a condição de osmolaridade não foi suficiente para determinar a ocorrência ou não de fluxo de solvente.

No caso das soluções X e Y, nota-se que a solução X é hiperosmótica em relação a solução Y, mas por outro lado são isotônicas, pois o soluto que realmente conta no caso é a sacarose. Somente quando as soluções forem isotônicas é que não haverá fluxo de solvente

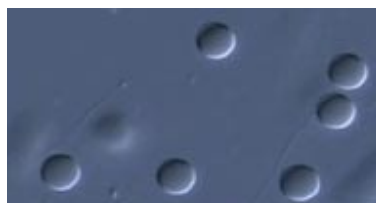
Admite-se que fluidos biológicos tenham uma osmolaridade em torno de 300 mmol L⁻¹. Considerando-se a membrana celular impermeável a íons Na⁺ e Cl⁻, quando uma célula for colocada em uma solução 150 mmol L⁻¹ de NaCl estará em que condição? Haverá fluxo de água? A resposta é que a célula e a solução de NaCl estarão em uma condição isosmótica e também isotônica e não haverá fluxo de água através da parede celular. A célula nem incha nem encolhe.

E se a célula for colocada em solução 300 mmol L⁻¹ de uréia, soluto ao qual a membrana é permeável? A célula e a solução de uréia estão em uma condição isosmótica, contudo o líquido intracelular está em uma condição hipertônica em relação à solução externa. Então haverá fluxo de água através da parede celular e a célula irá aumentar seu volume.

Os termos isosmótico e isotônico não são equivalentes. Uma célula colocada em um meio isosmótico pode ou não alterar seu volume. A figura mostrada a seguir é por si só ilustrativa de uma situação comentada anteriormente



A



B

glóbulos vermelhos no sangue (A) e em água destilada (B)

Exercícios:

8. A embalagem de soro fisiológico indica que ele é uma solução aquosa de NaCl de concentração de 0,9 % . Existe alguma justificativa para essa concentração?

9. Para romper uma célula, visando estudar os componentes intracelulares, ela deveria ser introduzida em um meio hiper ou hipotônico?

2. ATIVIDADE IÔNICA

O conceito de atividade iônica surge da necessidade de se considerar as interações eletrostáticas entre íons em solução e entre esses íons e moléculas do solvente.

Considerando-se a dissolução de $0,12 \text{ mol L}^{-1} \text{ K}_2 \text{ SO}_4$ em 1 L de água, por exemplo, pode-se imaginar uma solução contendo $0,12 \text{ mol L}^{-1} \text{ K}^+$ e $0,24 \text{ mol L}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$. Em termos de propriedades coligativas, poder-se-ia estimar efeitos 3 vezes mais intensos para esta solução em comparação com uma solução $0,12 \text{ mol L}^{-1}$ de glicose. Na verdade, como os íons em solução não se comportam como entidades totalmente independentes, o efeito citado anteriormente não será exatamente 3 vezes maior, mas menor que isso.

Íons em solução estão sujeitos a interações eletrostáticas com os demais íons presentes na mesma. Não haverá uma distribuição homogênea dos íons em solução porque ao redor de cada íon existirão mais íons de carga oposta a ele que a média da solução. No exemplo dado, ao redor de cada íon K^+ existirá uma atmosfera iônica negativa de íons SO_4^{2-} e ao redor de cada íon SO_4^{2-} uma atmosfera iônica positiva devido aos íons K^+ .

A formação dessas atmosferas iônicas resulta que a *concentração efetiva* de um íon em solução seja quase sempre menor que a *concentração dissolvida* desse íon. A essa concentração efetiva dos íons em solução dá-se o nome de *atividade iônica*.

2.1. Atividade iônica e coeficiente de atividade

A atividade de um íon é um parâmetro que o considera sob a influência de todos os demais íons em solução e, portanto, oferece uma descrição real do seu comportamento em solução. A atividade é um conceito útil porque muitos fenômenos que ocorrem em solução podem ser mais bem interpretados se for considerada a atividade no lugar da concentração. Uma boa definição “oficial” de atividade seria:

Atividade é parâmetro termodinâmico que representa a efetiva concentração de um soluto em uma solução não ideal. Quando a concentração é substituída pela atividade, as equações de: constante de equilíbrio, potencial de eletrodo, pressão osmótica, elevação do ponto de ebulição ou diminuição da temperatura de congelamento ou de pressão de vapor de solutos voláteis, são convertidas de aproximações válidas para soluções diluídas para equações exatas válidas para qualquer concentração.

A atividade a_i de um íon i é calculada em função da concentração molar $[i]$ desse

íon pela equação:

$$a_i = f_i [i]$$

onde f_i é o coeficiente de atividade iônica. O coeficiente de atividade é obtido pela equação conhecida como lei limite de Debye-Huckel:

$$\log f_i = -A \cdot z_i^2 \cdot \sqrt{\mu}$$

$$\log f_i = -0,51 \cdot z_i^2 \cdot \sqrt{\mu} \quad (25^\circ\text{C})$$

onde: A é um parâmetro que depende do solvente e da temperatura, igual a 0,51 para água a 25°C ; z_i é a carga do íon considerado e μ a força iônica da solução. Considera-se essa equação válida para soluções cuja força iônica menor que $0,01 \text{ mol L}^{-1}$.

Examinando a equação anterior é importante observar que:

- quanto maior a força iônica do meio, menor será o valor do coeficiente f_i e menor o valor da atividade, pois será maior a restrição a mobilidade de um determinado íon em solução.

- quanto maior a carga do íon menor será o valor de f_i e menor o valor da atividade.

Um íon divalente, por exemplo, sente mais os efeitos eletrostáticos que um íon monovalente.

Desejando-se calcular as atividades dos íons presentes em uma solução $0,0003 \text{ mol L}^{-1}$ em Na_2SO_4 e $0,0002 \text{ mol L}^{-1}$ em K_3PO_4 , calcula-se inicialmente a força iônica μ :

$$\mu = \frac{1}{2} ([\text{Na}^+].(+1)^2 + [\text{SO}_4^{2-}].(-2)^2 + [\text{K}^+].(+1)^2 + [\text{PO}_4^{3-}].(-3)^2)$$

$$\mu = \frac{1}{2} (0,0006.(+1)^2 + 0,0003.(-2)^2 + 0,0006.(+1)^2 + 0,0002.(-3)^2)$$

$$\mu = 4,2 \cdot 10^{-3}$$

$$\log f_{\text{Na}} = -A \cdot z_{\text{Na}}^2 \cdot \sqrt{\mu} \quad \log f_{\text{Na}} = -0,51.(+1)^2 \cdot \sqrt{0,0042} \quad f_{\text{Na}} = 0,926$$

$$\log f_{\text{SO}_4} = -A \cdot z_{\text{SO}_4}^2 \cdot \sqrt{\mu} \quad \log f_{\text{SO}_4} = -0,51.(-2)^2 \cdot \sqrt{0,0042} \quad f_{\text{SO}_4} = 0,737$$

$$\log f_{\text{K}} = -A \cdot z_{\text{K}}^2 \cdot \sqrt{\mu} \quad \log f_{\text{K}} = -0,51.(+1)^2 \cdot \sqrt{0,0042} \quad f_{\text{K}} = 0,926$$

$$\log f_{\text{PO}_4} = -A \cdot z_{\text{PO}_4}^2 \cdot \sqrt{\mu} \quad \log f_{\text{PO}_4} = -0,51.(-3)^2 \cdot \sqrt{0,0042} \quad f_{\text{PO}_4} = 0,504$$

Nota-se que o íon fosfato é bem mais afetado pelo meio que o íon sulfato e este mais que os íons potássio e sódio.

A lei limite de Debye-Huckel é válida para força iônica inferior a $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ e, portanto, tem uma aplicação limitada. Uma outra equação, denominada equação estendida de Debye-Huckel foi proposta para incluir o efeito do tamanho finito dos íons, ou seja, o seu raio iônico hidratado, d_i :

$$\log f_i = \frac{-0,51 \cdot z_i^2 \cdot \sqrt{\mu}}{1 + 0,33 \cdot 10^8 \cdot d_i \cdot \sqrt{\mu}} \quad (25^\circ\text{C})$$

Outras opções de cálculo dispensam conhecer o raio iônico:

Equação de Guntelberg:

$$\log f_i = \frac{-0,51 \cdot z_i^2 \cdot \sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}}$$

Equação de Davies (para força iônica até 0,5):

$$\log f_i = -0,51 \cdot z_i^2 \cdot \left(\frac{\sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}} + 0,2 \cdot \sqrt{\mu} \right)$$

Exercício

10. O coeficiente de atividade do íon Na^+ é citado em diversos trabalhos como sendo 0,75 e a força iônica dos fluidos biológicos igual a $0,16 \text{ mol L}^{-1}$. Esse coeficiente de atividade está de acordo com o valor calculado pelas equações de coeficiente de atividade fornecidas? Dado: raio iônico hidratado do sódio = $4 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$.

3. EQUILÍBRIO QUÍMICO

Qualquer reação química, representada por uma equação balanceada, pode em princípio ocorrer, mas dois pontos importantes devem ser considerados:

- a tendência de mudança é tão pequena que as quantidades de produtos formados é desprezível, ou seja, é termodinamicamente desfavorável. A tendência para mudança é governada apenas pelas propriedades dos reagentes e produtos e pode ser avaliada com base nas leis da termodinâmica.

- a velocidade com que a reação ocorre é tão pequena e então se diz que a reação é cineticamente desfavorável.

Nos casos em que a reação química ocorre, à medida que as quantidades de reagentes decrescem e as quantidades de produtos aumentam, eventualmente a reação para e a composição do sistema não se altera mais. Nesse ponto a reação química atingiu seu ponto de equilíbrio e, a menos que o sistema seja perturbado, nenhuma mudança ocorre. Para muitas reações, quantidades significativas de reagentes e produtos estão presentes no equilíbrio e a reação é designada então como reação reversível.

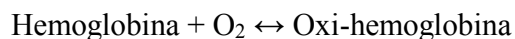
O estado de equilíbrio é independente da direção em que ele é atingido e a designação de quem é produto e quem é reagente é puramente convencional.

Qualquer mudança química pode ser considerada como uma competição entre uma reação em um sentido e outra no sentido oposto. A velocidade com que esses processos ocorrem é governada pelas concentrações das substâncias que reagem. À medida que a mudança química se processa, as velocidades dessas reações se aproximam uma da outra e no equilíbrio se tornam idênticas. O estado de equilíbrio é um processo dinâmico no qual reações direta e inversa ocorrem continuamente, mas a nível macroscópico nenhuma mudança é observada.

Uma vez no equilíbrio, qualquer perturbação do sistema como alterações na temperatura, pressão, adição ou remoção de componentes desviará o sistema em direção a um novo ponto de equilíbrio. O princípio de Le Chatelier estabelece que a resposta do sistema à perturbação será no sentido de minimizar essa mesma perturbação

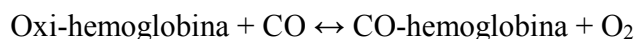
Muitas das reações que ocorrem nos organismos vivos são reguladas pelo princípio de Le Chatelier, por exemplo:

O transporte de O_2 até as células na respiração aeróbia é efetuado pela hemoglobina:



Como o gás O_2 ocorre no ar sob pressão parcial relativamente elevada, o equilíbrio se desloca para direita e a hemoglobina se liga a molécula de oxigênio. No final dos capilares que levam sangue aos tecidos, a concentração de O_2 cai devido ao consumo deste pelas células e este abaixamento faz com que o equilíbrio seja deslocado para esquerda e o O_2 seja então liberado e difundido para as células.

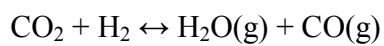
O monóxido de carbono CO se liga a hemoglobina muito mais intensamente que o oxigênio e isso bloqueia o transporte de mesmo.



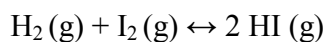
O envenenamento por monóxido de carbono é tratado eficientemente, colocando a vítima em câmara hiperbárica sob elevada pressão de O_2 .

Exercício:

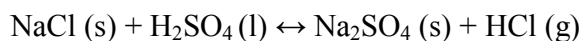
11. Dados os equilíbrios a seguir, quais seriam os efeitos das ações indicadas?



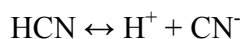
adição de um agente dessecante



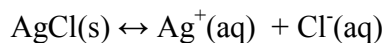
adição de N_2 gasoso



a reação é conduzida em sistema aberto



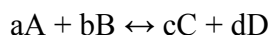
a solução é diluída



adição de NaCl ao meio

3.1. Constante de equilíbrio

Suponha-se a equação química balanceada:



Quando quantidades arbitrárias de componentes de uma reação química são reunidas, a composição do sistema dificilmente coincidirá com um estado de equilíbrio. Assim

uma transformação “líquida” num determinado sentido ou no sentido reverso será observada até que o estado de equilíbrio fosse atingido.

O estado inicial da mistura de quantidades arbitrárias de componentes pode ser caracterizado por um **quociente de equilíbrio** Q , definido pela equação:

$$Q = \frac{[A]^a \cdot [B]^b}{[C]^c \cdot [D]^d}$$

Quando o sistema atinge o equilíbrio as concentrações de reagentes e produtos não se alteram mais e definem um valor especial de Q que se denomina constante de equilíbrio K .

A comparação de Q com K fornece uma idéia não apenas de quão longe o sistema está do equilíbrio, mas ainda a direção em que a transformação deverá se proceder para que ele seja atingido.

Em geral, quocientes e constantes de equilíbrio são expressas em termos de concentrações molares (K_C), ou ainda em frações molares (K_X) ou molalidade (K_m).

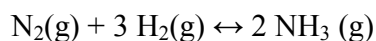
A reação de esterificação entre ácido acético e álcool etílico:



tem como constante de equilíbrio:

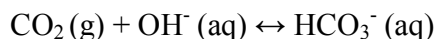
$$K_C = \frac{[\text{CH}_3\text{-COOC}_2\text{H}_5] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CH}_3\text{-COOH}] \cdot [\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{OH}]}$$

Uma outra formulação é adotada quando os componentes da reação se encontram no estado gasoso e a constante de equilíbrio é expressa em termos de pressões parciais.



$$K_P = \frac{(p_{\text{NH}_3})^2}{p_{\text{N}_2} \cdot (p_{\text{H}_2})^3}$$

No caso de reações químicas como:



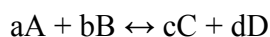
uma expressão híbrida é usada:

$$K = \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{OH}^-] \cdot p_{\text{CO}_2}}$$

Todas essas formas de expressão de constante de equilíbrio são aproximações, que podem ser usadas quando reagentes e produtos estão a baixas concentrações e pressões. A

única constante de equilíbrio que é verdadeiramente constante é expressa em atividade é denominada constante termodinâmica (K_T), a qual só varia com a temperatura.

A constante em termos de concentração pode ser “corrigida” com auxílio dos coeficientes de atividade para fornecer a constante de equilíbrio termodinâmica, ou vice versa.



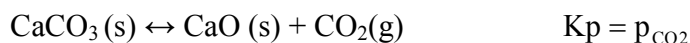
$$K_C = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b} \quad K_T = \frac{(a_C)^c \cdot (a_D)^d}{(a_A)^a \cdot (a_B)^b}$$

mas como $a_A = f_A \cdot [A]$

$$K_T = \frac{(f_C[C])^c \cdot (f_D[D])^d}{(f_A[A])^a \cdot (f_B[B])^b} \quad K_T = K_C \cdot \frac{(f_A)^a \cdot (f_B)^a}{(f_A)^a \cdot (f_A)^a}$$

Estritamente falando, constantes de equilíbrio não tem unidade e são adimensionais porque atividades são definidas em relação a um estado padrão e assim unidades se cancelariam. Por esse mesmo motivo, as atividades de sólidos e de solventes líquidos têm atividade unitária e não são incluídas nas equações de constante de equilíbrio. Note-se que a água na reação de esterificação anteriormente mostrada entrou na equação porque era um produto e não um solvente. Em certas situações, são encontradas constantes de equilíbrio K_p ou K_c ou expressas em unidades como atm^{-1} ou $\text{mol}^{-2} \text{L}^2$ e, nestes casos, as indicações podem ser úteis para eliminar qualquer dúvida sobre quais as unidades empregadas nos cálculos das constantes, sobretudo naquelas que envolvem pressões parciais e concentrações.

Os exemplos abaixo são de alguns equilíbrios heterogêneos onde mais de uma fase estão presentes no equilíbrio:

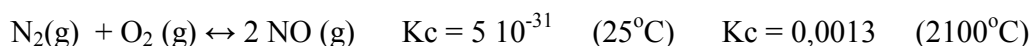


3.2. Magnitude das constantes de equilíbrio

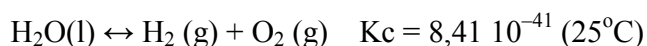
O valor das constantes de equilíbrio informam muito sobre o processo a que elas se referem. Embora não exista uma regra definida, pode-se dizer que reações cujas constantes de equilíbrio se enquadram no intervalo entre 0,01 a 100 indicam que quantidades significativas de todos os componentes estão presentes no sistema, ou que o processo é incompleto ou reversível.

Exercícios:

12. A reação abaixo ocorre nos motores de automóveis, produzindo um gás poluente. Como poderiam ser relacionado: temperatura das câmaras de combustão dos carros e o controle de poluição atmosférica?



13. O que se pode comentar sobre a decomposição da água como fonte de oxigênio?



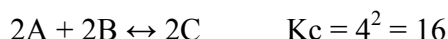
As constantes de equilíbrio podem ser manipuladas de diferentes maneiras. Seja, por exemplo, a reação:



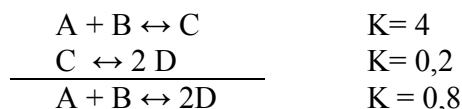
A constante da reação inversa terá por constante de equilíbrio $1/K_c$:



Multiplicando os coeficientes por n a nova constante será $(K_c)^n$

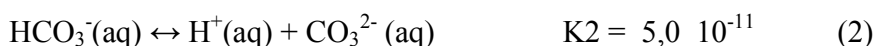
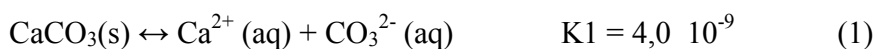


Quando uma reação é resultado da soma de duas outras, a constante de equilíbrio da reação global é obtida pelo produto das constantes das reações individuais:

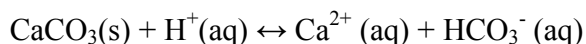


Exemplo:

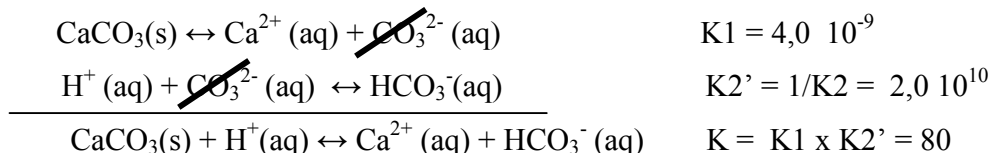
- Dadas as seguintes constantes de equilíbrio:



Calcular a constante de equilíbrio da reação



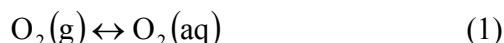
Invertendo a reação 2 e somando a mesma a 1 tem-se a reação desejada:



3.3. Dissolução de gases em água – Lei de Henry

Um tipo de equilíbrio heterogêneo muito importante é o equilíbrio de uma fase gasosa em contato com uma superfície líquida. Esse tipo de equilíbrio está envolvido na oxigenação das águas naturais, da dissolução do gás carbônico, entre outros.

A dissolução e a evolução do oxigênio dissolvido no sistema água-ar pode ser representado pela equação:



cuja constante de equilíbrio é:

$$K = \frac{a_{\text{O}_2}(\text{aq})}{f_{\text{O}_2}(\text{g})} \quad (2)$$

onde $a_{\text{O}_2}(\text{aq})$ é a atividade do oxigênio em água e $f_{\text{O}_2}(\text{g})$ é a fugacidade ou atividade do oxigênio na fase gasosa.

Quando a fugacidade é tomada como sendo aproximadamente igual à pressão parcial (P_{O_2}) e a atividade do oxigênio em água é tomada como sendo igual a sua concentração $[\text{O}_2(\text{aq})]$, então a equação da constante de equilíbrio expressa a Lei de Henry:

$$K_{\text{H}} = \frac{[\text{O}_2(\text{aq})]}{P_{\text{O}_2}} \quad (3)$$

A constante K_{H} se aproxima de K em soluções diluídas e para gases perfeitos e a lei de Henry é geralmente considerada como aproximação válida para águas naturais em equilíbrio com a atmosfera.

A temperatura constante a pressão parcial do oxigênio é dada pela equação:

$$P_{\text{O}_2} = FV_{\text{O}_2}(P_{\text{T}} - P_{\text{H}_2\text{O}}) \quad (4)$$

onde FV_{O_2} é a fração do volume total do ar seco ocupado pelo oxigênio; P é a pressão total da fase gasosa e P_{H_2O} é a pressão de vapor d'água. Em geral, como o ar atmosférico contém cerca de 21% O_2 , f_{O_2} seria 0,21. Sob condições atmosféricas normais a correção de pressão de vapor d'água é desprezível.

À medida que a força iônica cresce devem ser consideradas as diferenças entre concentração e atividade para o oxigênio dissolvido, os quais estão relacionados pelo coeficiente de atividade:

$$a_{O_2}(aq) = f_{O_2} \cdot [O_2(aq)] \quad (5)$$

Para não-eletrólitos é relacionado à força iônica pela equação empírica:

$$\ln(f_{O_2}) = K_s \mu \quad (6)$$

onde o fator K_s para não eletrólitos é em geral tomado como 0,1.

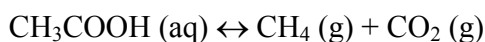
Generalizando, a lei de Henry é empregada em cálculos que relacionam a concentração de um gás em solução como a pressão parcial desse gás na superfície de separação entre as fases. Alguns valores da constante da lei de Henry para alguns gases são apresentados a seguir

Gás	Constante K_H (25°C) ($\text{atm}^{-1} \text{ mol L}$)
He	$3,49 \cdot 10^{-4}$
O_2	$1,32 \cdot 10^{-3}$
N_2	$6,25 \cdot 10^{-4}$
H_2	$8,14 \cdot 10^{-4}$
CO_2	0,0338
CH_4	$2,36 \cdot 10^{-4}$
NH_3	0,0176

Exercício

14. Sabendo-se que a pressão parcial de N_2O na atmosfera sobre o mar da Arábia é $10^{-6,50}$ atm, qual a concentração de N_2O na água superficial em mol L^{-1} . A constante da lei de Henry para N_2O a 25°C é $K_H = 10^{-1,59} \text{ mol L}^{-1} \text{ atm}^{-1}$.

15. O gás dos pântanos é produzido por bactérias metanogênicas a partir de substratos como ácido acético:



Qual a composição do gás produzido?

16. O ar atmosférico na Terra contém 21% de oxigênio. Respirar um ar mais rico em oxigênio pode causar problemas pela maior quantidade desse gás que se dissolveria no sangue. Nas primeiras viagens espaciais era levado um suprimento de oxigênio puro para economizar peso. Como os astronautas puderam respirar oxigênio puro sem serem prejudicados?

17. Os dados da tabela abaixo indicam a solubilidade de oxigênio no perfluorocarbono, que são estudadas como possível substituto de sangue. O perfluorocarbono obedece a Lei de Henry? Em caso positivo qual a constante K_H para esse composto em $\text{atm}^{-1} \text{ mol L}^{-1}$.

$p\text{O}_2$ (mm Hg)	100	200	300	400	500	600	700
mL O_2 /100 mL de “sangue”	0,91	1,74	2,61	3,51	4,39	5,19	6,11

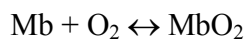
18. A solubilidade de oxigênio no plasma é $0,0304 \text{ mL L}^{-1} \cdot \text{mm Hg}^{-1}$. A pressão parcial de oxigênio nas artérias é 95 mm Hg. Qual a concentração de oxigênio dissolvido no plasma?

19. Um mergulhador respira ar contendo 80% de nitrogênio a profundidade de 120 m. O que ocorre quando esse mergulhador retorna rapidamente a superfície? Cada 10 m de água corresponde a 1 atm de pressão e a temperatura é constante e igual a 25°C . 1 mol de gás a 298 K ocupa 24,45 L e a constante da lei de Henry (K_H) do gás nitrogênio é $7,23 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1} \text{ atm}^{-1}$.

3.4. Armazenamento de oxigênio pela hemoglobina

A mioglobina é uma proteína a qual o O_2 se liga nos músculos vermelhos, o que inclui o coração, órgão aeróbio de funcionamento contínuo e os músculos do esqueleto usados nos exercícios aeróbios ou de resistência. Células que não contêm mioglobina tem o armazenamento de O_2 limitado pela solubilidade do oxigênio.

A capacidade de a mioglobina armazenar oxigênio pode ser tratada como um problema de equilíbrio químico. Cada molécula de mioglobina carrega uma molécula de O_2 e a cinética do processo obedece à lei de ação das massas:



$$K = \frac{[\text{MbO}_2]}{[\text{Mb}] \cdot [\text{O}_2]}$$

A concentração total de mioglobina (CMb) é constituída pela molécula na forma oxigenada e não oxigenada:

$$\text{CMb} = [\text{Mb}] + [\text{MbO}_2]$$

e a porcentagem de saturação em oxigênio pode ser definida como:

$$\% S = [\text{MbO}_2] / \text{CMb}$$

$$K = \frac{[\text{MbO}_2]}{[\text{Mb}] \cdot [\text{O}_2]} = \frac{\text{CMb} \cdot \%S}{(\text{CMb} - \text{CMb} \cdot \%S) \cdot [\text{O}_2]} = \frac{\%S}{(1 - \%S) \cdot [\text{O}_2]}$$

$$K \cdot (1 - \%S) \cdot [\text{O}_2] = \%S$$

$$K \cdot [\text{O}_2] - K \cdot \%S \cdot [\text{O}_2] = \%S$$

$$K \cdot [\text{O}_2] = \%S \cdot (1 + K \cdot [\text{O}_2])$$

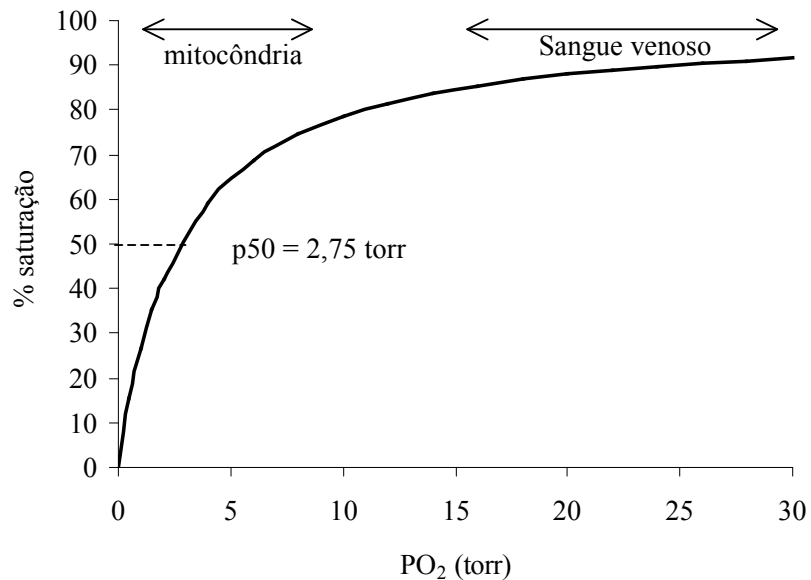
$$[\text{O}_2] = p\text{O}_2$$

$$\%S = \frac{K \cdot [\text{O}_2]}{1 + K \cdot [\text{O}_2]} = \frac{K \cdot p\text{O}_2}{(1 + K \cdot p\text{O}_2)}$$

Quando $\%S = 0,5$, então: $p\text{O}_2 = P_{50}$ e $1/K = P_{50}$

$$\%S = \frac{p\text{O}_2}{(p_{50} + p\text{O}_2)} \cdot 100$$

e essa equação em termos gráficos é mostrada na figura a seguir:

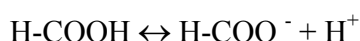


O valor p_{50} da mioglobina corresponde à pressão parcial a qual 50% das moléculas de mioglobina (ou 50% dos sítios de ligação da mioglobina) estão ligados a O₂. Isto é análogo ao parâmetro K_m de uma enzima. Nos níveis venosos de pO₂ a mioglobina está praticamente totalmente saturada. Nos níveis de pO₂ da mitocôndria uma pequena queda em pO₂ faz com que a mioglobina libere a maior parte de seu O₂ para utilização (parte mais inclinada da curva).

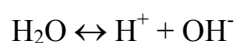
4. CÁLCULOS DE EQUILÍBRIO QUÍMICO IÔNICO

Para caracterizar um sistema aquoso, as concentrações das n espécies químicas em equilíbrio presentes em solução necessitam ser conhecidas. Este pode ser considerado como um problema matemático, cuja solução exige resolver um sistema de n equações, obtidas a partir de equações de balanço de massa; balanço de cargas e de constantes de equilíbrio.

Considere-se um exemplo relativamente simples: solução $0,25 \text{ mol L}^{-1}$ H-COOH. Sabe-se que o ácido fórmico é um ácido fraco e, portanto, parte de suas moléculas permanece não ionizada em solução aquosa. As moléculas que se ionizam produzem íons H^+ e íons H-COO^- , que participam de um equilíbrio químico cuja constante é $K_a = 1,8 \cdot 10^{-4}$



Não se deve esquecer que também a água também participa de um equilíbrio, cuja constante é $K_w = 10^{-14}$:



As espécies em solução serão, portanto: H^+ , OH^- , H-COO^- e H-COOH

As concentrações dessas 4 espécies são desconhecidas, tem-se, portanto 4 incógnitas e se necessita de um sistema de 4 equações:

Equação de balanço de cargas

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{H-COO}^-] \quad (1)$$

Equação de balanço de massas:

$$0,25 = [\text{H-COOH}] + [\text{H-COO}^-] \quad (2)$$

Constantes de equilíbrio

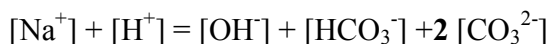
$$K_a = \frac{[\text{H}^+].[\text{H-COO}^-]}{[\text{H-COOH}]} \quad (3)$$

$$K_w = [\text{H}^+].[\text{OH}^-] \quad (4)$$

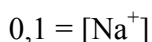
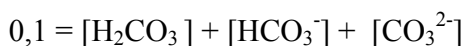
Num caso mais complexo, uma solução de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de NaHCO_3 , as seguintes espécies podem ser consideradas como mais importantes²: Na^+ , H^+ , OH^- , HCO_3^- , H_2CO_3 e CO_3^{2-} . Têm-se então 6 incógnitas que exigem um sistema de 6 equações:

² Na verdade, o sódio forma pares iônicos: 2,72% de sua concentração total ocorre como NaHCO_3 e 0,64% como NaCO_3^-

Equação de balanço de cargas



Equação de balanço de massas:



Constantes de equilíbrio

As duas constantes de ionização do ácido carbônico fornecem duas equações que relacionam várias das incógnitas do problema em questão: $K_{a1} = 4,5 \cdot 10^{-7}$ e $K_{a2} = 4,7 \cdot 10^{-11}$

O equilíbrio de ionização da água fornece outra constante: $K_w = 10^{-14}$

$$K_{a1} = \frac{[\text{HCO}_3^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} \quad K_{a2} = \frac{[\text{CO}_3^{2-}] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HCO}_3^-]} \quad K_w = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-]$$

Considerando o equilíbrio do gás carbônico com a solução, inclui-se a concentração da espécie $\text{CO}_2(\text{g})$ resultando em 7 incógnitas. Mais uma equação seria necessária:

$$K = \frac{[\text{CO}_2(\text{aq})]}{[\text{CO}_2(\text{g})]}$$

Este é um sistema de equações não lineares que pode ser resolvido mais facilmente com auxílio de computador. Nos cálculos manuais de equilíbrio químico são introduzidas diversas simplificações para facilitar a resolução.

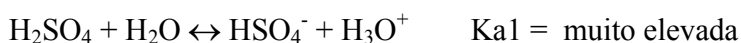
É interessante ressaltar que na resolução desses sistemas basta empregar equações de constantes de equilíbrio que incluam as variáveis do sistema, ou seja, as concentrações, sem se preocupar em estabelecer “a reação que ocorre”.

Programas de computador especialmente elaborados efetuam cálculos de equilíbrio químico. Um desses é o programa Minte q cuja versão para e Windows, denominada Visual Minte q, está disponível para ser baixada da INTERNET³.

Exercício:

20. Estabelecer um sistema de equações para uma solução $0,005 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 .

A ionização do ácido se dá em duas etapas:



³ <http://www.lwr.kth.se/English/OurSoftware/vminte q/>

5. EQUILÍBRIO ÁCIDO-BASE

Os compostos químicos são classificados em funções químicas visando agrupá-los segundo suas propriedades características. A vantagem disso é que sempre que uma substância for classificada como ácido, por exemplo, pode-se esperar um comportamento típico desse tipo de composto químico.

Para classificar algo é necessário estabelecer regras. O conceito de ácido e base está relacionado presença dos íons H^+ e OH^- em solução. A razão desse destaque é que esses íons são relacionados à água, o solvente dos sistemas naturais. A variação na concentração desses íons determina se: um íon precipita, um microrganismo se desenvolve, a velocidade de uma reação química é acelerada, uma rocha se intemperiza.

No caso de ácidos e bases, os conceitos mais conhecidos são os de Arrhenius, Bronsted-Lowry e Lewis. Conceitos são úteis conforme a situação. É assim que se deve pensar neles e não se esse ou aquele conceito é mais correto. Todo conceito estabelecido apresenta limitações, mas elas podem ser irrelevantes conforme o problema considerado e daí não há necessidade de se usar um conceito mais complexo. O conceito de Lewis, por exemplo, é o mais abrangente dos citados anteriormente e isso pode ser uma desvantagem. Entretanto, noutros casos ele será imprescindível. Assim, usa-se o conceito de Lewis se for conveniente.

5.1. Conceito de Bronsted-Lowry

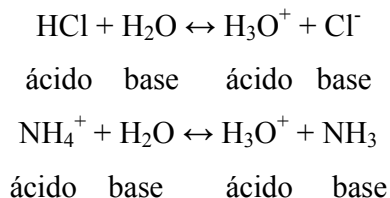
Este é um conceito interessante para ser adotado no presente curso. É mais abrangente que o conceito de Arrhenius, podendo, ao contrário deste, ser usado para qualquer solvente. Isso deixa de ser uma grande vantagem, pois o solvente água é o que será sempre considerado.

A idéia básica do conceito de Bronsted-Lowry é a transferência de prótons entre espécies químicas que reagem entre si, sendo algo similar à transferência de elétrons nas reações de oxi-redução. Próton é o nome que se dá ao cátion H^+ , ou seja, o núcleo do átomo de hidrogênio. Em solução aquosa o cátion H^+ é representado na forma associada a uma molécula de água, o íon hidrônio H_3O^+ .

Segundo Bronsted-Lowry, ácido é toda espécie química que pode doar prótons à outra espécie. Base é a espécie que recebe prótons. Disso se conclui que não existe uma espé-

cie se comportando como ácido ou base isoladamente: um ácido só se comporta como tal na presença de uma base.

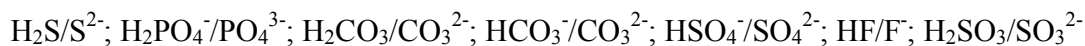
Ácido clorídrico é ácido, assim como o íon NH_4^+ também é, porque ambos doam próton a água. Esta, por sua vez, atua nos dois casos como base porque recebe próton.



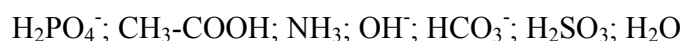
Ao doar um próton, o ácido HCl se transforma em uma espécie desprotonada, Cl^- , que se torna apta para receber próton, e assim atuar como base. Sempre existirá uma associação entre um ácido e uma base, formando o que se denomina par conjugado, como: HCl/Cl^- ; $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_3\text{O}^+$; $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$. Par conjugado é formado por duas espécies químicas que diferem entre si por um próton. Outro ponto é importante a destacar é que ácidos e bases podem ser espécies moleculares ou iônicas.

Exercícios:

21. Quais das duplas abaixo são efetivamente pares conjugados?



22. Quais espécies deveriam ser associadas às espécies abaixo para formarem pares conjugados?



5.2. Equilíbrio ácido-base na água

Como se percebe, o solvente tem participação ativa no comportamento ácido-base de espécies em solução. As moléculas de água participam de um equilíbrio ácido-base, sendo a água é uma espécie anfiprótica, que pode tanto doar como receber prótons:



Como para cada molécula de água que doa próton existirá uma que recebe, as concentrações de H_3O^+ e OH^- são iguais. Essa situação define a condição de neutralidade para soluções aquosas, ou seja, $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-]$. Uma solução ou um meio será ácido quando $[\text{H}_3\text{O}^+] > [\text{OH}^-]$ e será alcalino ou básico quando $[\text{OH}^-] > [\text{H}_3\text{O}^+]$

A constante de equilíbrio é denominada *constante do produto iônico da água* e tem

por símbolo K_w

$$K_w = a_{H^+} \cdot a_{OH^-}$$

ou desprezando as correções de atividade:

$$K_w = [H_3O^+].[OH^-] = 10^{-14} \quad (25^\circ C)$$

da qual se deduz que na condição de neutralidade:

$$[H_3O^+] = [OH^-] = 10^{-7} \text{ mol L}^{-1} \quad (25^\circ C)$$

Exercício

23. A constante do produto iônico da água é $K_w = 51,3 \cdot 10^{-14}$ a $100^\circ C$. Qual a concentração de íons H_3O^+ e OH^- da água pura nessa temperatura?

5.3. Força de ácidos e bases – Constantes de ionização

A extensão com que uma espécie doa ou recebe prótons define em última análise sua força como ácido ou base. Um equilíbrio químico é caracterizado numericamente por sua constante de equilíbrio e assim esse parâmetro informa de modo preciso a extensão em que um reagente se converte em produto.

Os ácidos e bases fortes não têm uma constante de equilíbrio tabelada porque em essência eles se ionizam totalmente. Assim se um ácido tem uma constante de equilíbrio ele tende a ser considerado como fraco. Constantes de equilíbrio de ácido são designadas como K_a e constante de base como K_b .

A constante de ionização do ácido fórmico, $H-COOH$, é $1,8 \cdot 10^{-4}$



Um cálculo típico de equilíbrio químico pode ser aplicado à solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de ácido fórmico:

Etapa	[H-COOH]	[H-COO ⁻]	[H ₃ O ⁺]
	mol L ⁻¹		
Início	0,1	0	0
Mudança	- x	+ x	+ x
Equilíbrio	0,1-x	x	x

$$K_a = \frac{[H-COO^-].[H_3O^+]}{[H-COOH]} = 1,8 \cdot 10^{-5}$$

$$1,8 \cdot 10^{-5} = \frac{x^2}{(0,1 - x)}$$

$$x^2 + 1,8 \cdot 10^{-5} x + 1,8 \cdot 10^{-4}$$

A resolução desta equação do segundo grau fornece o valor de $x = 0,0136 \text{ mol L}^{-1}$.

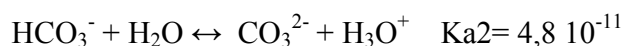
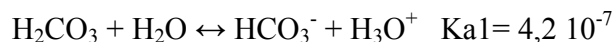
Assim, uma concentração de $0,0864 \text{ mol L}^{-1}$ de ácido fórmico está em equilíbrio com $0,0136 \text{ mol L}^{-1} \text{ H-COO}^-$ e $0,0136 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_3\text{O}^+$. Em termos líquidos, 13,6% das moléculas de ácido fórmico se ionizam e esse valor pe denominado grau de ionização (α)

O grau de ionização α pode ser estimado em função da concentração total dissolvida do ácido ou da base, C_a ou C_b :

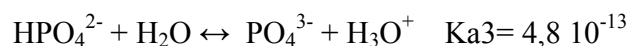
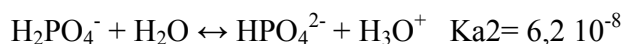
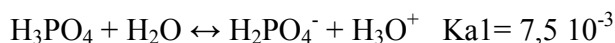
$$\alpha = \sqrt{\frac{K_a}{C_a}} \cdot 100 \quad \text{ou} \quad \alpha = \sqrt{\frac{K_b}{C_b}} \cdot 100$$

O ácido fórmico é denominado ácido monoprótico por se ionizar em apenas uma etapa, ou seja, doa apenas um próton para a água. Outros ácidos têm mais de um próton para doar e são denominados ácidos polipróticos. Cada uma das etapas de ionização tem uma constante:

Ácido carbônico:

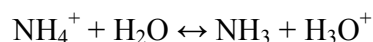


Ácido fosfórico



5.4. Constantes de equilíbrio de pares conjugados

As constantes de equilíbrio são obtidas em tabelas de livros textos de química. Contudo, nem sempre se encontra diretamente um valor desejado. O íon NH_4^+ se comporta como ácido de Bronsted-Lowry conforme o equilíbrio:



contudo, ao se buscar a constante K_a desse equilíbrio, ela não vai ser encontrada. Encontra-se, por outro lado, a constante K_b da base conjugada NH_3 , $K_b = 1,8 \cdot 10^{-5}$. É uma norma nos textos fornecer apenas a constante de um dos constituintes de um par conjugado porque a

constante do outro pode ser obtida através da equação:

$$K_a \cdot K_b = K_w = 10^{-14}$$

$$K_a(\text{NH}_4^+) \cdot K_b(\text{NH}_3) = K_w = 10^{-14}$$

$$K_a(\text{NH}_4^+) = \frac{10^{-14}}{K_b(\text{NH}_3)} = \frac{10^{-14}}{1,8 \cdot 10^{-5}} = 5,5 \cdot 10^{-10}$$

Assim como pH é definido como $-\log [\text{H}_3\text{O}^+]$ essa notação foi aplicada a outros casos e qualquer representação pX passou ser entendida como $-\log X$. Isso também ocorreu com as constantes de equilíbrio, as quais numa notação mais compacta podem ser expressas em termos de pK:

$$K_w = 10^{-14} \quad pK_w = -\log 10^{-14} \quad pK_w = 14$$

$$K_a = 5,5 \cdot 10^{-8} \quad pK_a = -\log 5,5 \cdot 10^{-8} \quad pK_a = 7,26$$

$$K_b = 1,6 \cdot 10^{-11} \quad pK_b = -\log 1,6 \cdot 10^{-11} \quad pK_b = 10,79$$

Exercício

24. Preencher o quadro abaixo:

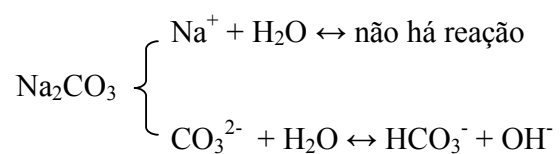
Ácido conjugado	K_a	pKa	Base conjugada	K_b	pKb
HF	$7,1 \cdot 10^{-4}$				
$\text{CH}_3\text{-COOH}$	$1,8 \cdot 10^{-5}$				
$\text{C}_6\text{H}_5\text{-NH}_3^+$			$\text{C}_6\text{H}_5\text{-NH}_2$ (anilina)	$3,8 \cdot 10^{-10}$	
H_2PO_4^-	$6,2 \cdot 10^{-8}$				
H_2S	$9,5 \cdot 10^{-8}$				
$\text{C}_6\text{H}_5\text{-NH}_3^+$			$\text{C}_6\text{H}_5\text{-NH}_2$ (Etilamina)	$5,6 \cdot 10^{-4}$	
HCO_3^-	$4,8 \cdot 10^{-11}$				

5.5. Soluções de sais

Neste curso, a análise do comportamento ácido-base se efetuará sempre a partir das espécies presentes em solução aquosa. Deste modo ao se considerar uma solução de NaCl ou KOH, o aluno devesse ter em mente não o cristal de NaCl ou o hidróxido KOH sólido, mas imediatamente imaginar uma solução contendo íons Na^+ e Cl^- ou K^+ e OH^- .

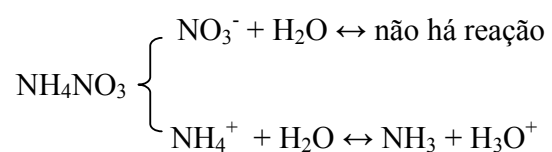
O comportamento ácido base de uma solução salina decorre do comportamento ácido-base dos íons produzidos a partir da dissolução do sal.

Qual o comportamento ácido-base de uma solução aquosa de Na_2CO_3 ? Não é o Na_2CO_3 , mas os íons que ele produz em solução que devem ser analisados:



A solu\~{c}\~{a}\~{o} de Na_2CO_3 tem natureza alcalina devido ao i\~{o}n CO_3^{2-} ser uma base. O i\~{o}n CO_3^{2-} recebeu 1 pr\~{o}ton da \u00e1gua que neste caso atuou como \u00e1cido, formando um par conjugado $\text{CO}_3^{2-}/\text{HCO}_3^-$. Quanto ao i\~{o}n Na^+ , ele n\~{a}\~{o} tem tend\~{e}ncia alguma de doar ou receber pr\~{o}tons, n\~{a}\~{o} interferindo no comportamento \u00e1cido-base da solu\~{c}\~{a}\~{o}.

Solu\~{c}\~{a}\~{o} de NH_4NO_3

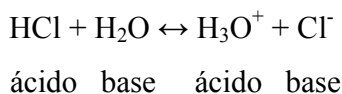


Uma solu\~{c}\~{a}\~{o} de NH_4NO_3 tem natureza \u00e1cida, pois o i\~{o}n am\~{o}nio, NH_4^+ , se comporta como doador de pr\~{o}ton, um \u00e1cido, portanto, sendo o par conjugado neste caso $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$. O i\~{o}n NO_3^- , a exemplo do i\~{o}n Na^+ , \u00e9 uma esp\~{e}cie que n\~{a}\~{o} age como \u00e1cido ou como base e pode ser desconsiderado na avalia\~{c}\~{a}\~{o} da solu\~{c}\~{a}\~{o}.

Uma solu\~{c}\~{a}\~{o} de NaNO_3 n\~{a}\~{o} estabeleceria nenhum tipo de equil\u00edbrio \u00e1cido-base em solu\~{c}\~{a}\~{o} aquosa de modo que sua solu\~{c}\~{a}\~{o} \u00e9 neutra.

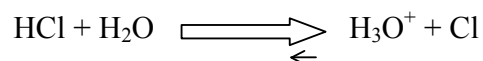
A presen\~{c}a dessas esp\~{e}cies inertes do ponto de vista \u00e1cido-base, que podem ser denominadas de *esp\~{e}cies apr\~{o}ticas*, facilitam a an\u00e1lise da solu\~{c}\~{a}\~{o} salina porque restringe a an\u00e1lise a uma \u00fanica esp\~{e}cie na maior parte dos casos. Mas qual a origem das mesmas?

O equil\u00edbrio envolvendo o \u00e1cido clor\u00eddrico foi mencionado anteriormente na defini\~{c}\~{a}\~{o} de \u00e1cido pelo conceito de Bronsted-Lowry:



e agora deve ser dito que tal representa\~{c}\~{a}\~{o} n\~{a}\~{o} \u00e9 adequada.

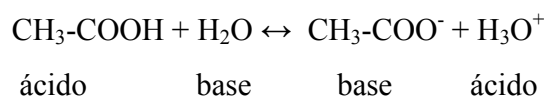
Sabe-se que o HCl \u00e9 um \u00e1cido forte que se ioniza totalmente, de modo que em solu\~{c}\~{a}\~{o} aquosa n\~{a}\~{o} existir\u00e1 praticamente mol\u00e9cula alguma de HCl. Deste modo, a equa\~{c}\~{a}\~{o} anterior cima n\~{a}\~{o} poderia ser escrita com o s\u00edmbolo \leftrightarrow e ficaria melhor escrita como:



Praticamente não existe um estado de equilíbrio porque a reação está quase que completamente deslocada em direção aos produtos. Se isto é verdade, é devido ao íon Cl^- não receber um próton do íon H_3O^+ para reverter a ionização do HCl . O íon cloreto seria uma base extremamente fraca e é, em termos práticos, um íon aprótico.

O HCl só pode ser um ácido forte porque o íon Cl^- é aprótico e não é surpresa que o íon NO_3^- seja também aprótico ao lembrar que ele faz parte de um ácido forte, o HNO_3 .

Um ácido fraco não poderia ser constituído por uma espécie aprótica, pois se assim fosse ele não seria fraco. Se um ácido é fraco, existe um equilíbrio de ionização envolvido:



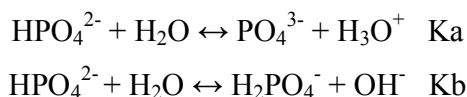
O ácido acético é considerado fraco porque o íon acetato produzido não é aprótico e comporta-se efetivamente como uma base, revertendo a ionização e a produção de íon H_3O^+ .

Exercícios:

25. De acordo com o conceito de Bronsted-Lowry, indicar a natureza (ácida, básica ou neutra) das soluções dos compostos: KOH ; MgSO_4 , CaCl_2 , K_2CO_3 , NH_4Cl , NH_3 , NaNO_3 , MgCl_2 , NaF , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, K_3PO_4 , NaHCO_3 . Justificar mostrando as reações de doação e recepção de prótons.

5.6. Espécies anfipróticas

As espécies químicas podem atuar tanto como ácido, ao doar prótons, como base, ao receber prótons, e algumas não demonstram tendência alguma para doar ou receber prótons. Outras espécies, denominadas *anfipróticas*, quando em solução aquosa participam de equilíbrios simultâneos, doando e recebendo prótons. É o caso do íon hidrogenofosfato:



Qual seria a natureza de uma solução de K_2HPO_4 ?

Em solução os íons presentes seriam K^+ , que é aprótico, e HPO_4^{2-} , que é anfiprótico. A primeira vista parece que a solução teria um comportamento neutro, já que um equilíbrio produtor de H_3O^+ coexiste com outro que produz OH^- . Essa afirmação, contudo, supõe como verdadeiro algo que na realidade pode não ocorrer: os dois equilíbrios serem igualmente eficientes em produzir H_3O^+ e OH^- . A magnitude das constantes K_a e K_b é que

mente eficientes em produzir H_3O^+ e OH^- . A magnitude das constantes K_a e K_b é que vai determinar a resposta a questão proposta e, no caso, a solução é alcalina porque $K_b > K_a$.

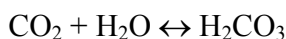
Essas espécies anfipróticas resultam da neutralização parcial de ácidos polipróticos, podendo ser citados como exemplos os íons: HCO_3^- ; HS^- ; H_2PO_4^- , entre outros.

5.7. A questão do HCl no estômago

O suco gástrico contém ácido clorídrico e o pH é suficientemente baixo para quebrar polipeptídios em oligopeptídeos. Para entender como o HCl é produzido é necessário analisar o que ocorre nas células parietais que revestem o estômago. Elas estão em contacto com o interior do estômago de um lado e com o plasma sanguíneo do outro.

Sendo o HCl um ácido forte, que se ioniza totalmente, a rigor não existem moléculas de HCl na solução aquosa que é o suco gástrico, mas sim íons H^+ e Cl^- . Na verdade, HCl nunca existiu em momento algum! As etapas de formação do HCl no estômago são:

- no interior das células parietais do estômago, o gás carbônico CO_2 reage com água para produzir íons bicarbonato, HCO_3^- , que se ioniza em íons H_3O^+ ou H^+ , numa reação catalisada pela enzima anidrase carbônica:



e esta é, portanto a origem do íon H^+ que irá produzir a acidez no interior do estômago.

- o íon HCO_3^- é transportado para fora da célula parietal num processo de troca com íon Cl^- , efetuado na membrana da célula. Entra íon Cl^- e sai íon HCO_3^- .

- íons K^+ do interior da célula parietal são enviados para o interior do estômago por canais localizados na membrana da célula.

- os íons K^+ que saíram acabam voltando para dentro da célula parietal num processo de troca com íon H^+ , no local chamado bomba de prótons. Assim o potássio volta ao interior do estômago para a célula parietal e o íon H^+ vai para dentro do estômago. Neste processo de troca, é consumido ATP e o íon K^+ é continuamente reciclado.

- A concentração de íon H^+ não poderia aumentar dentro do estômago porque isso violaria o balanço de cargas do suco gástrico. O íon Cl^- que tinha entrado na célula parietal na troca com íon HCO_3^- , entra por canais apropriados para o interior do estômago.

- finalmente tem-se assim no interior do estômago os íons H^+ e Cl^- em concentra-

ções adequadas para satisfazer a condição de eletroneutralidade.

- e o mais curioso de tudo, é que o íon H^+ do suposto HCl do estômago veio mesmo do ácido fraco H_2CO_3 .

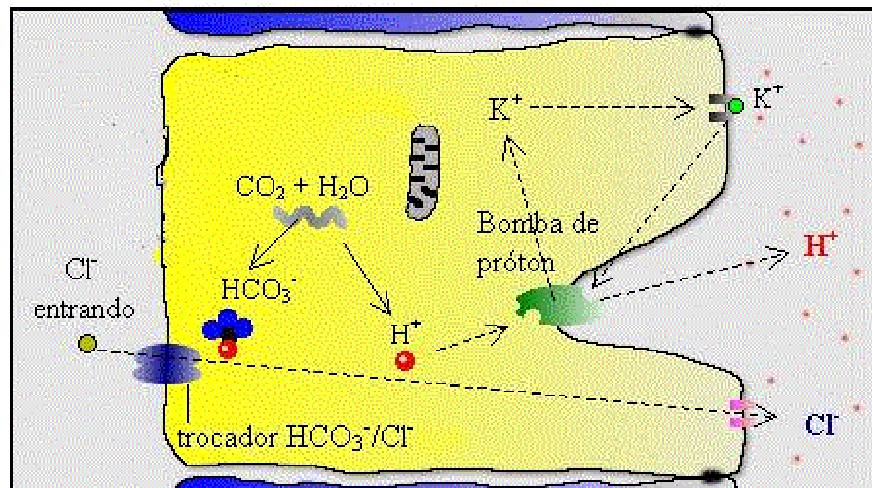


figura adaptada⁴

Esse exemplo é importante para ajudar a se desvincular as espécies presentes em um meio de sua possível origem. É importante se ter uma concentração alta de íons H^+ para se efetuar a digestão e os íons Cl^- estão lá para contrabalançar carga. Não é importante considerar a substância HCl, que só existe realmente na ausência absoluta de água.

5.8. Conceito de pH - Cálculo do pH de soluções aquosas

As concentrações de íon H^+ nas soluções podem variar de diversas ordens de grandeza, o que causa algum incômodo para representá-las. A adoção de uma transformação logarítmica de concentrações permitiu contornar esse problema.

$$pH = \log \frac{1}{[H_3O^+]}$$

É preciso esclarecer que o conceito de pH foi alterado após sua definição original

⁴ <http://www.vivo.colostate.edu/hbooks/pathphys/digestion/stomach/parietal.html>

para adotar o conceito de atividade no lugar de concentração. Considera-se normalmente a escala de pH variando de 0 a 14, embora valores negativos possam existir.

A escala de pH é logarítmica e assim a quantidade de íons H_3O^+ necessária para baixar o pH de uma unidade, varia conforme a posição na escala de pH.

Exercícios:

26. Desde o ano 1800 até os dias atuais o pH dos oceanos baixou em 0,1 unidades. É provável que em 2100 o pH tenha abaixado mais 0,5 unidades. O que isso representa em termos de alteração na concentração de íons H^+ ?

27. Calcular a concentração de H_3O^+ em duas amostras que apresentam pH 8, uma de água doce, força iônica ($2 \cdot 10^{-4}$) e outra de água do mar (força iônica 0,72).

28. Calcular a massa de íons H^+ necessária para que o pH de 1 litro de uma solução baixe de: 6 para 5. E de 3 para 2 .

29. Se o pH do sangue humano se desviar mais do que 0,4 unidades, para mais ou para menos, do valor normal 7,4 pode ocorrer a morte. Qual a faixa de concentração de íons H^+ em mols L^{-1} em que a vida humana pode ser mantida?

30. Qual a variação de pH numa solução na qual a concentração de íons H^+ passa de 0,00025 para 0,0150 mol L^{-1} ?

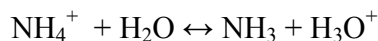
31. Calcule o pH de uma solução 0,005 mol L^{-1} H_2SO_4 a partir dos cálculos já efetuados no problema 20.

Efetuando-se os cálculos exatos por meio de um sistema de equações, como já discutido anteriormente, os íons H^+ e OH^- são apenas duas dentre as várias espécies em solução. Deste modo, o cálculo do pH consiste apenas na aplicação da definição à atividade ou à concentração do íon H^+ .

Cálculos simplificados são baseados na concentração inicialmente dissolvida C_a do ácido ou C_b da base e muitas vezes são desprezados os efeitos de equilíbrio. No caso de ácidos fortes que se ionizam totalmente em solução aquosa, a concentração C_a de ácido fornece diretamente a concentração de íons H^+ e, portanto, o pH. Para as bases fortes a concentração C_b fornece diretamente a concentração de íons OH^- , a partir da qual se calcula a concentração de íons H^+ e daí o pH.

No caso dos ácidos e das bases fracas, respectivamente as constantes de equilíbrio

Ka e Kb têm que ser consideradas nos cálculos. Numa solução 0,05 mol L⁻¹ de (NH₄)₂SO₄ o íon SO₄²⁻ se comporta como aprótico, enquanto o íon NH₄⁺ se comporta como ácido.



Observe-se com atenção, que a concentração do ácido NH₄⁺ é 0,1 mol L⁻¹. A constante Ka desse equilíbrio não aparece nas tabelas nos textos de química, mas se pode obter a constante de ionização do NH₃: Kb = 1,8 10⁻⁵. Então:

$$K_a = \frac{10^{-14}}{K_b} = \frac{10^{-14}}{1,8 \cdot 10^{-5}} = 5,5 \cdot 10^{-10}$$

A equação de balanço de massas é:

$$C_a = [\text{NH}_3] + [\text{NH}_4^+]$$

Para cada molécula de NH₃ formada, um íon H₃O⁺ também é, portanto, [H₃O⁺] = [NH₃]

Substituindo essas variáveis na equação da constante de equilíbrio:

$$K_a = \frac{[\text{NH}_3] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]} \quad K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{C_a - [\text{H}_3\text{O}^+]}$$

Nota-se que a concentração de íon H⁺ pode ser obtida a partir da constante Ka, resolvendo-se uma equação quadrática:

$$\begin{aligned} [\text{H}_3\text{O}^+]^2 + 5,5 \cdot 10^{-10} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+] - 5,5 \cdot 10^{-11} &= 0 \\ [\text{H}_3\text{O}^+] &= 7,42 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1} \quad \text{pH} = 5,13 \end{aligned}$$

Calculando-se o grau de ionização:

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_a}{C_a}} \times 100 \quad \alpha = \sqrt{\frac{5,5 \cdot 10^{-10}}{0,1}} \times 100 \quad \alpha = 0,007\%$$

Verifica-se que uma fração muito pequena dos íons NH₄⁺ efetivamente se converte em NH₃ e H₃O⁺. Sempre que α < 5%, admite-se que (C_a - [H₃O⁺]) ≈ C_a e assim:

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{C_a}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_a \cdot C_a} \quad (\alpha < 5\%)$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{5,5 \cdot 10^{-10} \cdot 0,1} = 7,42 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$$

No item 5.3 foi efetuado um cálculo similar para o ácido fórmico, para o qual α = 13%. Neste caso, a simplificação (C_a - [H₃O⁺]) ≈ C_a não poderia ser efetuada.

Para soluções de bases fracas, pelo mesmo raciocínio:

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_b \cdot C_b} \quad (\alpha < 5\%)$$

Exercício

32. Calcular o pH de uma solução 5,8 g L⁻¹ NaF sendo $K_a \text{ HF} = 7,1 \cdot 10^{-4}$

Em muitos textos, o cálculo de pH de soluções contendo concentrações significativas das espécies do par conjugado HA/A⁻ é efetuado pela **Equação de Henderson-Hasselbach**:

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

Esta equação consiste em uma mera aplicação da definição de pH à equação da constante de equilíbrio K_a .

5.9. Espécies em um equilíbrio ácido-base em função do pH

O pH é uma variável importante e facilmente medida em laboratório. Assim, é bastante útil que as concentrações das espécies em solução aquosa possam ser relacionadas ao pH do meio, pois ao se determinar o pH será conhecido o sistema. Esse problema será abordado usando como base um sistema muito importante na natureza que é o sistema carbonato.

Sistema carbonato

O sistema carbonato é constituído na sua fase líquida pelas seguintes espécies:

- Ácido carbônico, H₂CO₃: um ácido fraco que pode doar 2 prótons;
- Íon bicarbonato, HCO₃⁻: íon anfiprótico que pode doar ou receber prótons;
- Íon carbonato CO₃²⁻: uma base que pode aceitar 2 prótons

Alem das espécies em solução, um importante componente sólido deve ser considerado: carbonato de cálcio.

O estudo do sistema carbonato pode ser feito segundo dois modelos

Sistema aberto

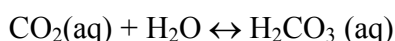
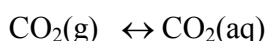
Considera que a água está em equilíbrio com a pressão parcial do CO₂ atmosférico. Esse modelo é adotado quando se define um grande período de tempo, suficiente para que a solução seja saturada como CO₂. É empregado no estudo de lagos, torres de resfriamento e

formações geológicas.

Sistema fechado

Neste caso, admite-se que as reações ácido-base são muito mais rápidas que o equilíbrio de dissolução do CO_2 . Os sistemas naturais tendem a se alterar de modo relativamente rápido e não se atinge um equilíbrio com a atmosfera circundante. O sistema fechado é usualmente empregado nas aplicações ambientais, quando o equilíbrio com a atmosfera é ignorado.

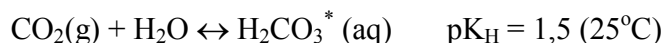
Dissolução do CO_2 gasoso



Em geral costuma-se reunir as concentrações do gás carbônico dissolvido tanto na forma de gás como na forma de ácido carbônico numa única variável:



de modo que o equilíbrio de dissolução passa ser considerado como:



Equilíbrios ácido-base

Numa solução de ácido carbônico de concentração Ca mol L^{-1} destacam-se os equilíbrios:



Ao considerar o sistema carbonato pode-se aproveitar a ocasião para introduzir o cálculo das concentrações de espécies químicas envolvidas em solução em função do pH.

Pela equação de balanço de massas:

$$\text{Ca} = [\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}] \quad (1)$$

A proporção da espécie H_2CO_3 no equilíbrio pode ser definida como α_0 :

$$\alpha_0 = \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]}{\text{Ca}} \quad (2)$$

Dividindo a equação 1 por $[\text{H}_2\text{CO}_3]$ tem-se:

$$\frac{\text{Ca}}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{HCO}_3^-] \cdot [\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{CO}_3^{2-}] \cdot [\text{H}_2\text{CO}_3]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]}$$

$$\frac{Ca}{[H_2CO_3]} = 1 + \frac{[HCO_3^-]}{[H_2CO_3]} + \frac{[CO_3^{2-}]}{[H_2CO_3]} \quad (3)$$

Fazendo algumas manipulações com as constantes de equilíbrio:

$$Ka1 = \frac{[HCO_3^-].[H_3O^+]}{[H_2CO_3]}$$

$$\frac{Ka1}{[H_3O^+]} = \frac{[HCO_3^-]}{[H_2CO_3]} \quad (4)$$

$$Ka2 = \frac{[CO_3^{2-}].[H_3O^+]}{[HCO_3^-]}$$

$$Ka1.Ka2 = \frac{[HCO_3^-].[H_3O^+]}{[H_2CO_3]} \cdot \frac{[CO_3^{2-}].[H_3O^+]}{[HCO_3^-]}$$

$$Ka1.Ka2 = \frac{[CO_3^{2-}].[H_3O^+]^2}{[H_2CO_3]}$$

$$\frac{Ka1.Ka2}{[H_3O^+]^2} = \frac{[CO_3^{2-}]}{[H_2CO_3]} \quad (5)$$

Substituindo as equações 4 e 5 na equação 3

$$\frac{Ca}{[H_2CO_3]} = 1 + \frac{Ka1}{[H_3O^+]} + \frac{Ka1.Ka2}{[H_3O^+]^2}$$

$$\frac{Ca}{[H_2CO_3]} = \frac{[H_3O^+]^2 + Ka1.[H_3O^+] + Ka1.Ka2}{[H_3O^+]^2}$$

$$\alpha_0 = \frac{[H_3O^+]^2}{[H_3O^+]^2 + Ka1.[H_3O^+] + Ka1.Ka2}$$

Através de procedimento similar podem ser deduzidas as equações para se calcular

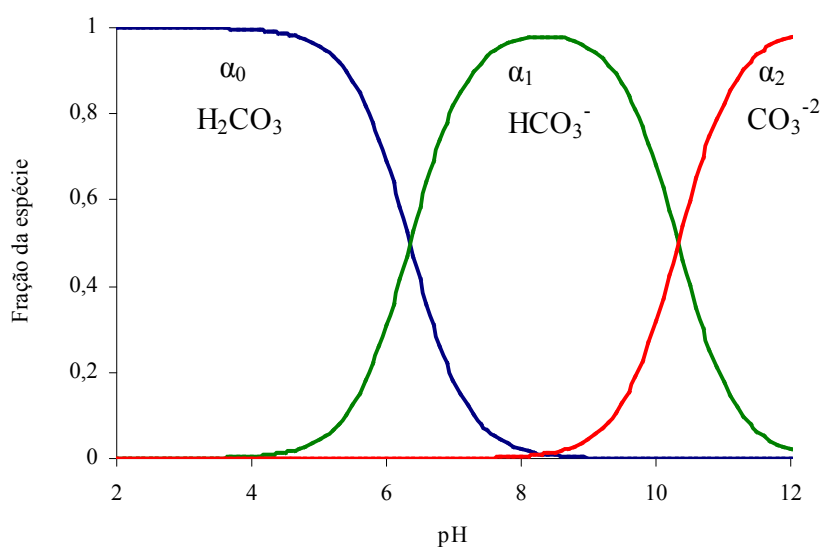
$$\alpha_1 = \frac{[HCO_3^-]}{Ca} \quad \alpha_1 = \frac{Ka1.[H_3O^+]^2}{[H_3O^+]^2 + Ka1.[H_3O^+] + Ka1.Ka2}$$

$$\alpha_2 = \frac{[CO_3^{2-}]}{Ca} \quad \alpha_2 = \frac{Ka1.Ka2}{[H_3O^+]^2 + Ka1.[H_3O^+] + Ka1.Ka2}$$

As frações α_0 , α_1 e α_2 referentes ao ácido carbônico podem ser calculadas em função do pH no intervalo entre 0 e 14 para fornecer um gráfico da distribuição das mesmas.

Observando o gráfico a seguir, nota-se que os pontos de cruzamento das curvas correspondem às soluções onde pares conjugados estão presentes na proporção de 1:1. Nesses pontos o pH corresponde exatamente ao pKa dos pares envolvidos. Na figura em questão, o primeiro e no segundo cruzamento respectivamente:

$$\begin{aligned} \text{pH} = \text{pKa}_1 = 6,38 & \quad [\text{H}_2\text{CO}_3] = [\text{HCO}_3^-] \\ \text{pH} = \text{pKa}_2 = 10,32 & \quad [\text{HCO}_3^-] = [\text{CO}_3^{2-}] \end{aligned}$$



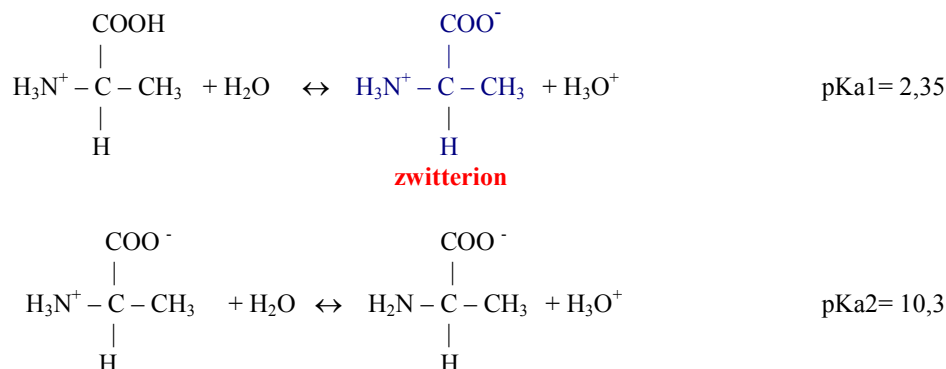
Exercícios:

33. Existem concentrações apreciáveis das espécies H_2CO_3 e CO_3^{2-} na água de um lago cujo pH é 8,76?

34. Sabendo-se que o pH do sangue humano é 7,4 e que ele contém íon fosfato, qual seria a forma em que esse íon se encontra dissolvido?

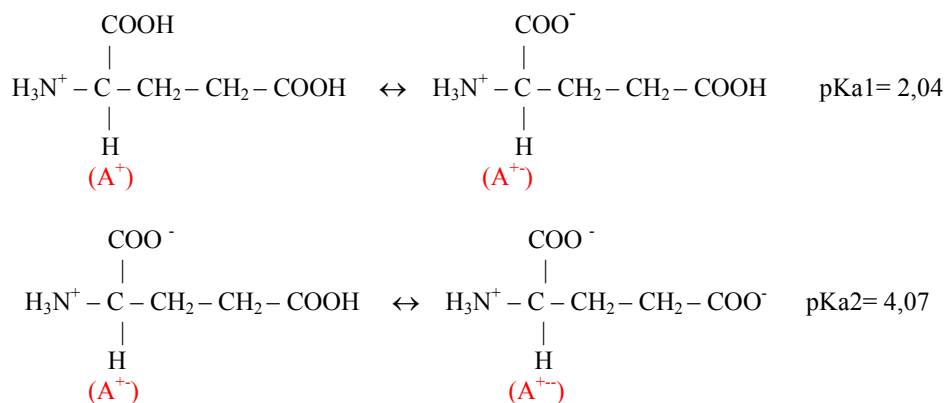
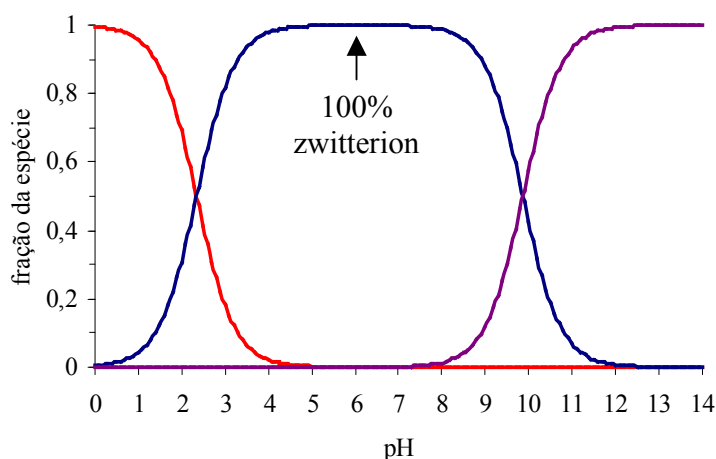
5.10. Distribuição das espécies em soluções de aminoácidos

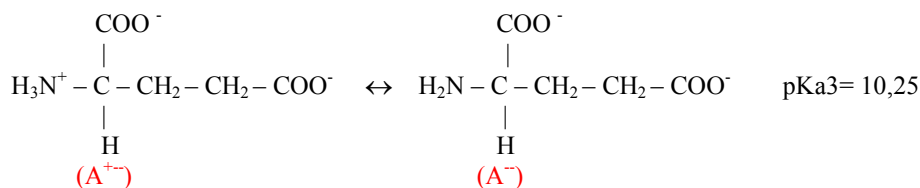
Os aminoácidos apresentam grupos carboxílicos e amino em suas moléculas o que permite considerá-los como ácidos polipróticos e aplicar a eles o mesmo tipo de cálculo efetuado para o H_2CO_3 . Um gráfico similar ao anterior foi elaborado para um aminoácido simples, a **alanina**, que atua como um ácido diprótico:



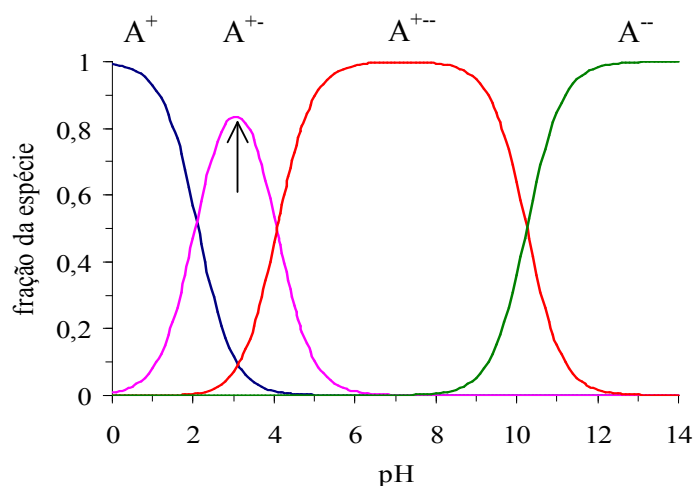
A figura a seguir mostra a ocorrência das diferentes espécies do aminoácido em função do pH e define o seu *ponto isoelétrico*, que é o pH em que a molécula tem uma carga líquida zero. No pH 6,01 as moléculas da alanina se encontram totalmente numa forma carregada com uma carga negativa e outra positiva, que se denomina *zwitterion*.

Outro exemplo é o aminoácido **ácido glutâmico** que atua como um ácido triprótico:





Neste caso, o *zwitterion* é formado a pH 3,12 conforme mostra o gráfico.



Eletroforese é a técnica de separação que emprega a migração de moléculas carregadas em um campo elétrico, no qual é importante o controle do pH do meio. Na análise uma mistura de alanina e ácido glutâmico sob pH 6, a alanina, com carga líquida zero (*zwitterion*) ficaria imóvel. O ácido glutâmico tem carga negativa a pH 6 e migraria para o pólo positivo na eletroforese, possibilitando a separação dos dois aminoácidos.

Na tabela a seguir é efetuada uma sistematização do cálculo das espécies em equilíbrio em função das etapas de ionização de diferentes tipos de ácidos.

Ácido monoprótico	HA	$\alpha_0 = \frac{[\text{H}^+]}{[\text{H}^+] + \text{Ka}_1}$
	HA	$\alpha_1 = \frac{\text{Ka}_1}{[\text{H}^+] + \text{Ka}_1}$
Ácido diprótico	H₂A	$\alpha_0 = \frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{H}^+]^2 + \text{Ka}_1 \cdot [\text{H}^+] + \text{Ka}_1 \cdot \text{Ka}_2}$
	HA⁻	$\alpha_1 = \frac{[\text{H}^+] \cdot \text{Ka}_1 \cdot \text{Ka}_2}{[\text{H}^+]^2 + \text{Ka}_1 \cdot [\text{H}^+] + \text{Ka}_1 \cdot \text{Ka}_2}$
	H₂A	$\alpha_2 = \frac{\text{Ka}_1 \cdot \text{Ka}_2}{[\text{H}^+]^2 + \text{Ka}_1 \cdot [\text{H}^+] + \text{Ka}_1 \cdot \text{Ka}_2}$

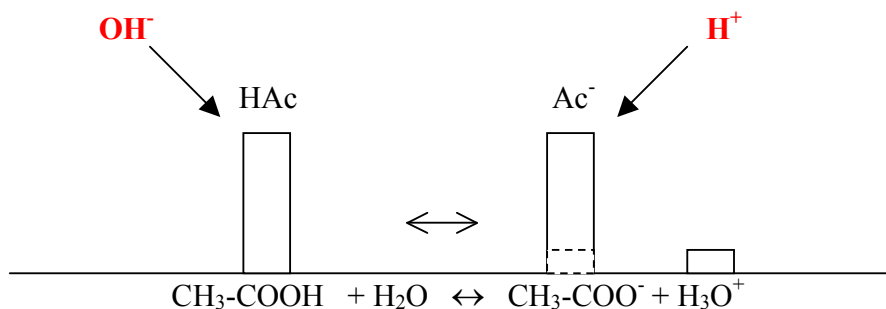
Ácido triprótico	H_3A	$\alpha_0 = \frac{[\text{H}^+]^3}{[\text{H}^+]^3 + \text{Ka}_1.[\text{H}^+]^2 + \text{Ka}_1.\text{Ka}_2.[\text{H}^+] + \text{Ka}_1.\text{Ka}_2.\text{Ka}_3}$
	H_2A^-	$\alpha_1 = \frac{[\text{H}^+]^2.\text{Ka}_1}{[\text{H}^+]^3 + \text{Ka}_1.[\text{H}^+]^2 + \text{Ka}_1.\text{Ka}_2.[\text{H}^+] + \text{Ka}_1.\text{Ka}_2.\text{Ka}_3}$
H_3A	HA^-	$\alpha_2 = \frac{[\text{H}^+].\text{Ka}_1.\text{Ka}_2}{[\text{H}^+]^3 + \text{Ka}_1.[\text{H}^+]^2 + \text{Ka}_1.\text{Ka}_2.[\text{H}^+] + \text{Ka}_1.\text{Ka}_2.\text{Ka}_3}$
	A^{3-}	$\alpha_3 = \frac{\text{Ka}_1.\text{Ka}_2.\text{Ka}_3}{[\text{H}^+]^3 + \text{Ka}_1.[\text{H}^+]^2 + \text{Ka}_1.\text{Ka}_2.[\text{H}^+] + \text{Ka}_1.\text{Ka}_2.\text{Ka}_3}$

5.11. Sistemas tampão

O pH é uma variável importante, que define a extensão de reações e a ocorrência de espécies químicas. Sendo assim, é fácil entender porque mantê-lo constante também é muito importante.

Os sistemas naturais dispõem de mecanismos para evitar alterações bruscas de pH, Soluções que resistem a variação de pH sob adição de íons H^+ e íons OH^- são denominadas sistemas tampão.

Sistemas tampão podem ser definidos como soluções que contêm concentrações similares de espécies constituintes de pares conjugados. Uma base e um ácido conjugados participam de um equilíbrio químico, mas nem sempre estão em igualdade de concentração, como, por exemplo, ocorre em uma solução pura de ácido acético. Entretanto, ao se misturar 0,1 mol de ácido acético com o 0,1 mol do sal acetato de amônio e ajustar o volume a 1000 mL tem-se uma solução contendo aproximadamente 0,1 mol L^{-1} de $\text{CH}_3\text{-COOH}$ e 0,1 mol L^{-1} $\text{CH}_3\text{-COO}^-$, os quais correspondem a uma *reserva de ácido* e uma *reserva de base*, respectivamente. Essas reservas serviriam para contrapor à adição de íons OH^- e H^+ e impediriam que o pH do meio se alterasse significativamente.



$$K_a = 1,8 \cdot 10^{-5} = \frac{[Ac^-] \cdot [H_3O^+]}{[HAc]}$$

Na condição ótima de sistema tampão $[HAc] = [Ac^-]$ e disso resulta que $[H_3O^+] = 1,8 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. Observa-se então, que quem define o pH que um sistema tampão vai manter constante é sua constante de equilíbrio. Em outras palavras, numa solução tampão onde as espécies químicas em equilíbrio tem concentrações iguais, o pH será igual ao pKa.

As concentrações do ácido e da base conjugada devem ser mantidas similares, pois um tampão ideal deverá resistir com igual eficiência às tentativas de elevar ou baixar o pH. Um sistema tampão que tivesse uma concentração de base conjugada muito maior que a concentração de ácido iria resistir melhor a adição de íons H^+ que OH^- e não seria um tampão completo. A **eficiência de um tampão** é definida pelas concentrações relativas do ácido e da base conjugada, sendo máxima a eficiência quando a relação entre concentrações de ácido e de base conjugada é 1.

Diferentes soluções tampão podem ter eficiência máxima como:

Solução A: $0,005 \text{ mol L}^{-1} NH_3$ e $0,005 \text{ mol L}^{-1} NH_4^+$

Solução B: $0,01 \text{ mol L}^{-1} NH_3$ e $0,01 \text{ mol L}^{-1} NH_4^+$

Solução C: $0,1 \text{ mol L}^{-1} NH_3$ e $0,1 \text{ mol L}^{-1} NH_4^+$

A diferença entre essas soluções é que, embora tenham a mesma eficiência, elas têm diferentes níveis de **capacidade tampão**, ou seja, a solução C mantém o pH constante sob adição de quantidades de ácido ou de base relativamente elevadas, maiores que as que a solução A suporta. A capacidade tampão, portanto, depende da concentração absoluta de ácido e de base conjugada.

5.12. Sistemas tampão biológicos

Reações bioquímicas são especialmente sensíveis ao pH. A maioria das moléculas “biológicas” contém grupos de átomos que apresentam cargas negativas, positivas dependendo do pH do meio. O fato dos grupos de uma molécula estarem carregados ou da carga líquida dela ser neutra tem grande importância na atividade biológica das moléculas

Nos organismos multicelulares, os fluidos internos das células e o líquido que as circunda tem um pH característico e constante. A manutenção de pH constante nas células dos organismos é efetuada, dentre outros, pelos sistemas fosfato e carbonato.

Sistema fosfato



Uma solução contendo concentrações iguais de íons H_2PO_4^- e HPO_4^- tem $\text{pH} = \text{p}K_{a2} = 7,2$. Como o fluido interno das células dos mamíferos tem pH entre 6,9 a 7,4 o sistema fosfato é adequado para manter a constância de pH requerida.

Sistema carbonato

O plasma sanguíneo é outro fluido biológico importante cujo pH deve ser mantido dentro de estreitos limites, e isto é resultado da ação tampão do sistema:



Para uma solução onde as concentrações dos pares conjugados H_2CO_3 e HCO_3^- fossem iguais o pH seria 6,10 (35°C). No plasma, contudo, a concentração do íon HCO_3^- é muito maior que a do H_2CO_3 , isto é, $0,024 \text{ mol L}^{-1}$ contra $0,0012 \text{ mol L}^{-1}$, respectivamente.

$$K_{a1} = \frac{[\text{HCO}_3^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{0,024}{0,0012} \cdot 7,9 \cdot 10^{-7} = 4,0 \cdot 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$$

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

sendo a concentração de H_2CO_3 é controlada pela respiração e a concentração de HCO_3^- controlada pelos rins.

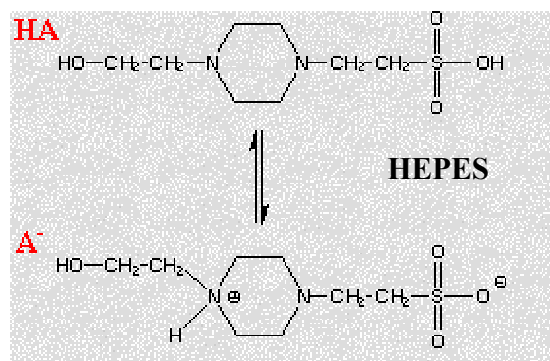
Observa-se que este sistema tampão foge a regra que requer concentrações similares de pares conjugados para se obter a máxima eficiência tampão. No caso, o plasma tem uma reserva de base maior que a de ácido a qual se adequa à necessidade do plasma superar a entrada de substâncias ácidas como ácido láctico.

A sigla HEPES vem do nome **4-(2-hydroxyethyl)-1-piperazineethanesulfonic acid** composto usado no preparo de uma solução tampão largamente empregada em cultura de células para manter constante o pH . O sal na forma de ácido tem fórmula bruta $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{O}_4\text{N}_2\text{S}$, massa molar de $238,5 \text{ g mol}^{-1}$ e $\text{p}K_a$ de 7,55.

O uso de HEPES é recomendado durante o congelamento de soluções de enzimas para protegê-las de variações de pH induzidas pelo congelamento. Como muitos tampões, uma solução tampão de HEPES pode ser preparada de duas maneiras:

- a solução do composto na forma ácida é titulada até metade da quantidade total em mols necessária para a neutralização total, empregando-se NaOH ou KOH nesse processo. Ajustes finais de volume finalizam o preparo.

- quantidades equimolares de HEPES na forma de ácido e de HEPES na forma de sal de sódio são dissolvidas em água e o volume final ajustado.



Tanto num caso como em outro, o objetivo é conseguir uma solução contendo concentrações similares de constituintes do par conjugado.

Exercícios:

35. Uma solução foi preparada com o reagente HEPES na forma ácida ($pK_a = 7,35$; $238,21 \text{ g mol}^{-1}$) dissolvendo-se 12 g do composto em água. Quantos mililitros de uma solução $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de KOH devem ser adicionados antes do volume ser completado a 500 mL para se obter uma solução tampão de pH 7,35?

36. Massa de 20,8 g do sal de sódio de HEPES ($260,29 \text{ g mol}^{-1}$) e 12 gramas de HEPES na forma ácida ($238,21 \text{ g mol}^{-1}$; $pK_a = 7,35$) são dissolvidos em água e o volume completado a 1 L. Qual o pH da solução final?

6. EQUILÍBRIO DE PRECIPITAÇÃO-DISSOLUÇÃO

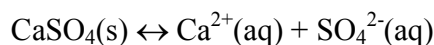
Espécies em solução estabelecem equilíbrios entre si. Foi visto anteriormente espécies em solução mantendo equilíbrios com gases, mostrando que diferentes fases podem participar de um equilíbrio químico.

Neste capítulo serão considerados equilíbrios de espécies em solução com fase sólida, em geral um sal ou um hidróxido pouco solúvel, envolvendo processos de dissolução e de precipitação. Esse tipo de equilíbrio envolve apenas compostos pouco solúveis, pois para um composto bastante solúvel como NaCl, por exemplo, não existiria possibilidade de se estabelecer um equilíbrio.

Equilíbrios de precipitação-dissolução regulam a composição das soluções aquosas nos sistemas naturais e têm papel importante na biodisponibilização de nutrientes e elementos tóxicos aos seres vivos.

6.1. Cálculo de Solubilidade

A dissolução do mineral anidrita é um bom exemplo para introduzir os conceitos de dissolução de um composto pouco solúvel. Tem aqui um equilíbrio heterogêneo, pois envolve fases sólida e líquida:



A constante de equilíbrio neste caso recebe o nome de constante do produto de solubilidade, K_{ps} :

$$K_{\text{ps}} = a(\text{Ca}^{2+}) \cdot a(\text{SO}_4^{2-})$$

ou assumindo que os coeficientes de atividade podem ser considerados como 1:

$$K_{\text{ps}} = [\text{Ca}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = 3,2 \cdot 10^{-5} \quad (25^\circ\text{C})$$

Note-se que no denominador não se considera nada em relação ao reagente, porque a fase sólida tem atividade igual a 1 (um). Somente as concentrações na fase aquosa entram na equação.

Uma solução que está em contato e em equilíbrio com uma fase sólida pouco solúvel está **saturada** em relação aos íons constituintes dessa fase sólida. Essa solução saturada contém máxima concentração possível de íons a uma dada temperatura. No caso da anidrita quais seriam as concentrações de Ca^{2+} e SO_4^{2-} na solução saturada?

Quando o cristal de CaSO_4 se dissolve, para cada íon Ca^{2+} produzido, também é

produzido um íon SO_4^{2-} e na solução saturada $[\text{Ca}^{2+}] = [\text{SO}_4^{2-}] = x$

$$K_{\text{ps}} = 3,2 \cdot 10^{-5} = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] = x \cdot x = x^2$$

$$x = \sqrt{K_{\text{ps}}} = \sqrt{3,2 \cdot 10^{-5}} = 5,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$

É preciso notar que o valor de x calculado tem 3 significados para o problema:

Solubilidade do $\text{CaSO}_4 = x = 5,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$

Concentração de íon cálcio na solução saturada $= x = 5,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \text{ Ca}^{2+}$

Concentração de íon sulfato na solução saturada $= x = 5,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$

Exercício:

37. Qual a solubilidade e as concentrações (mg L^{-1}) de íons numa solução saturada de CaF_2 . Dados : $K_{\text{ps}} \text{ CaF}_2 = 3,9 \cdot 10^{-11}$; $\text{Ca} = 40$, $\text{F} = 19$.

6.2. Efeitos sobre a solubilidade

Como ponto de partida, considere-se o trecho a seguir, retirado de um trabalho científico⁵ que discorre sobre a solubilização do gesso em água desionizada e em água do mar. Nele são citados efeitos de força iônica e de íon comum e que serão discutidos a seguir.

RESULTS AND DISCUSSION

Gypsum dissolution

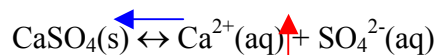
*The solubility of gypsum in triple deionised water (approximately 2,9g/L) was found to be lower than that in seawater (approximately 3,8 g/L). The higher gypsum solubility in seawater is attributable to the **effect of ionic strength**, with gypsum solubility increasing with increasing salt concentration. However the observed solubility of gypsum in seawater (ionic strength (I) = 0.7) was lower than the 6 g/L reported for a 650 mM NaCl solution ($I=0.7$). This solubility reduction observed in seawater when compared to NaCl is due to **common ion effects** with Ca^{2+} (10,6 mM) and SO_4^{2-} (26.8 mM) both present in seawater.*

6.3. Efeito de íon comum

Quando se tenta dissolver um sal pouco solúvel em uma solução que já contém um

⁵ KOPITKE et al. Gypsum solubility in sea water, and its application to bauxite amelioration. Austr. J. Soil. Res. 42:953-960, 2004.

íon que faz parte do sal (íon comum ao sal) nota-se que a solubilização é mais difícil em relação à água pura. Esse resultado é uma simples manifestação do efeito de Le Chatelier sobre o equilíbrio químico. Quando o sal CaSO_4 se dissolve em uma solução que já contém íon cálcio, íon sulfato ou ambos, essa concentração adicional desloca o equilíbrio para a esquerda diminuindo a dissolução do sal:



Exercício

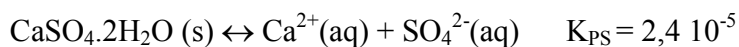
38. Qual a solubilidade do hidróxido de cálcio $\text{Ca}(\text{OH})_2$ em água pura e em solução $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ CaCl}_2$

39. Em certas cavernas forma-se gesso que fica em contato com carbonato de cálcio (calcita). O que se pode comentar em relação à solução saturada em contato com essas duas fases sólidas? O K_{PS} do CaCO_3 (calcita) é $4,5 \cdot 10^{-9}$ e o K_{PS} $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (gesso) é $2,4 \cdot 10^{-5}$

6.4. Efeito da força iônica

Quando os íons resultantes da dissolução de um sal pouco solúvel encontram em solução uma concentração de íons não comuns relativamente elevada, estes contribuem para aumentar a atmosfera iônica em torno dos íons em solução. Isto faz com que a atividade dos íons diminua e assim se torne mais difícil uma possível reaproximação para recompor o cristal do sal na forma sólida. Em resumo, o aumento da força iônica do meio causa um aumento da solubilidade de um sal pouco solúvel.

Considerando o equilíbrio da solubilidade do gesso, discutido no trabalho mencionado anteriormente:



$$K_{\text{PS}} = a(\text{Ca}^{2+}) \cdot a(\text{SO}_4^{2-})$$

$$K_{\text{PS}} = [\text{Ca}^{2+}] f_{\text{Ca}} \cdot [\text{SO}_4^{2-}] f_{\text{SO}_4}$$

Levando-se em conta os coeficientes de atividade dos íons cálcio e sulfato e sendo a solubilidade $x = [\text{Ca}^{2+}] = [\text{SO}_4^{2-}]$

$$x = \sqrt{\frac{K_{\text{PS}}}{f_{\text{Ca}} \cdot f_{\text{SO}_4}}}$$

Em uma solução de NaCl cuja força iônica fosse igual a 0,7:

$$\log f_i = \frac{-0,51 \cdot z_i^2 \cdot \sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}} = \frac{-0,51 \cdot (2)^2 \cdot \sqrt{0,7}}{1 + \sqrt{0,7}} = -0,929$$

$$f_i = 0,118$$

Os íons Ca^{2+} e SO_4^{2-} são divalentes e o coeficiente de atividade é igual para ambos:

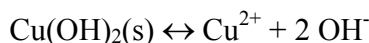
$$\text{Solubilidade} = x = \sqrt{\frac{2,4 \cdot 10^{-5}}{(0,118)^2}} = 0,0415 \text{ mol L}^{-1} \quad \text{ou } 7,1 \text{ g L}^{-1}$$

Esse valor concorda com a solubilidade citada, medida experimentalmente, 6 g L^{-1} .

No trecho considerado se faz menção a dois efeitos simultâneos sobre a solubilidade do gesso na água do mar: por um lado, a alta concentração salina do meio eleva a força iônica e aumenta a solubilidade, mas por outro, os teores de íons Ca^{2+} e SO_4^{2-} da água do mar se opõem a esse aumento em função de seus efeitos como íons comuns.

6.5. Efeito de pH

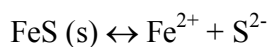
Examine-se o equilíbrio de dissolução do hidróxido de cobre, $\text{Cu}(\text{OH})_2$:



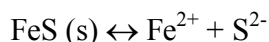
Qual o efeito da variação de pH sobre a solubilidade do hidróxido?

Considerando-se um aumento de pH, aumento da concentração de íons OH^- , o efeito pode ser considerado como efeito do íon comum: o equilíbrio se desloca para a esquerda e a solubilidade diminui. O aumento da concentração de íons H^+ , abaixamento de pH, causa o consumo dos íons OH^- e pelo princípio de Le Chatelier a solubilidade aumenta, pois mais íons OH^- devem ser introduzidos na solução para compensar seu consumo.

E na dissolução do sulfeto ferroso? Existe algum efeito de pH?



Neste caso o efeito parece não ser tão evidente, sendo necessário lembrar que o íon S^{2-} atua como uma base. O efeito do pH se manifesta quando dois equilíbrios são considerados conjuntamente:

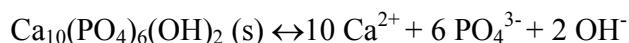


Uma elevação de pH causa aumento de concentração de S^{2-} e como consequência a diminuição da solubilidade do sal FeS .

40. Por que uma diminuição de pH não teria um efeito marcante sobre a solubilidade do CaSO_4 ?

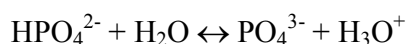
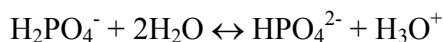
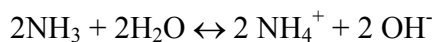
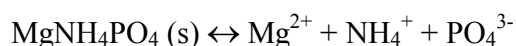
41. Explique a formação de cáries nos dentes e sua prevenção, sabendo que:

- alimentos sob a ação de bactérias na boca promovem a formação de ácidos
- a hidroxiapatita, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, constitui o esmalte dos dentes e é um composto pouco solúvel:



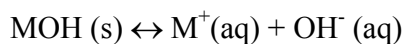
- o íon PO_4^{3-} é uma base fraca e o íon OH^- é uma base forte;
- a hidroxiapatita reagindo com o íon fluoreto, F^- , forma um composto menos solúvel, a fluorapatita, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$;
- o íon F^- é uma base fraca

42. A formação de um tipo de cálculo renal constituído por MgNH_4PO_4 (estruvita) só ocorre associado a infecção por bactérias que produzem urease para metabolizar uréia. Por que o controle da infecção é a chave para controle do cálculo? As equações a seguir ajudam a resolver a questão.



6.6. Efeito da formação de complexos

O equilíbrio de complexação compete com o equilíbrio de precipitação por um determinado íon, aumentando a solubilidade de um composto pouco solúvel do qual ele faz parte:



Uma aplicação desse processo pode ser verificada na atuação de compostos denominados **sideróforos** (do grego: carregadores de ferro) que apresentam baixo peso molecular e alta capacidade de complexar ferro. Microrganismos produzem sideróforos para dis-

ponibilizar o ferro essencial para seu crescimento, já que o micronutriente é encontrado na natureza na forma de compostos altamente insolúveis como $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

6.7. Condição de precipitação

Alem de se avaliar em que extensão os compostos pouco solúveis se dissolvem, na direção oposta os cálculos de equilíbrio de precipitação-dissolução permitem avaliar a possibilidade de formação de um composto pouco solúvel.

Suponha-se uma amostra de água subterrânea que contém $5 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1} \text{ Ca}^{2+}$ e $7 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$. Existe a possibilidade desta solução estar em equilíbrio com fase sólida? Essa água está saturada em relação a anidrita $\text{CaSO}_4(\text{s})$?

Deve-se considerar aqui um parâmetro que já foi introduzido anteriormente, o quociente de equilíbrio Q:

$$Q = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] = (5 \cdot 10^{-2}) \cdot (7 \cdot 10^{-3}) = 3,5 \cdot 10^{-4}$$

Apenas quando $Q > K_{\text{PS}}$ o sistema tem condições de formar uma fase sólida. Para o exemplo em questão conclui-se que existem condições para precipitação de gesso. A análise do problema também pode ser efetuada com base num índice de Saturação (IS) definido como:

$$\text{IS} = \frac{Q}{K_{\text{PS}}} = \frac{3,5 \cdot 10^{-4}}{3,2 \cdot 10^{-5}} = 10,9$$

Em resumo, as possíveis situações para um sistema sólido insolúvel-solução seriam:

Solução insaturada	Sólido se dissolve	$Q < K_{\text{PS}}$	$\text{IS} < 0$
Solução saturada (equilíbrio)	Sólido em equilíbrio com solução saturada	$Q = K_{\text{PS}}$	$\text{IS} = 1$
Solução supersaturada	Sólido em condições de se precipitar	$Q > K_{\text{PS}}$	$\text{IS} > 0$

O índice de saturação também pode ser definido pela expressão:

$$\text{IS} = \log \left[\frac{Q}{K_{\text{PS}}} \right] = \log \left[\frac{3,5 \cdot 10^{-4}}{3,2 \cdot 10^{-5}} \right] = \log 10,9 = 1,04$$

como acontece no programa Minteq. Neste caso, uma solução supersaturada terá um valor positivo de IS, uma solução insaturada valor negativo e no equilíbrio IS será igual a zero.

Exercícios:

43. Um dos primeiros compostos a se precipitar na água do mar é o gesso. Com base na composição abaixo, calcular os índices de saturação de gesso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $K_{\text{PS}} = 2,63 \cdot 10^{-5}$) na água de rio e água do mar. Trabalhar com atividade. Quanto de evaporação deve ocorrer na água do mar para ter início a precipitação de gesso?

Íon	Água doce	Água do mar
	mmol L ⁻¹	
Ca ²⁺	0,374	10,4
Cl ⁻	0,22	554,2
K ⁺	0,0588	10
Na ⁺	0,274	475,2
SO ₄ ²⁻	0,115	28,4
Mg ²⁺	0,169	54
HCO ₃ ⁻	0,954	2,38
CO ₃ ²⁻	0,00726	0,269

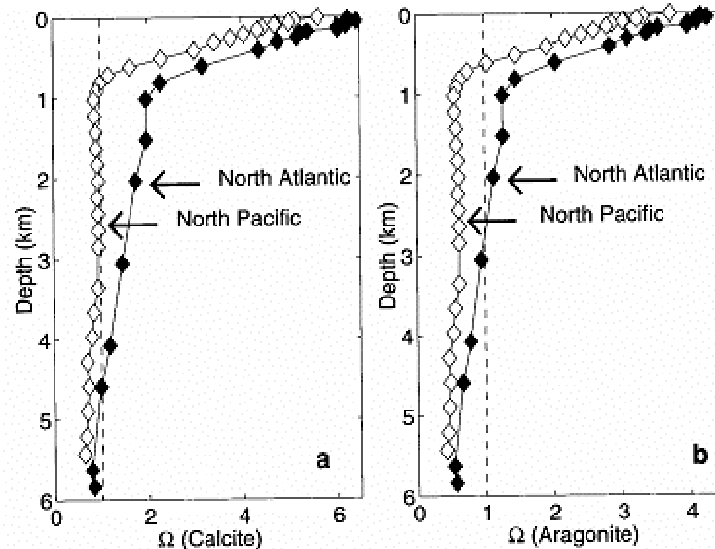
44. Uma amostra de água subterrânea apresenta as seguintes concentrações: 40,3 mg L⁻¹ Ca²⁺; 110 mg L⁻¹ HCO₃⁻. O pH é 6,2, a temperatura 15°C, e a força iônica é $5,0 \cdot 10^{-2}$. Ignorar a formação de complexos/pares iônicos neste problema.

- Calcular a atividade do íon Ca²⁺.
- Calcular a atividade do íon HCO₃⁻.
- Calcular a atividade do íon CO₃²⁻.
- Calcular o índice de saturação, $\log(Q/K_{\text{PS}})$, para calcita na água subterrânea a 15 °C ($\log K_{\text{PS}} = -8,22$)
- A calcita se precipitará no aquífero ou se dissolverá?

A solubilidade do CaCO₃ aumenta em profundidade devido a condições de temperatura e pressão (a 1 km de profundidade a pressão é 100 atm).

Temperatura	Pressão	[CO ₃ ²⁻] na solução saturada (mol L ⁻¹)	
		Calcita	aragonita
24	1	$4,6 \cdot 10^{-5}$	$6,6 \cdot 10^{-5}$
2	1	$4,8 \cdot 10^{-5}$	$6,9 \cdot 10^{-5}$
2	250	$7,1 \cdot 10^{-5}$	$1,01 \cdot 10^{-4}$
2	500	$1,06 \cdot 10^{-4}$	$1,52 \cdot 10^{-4}$

Na figura a seguir, observa-se a variação do índice de saturação de duas formas cristalinas de CaCO_3 , calcita e aragonita, nos oceanos Atlântico e Pacífico.



No exemplo, o índice de saturação está representado pela letra grega Ω .

$$\text{IS } (\Omega) = \frac{Q}{K_{\text{PS}}} = \frac{[\text{Ca}^{2+}]_{\text{in situ}} \cdot [\text{CO}_3^{2-}]_{\text{in situ}}}{[\text{Ca}^{2+}]_{\text{eq}} \cdot [\text{CO}_3^{2-}]_{\text{eq}}}$$

Admite-se que na água do mar, $[\text{Ca}^{2+}]$ é praticamente constante e função da salinidade. A saturação em CaCO_3 , então, passa a ser função exclusiva da concentração do íon carbonato:

$$\text{IS } (\Omega) = \frac{[\text{CO}_3^{2-}]_{\text{in situ}}}{[\text{CO}_3^{2-}]_{\text{eq}}}$$

Essa aproximação é importante porque se pode discutir o equilíbrio de precipitação-dissolução dos carbonatos na água do mar em função do sistema carbonato.

Existe uma profundidade denominada **profundidade de compensação de carbonato** (*CCD – carbonate compensation depth*) que marca um limite acima do qual o carbonato de cálcio se acumula e abaixo do qual ele se dissolve. Os organismos marinhos crescem numa profundidade dos lagos e oceanos em que a luz penetra e ao morrerem se depositam no fundo, formando um sedimento, (*ooze* em inglês). Essa camada em geral é de sedimentos calcários, mas podem ser também sedimentos silicatados. Os sedimentos calcários só se

acumulam acima da CCD. O termo, *lisoclina*, também relacionado a esse tópico, é definido como a profundidade na qual a solubilidade de CaCO_3 começa a aumentar rapidamente.

6.8. Sistema carbonato – a fase sólida CaCO_3

No capítulo 5 foi abordado o sistema carbonato do ponto de vista dos equilíbrios em solução aquosa e entre esta e a fase gasosa com a qual está em contato. Neste ponto será considerada uma situação de equilíbrio entre 3 fases: solução aquosa; fase gasosa (a atmosfera) e fase sólida, CaCO_3 . Essa abordagem é interessante porque se aproxima de situações reais como a questão da conservação dos recifes de corais em decorrência do aumento da concentração de CO_2 na atmosfera.

Os recifes de coral utilizam o íon CO_3^{2-} para a construção do seu esqueleto. Com o aumento do CO_2 na atmosfera a concentração de carbonato nos oceanos diminui, afetando o processo de crescimento dos recifes de coral.

Mudanças na química da água do mar devido altas concentrações de CO_2 acarretarão mudanças de pH e do estado de saturação dos carbonatos nos oceanos. O aumento da acidez das águas superficiais, devido à maior concentração do ácido carbônico, poderá diminuir as taxas de deposição de carbonato de cálcio pelos corais, afetando o crescimento. Por outro lado, deverá estimular o crescimento e aumento populacional de muitas algas, afetando a relação competitiva entre elas e os corais.

A tabela a seguir fornece a composição calculada pelo Minteq, da solução em equilíbrio com $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ CaCO_3 sólido em função da pressão parcial de CO_2 na atmosfera.

Na água do mar existe disponibilidade de Ca^{2+} e a formação de CaCO_3 sólido está limitada pelo suprimento de CO_3^{2-} , íon que faz parte do sistema carbonato que envolve também os equilíbrios com o CO_2 atmosférico.



Quanto mais aumenta a concentração de CO_2 na água, mais baixa a concentração de CO_3^{2-} e menos favorecida a precipitação, ou, em outras palavras, fica favorecida a dissolução do CaCO_3 . No sentido contrário, quando o CO_2 na água diminui, mais alta a concentração de CO_3^{2-} e a precipitação de CaCO_3 é favorecida. A concentração de CO_2 na água diminuí em função: da diminuição de pressão, aumento de temperatura, agitação e fotossíntese. Águas rasas, quentes, e agitadas (ondas) favorecem a precipitação de CaCO_3 .

Espécies	Pressão parcial CO ₂ (atm)				
	6,65 10 ⁻⁷ *	0,00035	0,00042	0,000525	0,00063
		mol L ⁻¹			
Ca ²⁺	1,17 10 ⁻⁴	4,99 10 ⁻⁴	5,31 10 ⁻⁴	5,73 10 ⁻⁴	6,09 10 ⁻⁴
CaCO ₃ (aq)	5,49 10 ⁻⁶	5,49 10 ⁻⁶	5,49 10 ⁻⁶	5,49 10 ⁻⁶	5,49 10 ⁻⁶
CaHCO ₃ ⁺	1,13 10 ⁻⁷	5,25 10 ⁻⁶	5,92 10 ⁻⁶	6,87 10 ⁻⁶	7,75 10 ⁻⁶
CaOH ⁺	1,77 10 ⁻⁷	1,56 10 ⁻⁸	1,47 10 ⁻⁸	1,36 10 ⁻⁸	1,28 10 ⁻⁸
CO ₃ ²⁻	3,39 10 ⁻⁵	9,34 10 ⁻⁶	8,92 10 ⁻⁶	8,38 10 ⁻⁶	7,96 10 ⁻⁶
H ⁺	1,26 10 ⁻¹⁰	5,84 10 ⁻⁹	6,59 10 ⁻⁹	7,64 10 ⁻⁹	8,62 10 ⁻⁹
H ₂ CO ₃ * (aq)	2,25 10 ⁻⁸	1,18 10 ⁻⁵	1,42 10 ⁻⁵	1,77 10 ⁻⁵	2,13 10 ⁻⁵
HCO ₃ ⁻	8,32 10 ⁻⁵	9,83 10 ⁻⁴	1,05 10 ⁻³	1,13 10 ⁻³	1,21 10 ⁻³
OH ⁻	8,31 10 ⁻⁵	1,87 10 ⁻⁶	1,66 10 ⁻⁶	1,44 10 ⁻⁶	1,28 10 ⁻⁶
pH	9,91	8,25	8,20	8,14	8,08
mol dissolvido (%)	0,061	0,255	0,271	0,293	0,311

* sistema fechado

Mas falta algo! Mesmo quando existem condições favoráveis para ocorrer uma reação química ela pode não ocorrer. Isso porque a Termodinâmica prevê a tendência das reações, mas não informa nada sobre as velocidades com que elas ocorrem, que é de competência da Cinética Química.

Os organismos produtores de conchas são capazes de aproveitar as condições favoráveis à precipitação de CaCO₃ e aceleram-na. Portanto, áreas rasas, movimentadas quentes, aliadas à disponibilidade de luz e nutrientes, que favorecem a vida, são importantes para a precipitação de carbonatos.

6.9. Supersaturação

A condição teórica para o início da precipitação de um composto é que o parâmetro Q iguale o valor de K_{PS}, o que equivale a dizer que o índice de saturação é igual a 1. Essa condição indica que, do ponto de vista termodinâmico, existe, condição para a formação de um composto pouco solúvel. Entretanto, existem restrições de natureza cinética que podem impedir que isso ocorra. Em condições reais, mesmo para um valor de IS maior que 1, a precipitação de um composto pode não ocorrer e se diz então que a solução está supersaturada.

Uma solução supersaturada é um sistema instável, que tende a retornar a situação de equilíbrio $Q = K_{PS}$ promovendo a precipitação do composto. Isso pode ser desencadeado por um cristal semente ou por elevar a supersaturação a níveis bem altos.

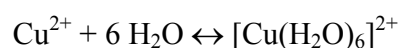
Estromatólitos são estruturas laminares semelhantes a corais formados pela precipitação de carbonato de cálcio por cianobactérias. Estima-se que a precipitação de CaCO_3 nessa condição exija uma supersaturação onde Q seja de 9,5 a 15 vezes maior que o K_{PS} . Por esse motivo, pesquisadores trabalham com uma condição não de $IS = 1$, mas de $IS = 10$ nos estudos de formação dos estromatólitos.

7. EQUILÍBRIO DE COMPLEXAÇÃO

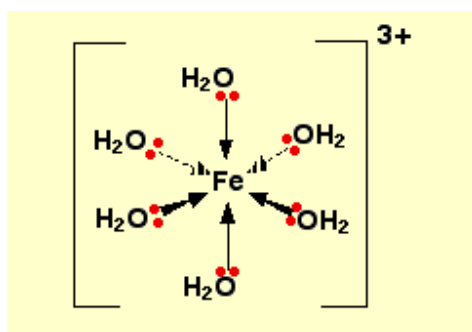
Os metais desempenham um papel importante nos sistemas biológicos sob vários aspectos. Os exemplos clássicos sempre lembrados são a ocorrência do ferro na hemoglobina, magnésio na clorofila, cobalto na vitamina B12 e zinco em diversas enzimas.

Os metais, sobretudo os metais de transição, como Cu^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{3+} , bem como Al^{3+} , Ca^{2+} , entre outros, não ocorrem em larga escala sob a forma iônica livre. O fato de estar livre ou não tem implicações importantes para comportamento de um íon, pois define aspectos como sua biodisponibilidade, essencialidade ou toxicidade aos seres vivos.

Mesmo em solução aquosa os metais não estão exatamente livres, mas estão associados a moléculas de água participando de um equilíbrio de complexação:



Pode-se dizer que em solução aquosa todos os íons metálicos estão associados a moléculas de água. O processo é tão banal que não é considerado ao se escrever as reações químicas.

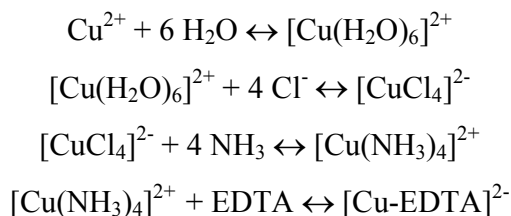


Outras espécies, íons ou moléculas também podem ocupar o lugar da água nessas entidades que são chamadas de complexos. Define-se um **complexo** como uma espécie caracterizada por uma **estrutura geométrica** na qual um **metal**, em geral na forma de cátion, se situa na posição central rodeado de espécies químicas (moléculas ou íons) denominadas **ligantes**. Metal e ligantes se associam através de ligações coordenadas.

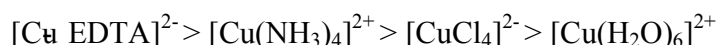
Metais e ligantes se associam porque a energia da nova espécie formada, o complexo, é menor que as das espécies reagentes. Em outras palavras, através da formação do complexo atinge-se um nível de maior estabilidade.

Como a água é um ligante praticamente compulsório a formação de complexos sempre envolve substituição de ligantes. Um ligante substitui outro quando apresenta maior

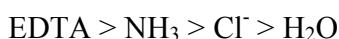
afinidade para com o metal e, conseqüentemente leva à formação de um complexo mais *estável* que o anterior. Como exemplo tem-se para alguns complexos de cobre:



ordem de estabilidade de complexos



ordem de afinidade dos ligante em relação ao íon Cu^{2+} :



7.1. Pares iônicos

Na formação de complexos as ligações coordenadas requerem a participação de pares de elétrons dos ligantes. Esses complexos são denominados às vezes como *complexos verdadeiros* ou *complexos de esfera interna*. Quando a associação entre metal e ligante se dá de uma forma menos acentuada, a interação é essencialmente de natureza eletrostática, são formados os *pares iônicos* ou *complexos de esfera externa*. Neste caso, a interação com o ligante não é suficientemente forte para deslocar as moléculas de água inicialmente associadas ao metal. Os pares iônicos também não apresentam uma geometria definida. Apesar de uma relativa transitoriedade, a associação é mais forte que uma simples aproximação entre cargas opostas e efetivamente se forma uma espécie. Alguns exemplos que podem ser citados são: CaHCO_3^+ ; CaSO_4^0 ; CaOH^+ ; MgCO_3^0 ; MgSO_4^0

Em água pura, a pH abaixo de 11, íons cálcio estão essencialmente livres e não estão ligados senão a moléculas de água. Na água do mar, contudo, a situação é mais complicada. Embora a maioria dos íons cálcio esteja livre, cerca de 10 a 15% estão presentes como par iônico CaSO_4^0 . Estes pares são formados e desfeitos rapidamente, mas ainda assim tem impacto sobre as propriedades químicas da água do mar.

Íons cálcio também formam pares iônicos com íons carbonato e bicarbonato. Embora esses pares constituam uma fração pequena do cálcio eles constituem uma fração importante do íon carbonato. Esses pares iônicos então tendem a baixar a concentração de íon CO_3^{2-} livre e assim inibir a precipitação de CaCO_3 e, conseqüentemente, aumentam a sua solubilidade. Íons Ca^{2+} também formam pares iônicos com F^- , OH^- e PO_4 e outros íons em

menores proporções que não são importantes para o íon Ca^{2+} , mas são importantes para esses outros íons.

7.2. Ligantes

Os ligantes são espécies químicas que tem pares de elétrons não compartilhados que podem ser usados em ligações coordenadas e são, portanto, bases de Lewis. O íon metálico central é um ácido de Lewis.

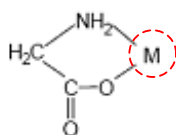
Moléculas de água, amônia e íons cloreto atuam como ligantes que são denominados **monodentados**, pois cada unidade deles contribui com apenas um par de elétrons para o complexo e cada unidade do ligante se une através de um único ponto ao metal.

Quando os ligantes são moléculas, a carga do complexo é a mesma do íon metálico. Se o ligante é um íon, a carga do complexo é a soma algébrica das cargas dos constituintes. A formação de um complexo pode alterar o comportamento de um íon metálico. O íon Cd^{2+} é divalente positivo, o que lhe permite ser adsorvido a uma superfície carregada negativamente, por exemplo. Ao ser complexado pelo íon Cl^- , forma complexos como $[\text{CdCl}]^-$, $[\text{CdCl}_2]^0$ ou $[\text{CdCl}_3]^-$ cujo comportamento é bastante diferente do íon livre Cd^{2+} .

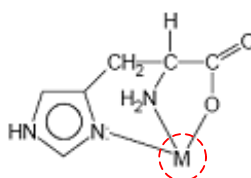
Compostos orgânicos são ligantes eficientes através de seus grupos doadores de elétrons carboxílicos, fenólicos e amino. Íons Cu^{2+} ; Zn^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} se encontram organicamente complexados nos oceanos e isso afeta a mobilidade e o transporte deles.

Uma molécula de ligante pode participar de complexos doando mais de um par de elétrons para o metal. Quando são doados dois os pares de elétrons, situados em átomos distintos na molécula do ligante, ele é denominado bidentado e assim por diante. Os aminoácidos contêm grupos carboxílicos e amino nos quais respectivamente o oxigênio e o nitrogênio podem doar elétrons. A glicina é, portanto, um ligante bidentado. Na histidina um

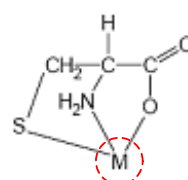
M-glicinato
bidentado



M-histidina
tridentado



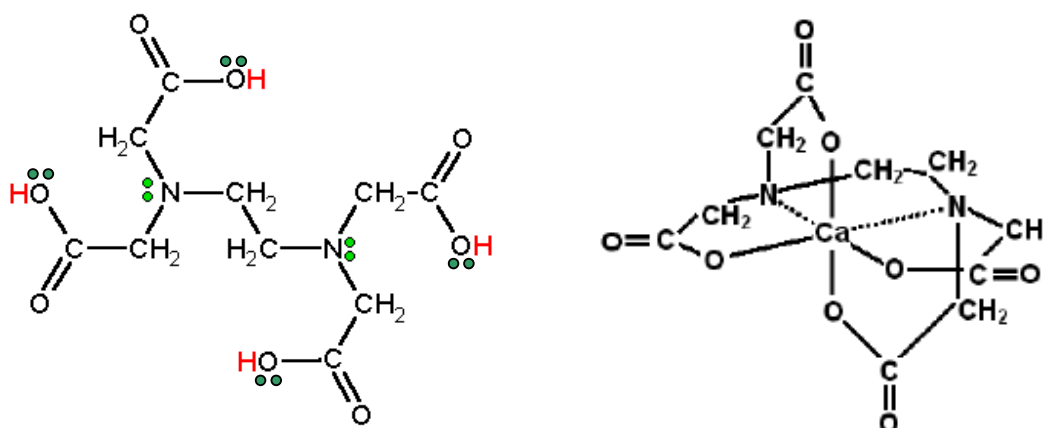
M-cisteinato
tridentado



átomo de nitrogênio do grupo R atua como átomo doador e ela é um ligante tridentado. Na cisteína um átomo de enxofre faz esse papel.

Numa proteína os grupos amino e carboxílico da cisteína estariam comprometidos numa ligação peptídica, de modo que sobra apenas o enxofre para atuar como ligante monodentado.

De maneira geral, quanto mais dentes um ligante tem, mais estável é o complexo formado. Ligantes hexadentados, capazes de doar seis pares de elétrons a um íon metálico; mostram elevada capacidade de complexar metais. O ligante hexadentado EDTA (ácido etilenodiaminotetracético) é um dos mais conhecidos e estudados pelas suas aplicações industriais, agrícolas e em Química Analítica. Um mol de EDTA, complexa um mol de íon Ag^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Al^{3+} , entre outros, não, importando a valência do íon.



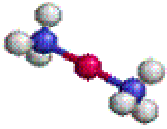
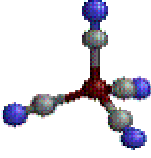
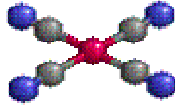
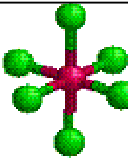
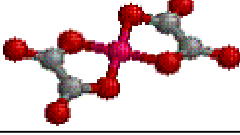
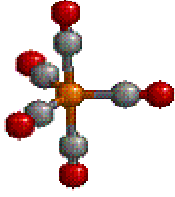
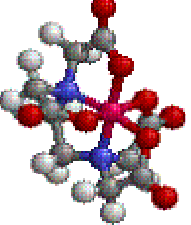
7.3. Número de coordenação – Geometria

O numero de pontos de ligação em que um metal participa num complexo é seu *numero de coordenação*.

Um ponto que alunos não entendem bem é que metal e ligante não se associam para satisfazer as regras clássicas de valência. A fórmula do sal cloreto de cálcio é CaCl_2 , porque o cálcio é um íon divalente positivo e o íon cloreto é monovalente negativo. Por outro lado, no íon complexo $[\text{CuCl}_4]^{2-}$, o numero de coordenação do cobre é 4 e a carga líquida do complexo é -2. Essa dificuldade também afetou os pesquisadores que primeiro se interessaram por esses compostos, daí a origem do nome complexo.

O numero de coordenação é um resultado de um compromisso entre características do metal e do ligante, como por exemplo: $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ e $[\text{FeCl}_4]^-$. Entretanto, certos metais formam complexos com um número de coordenação mais comum.

Número de coordenação e estrutura geométrica do complexo estão relacionados conforme se observa na figura apresentada a seguir:

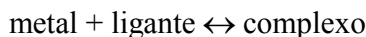
Complexo	Numero de coordenação	Geometria
 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$	2	Linear
 $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$	4	Tetraédrica
 $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$	4	Quadrado planar
 $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	6	Octaédrica
 $\text{Ni}(\text{oxalato})_2$	4	Quadrado palnar
 $\text{Fe}(\text{CO})_5$	5	Bipiramide trigonal
 $[\text{Fe}(\text{EDTA})]^-$	6	Octaédrica

Nem todos os ligantes precisam ser do mesmo tipo, como no complexo $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$. Esse complexo de geometria quadrado planar exibe isomeria cis-trans. O nu-

mero de coordenação 4 pode ocorrer tanto em estrutura tetraédrica como quadrado planar.

7.4. Estabilidade de complexos

O equilíbrio de complexação é representado no sentido de formação do complexo:



e a constante desse equilíbrio é denominada **constante de formação** ou **constante de estabilidade**. A constante de formação é freqüentemente representada na forma de $\log K$.

Para complexos que contém mais de um ligante, especificam-se constantes individuais (stepwise) para as diferentes etapas sucessivas de introdução de ligante:



A reação global é a soma dessas etapas e a constante de equilíbrio global é a soma dos logaritmos das constantes individuais:



$$K = \frac{[\text{HgCl}_4^-]}{[\text{Hg}^{2+}][\text{Cl}^-]^4} = 5,6 \cdot 10^{16}$$

Quanto maior a concentração de cloreto posta para reagir com o íon Hg^{2+} , maior será a proporção de HgCl_4^- formada. Com auxílio dessas constantes é possível estabelecer um gráfico onde as diferentes espécies de complexos são postas em função da concentração de Cl^- livre no equilíbrio. O elevado valor da constante de equilíbrio indica que a concentração de íon Hg^{2+} livre é extremamente baixa na presença de íon Cl^- .

Exercício

45. São misturados 20 mL de solução $0,05 \text{ mol L}^{-1} \text{ Hg}^{2+}$ e 10 mL de solução $0,2 \text{ mol L}^{-1} \text{ Cl}^-$ e o volume é completado a 250 mL com água destilada. Qual a concentração de Hg^{2+} livre, uma vez atingido o equilíbrio? Constante de formação $\text{HgCl}_4^- = 5,6 \cdot 10^{16}$

46. Uma amostra de água do mar apresenta as seguintes atividades: $\text{Ca}^{2+} = 0,005$ e $\text{SO}_4^{2-} = 0,0126$. A constante de estabilidade para a formação de CaSO_4^0 é $K = 169,8$.

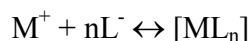
- Calcular a proporção do par iônico CaSO_4^0 em relação ao íon Ca^{2+} se aquela espécie for único complexo importante formado.
- Como a formação do par iônico afeta a solubilidade da anidrita (CaSO_4) na água do mar?
- Se a amostra de água for diluída de modo que a atividade do íon sulfato decresce de um fator 2 qual será o decréscimo da atividade do par iônico em relação a do íon cálcio?

7.5. Constante de estabilidade condicional

A constante de equilíbrio termodinâmica (K_T) é definida em termos de atividade e é independente das condições do meio como pH, força iônica, entre outros. Constante de equilíbrio só deve variar com a temperatura.

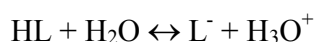
Na prática é comum expressar constantes de equilíbrio em termos de concentração (K_C) e então os fatores citados anteriormente interferem no valor da mesma. Ou seja, K_C não é tão constante assim!

Suponha-se a complexação de um metal M por um ligante L^- :



$$K = \frac{[ML_n]}{[M^+].[L^-]^n}$$

e ainda que esse ligante L^- participa de um equilíbrio ácido base:



Fica claro que a concentração de L depende do pH do meio. Representando por C_L a concentração a total do ligante livre, **no equilíbrio** tem-se a equação de balanço de massa:

$$C_L = [HL] + [L^-]$$

Lembrando que a fração α da espécie L^- pode ser calculada em função do pH do meio :

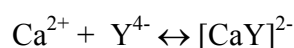
$$\alpha = \frac{[L^-]}{C_L} = \text{função (pH)}$$

$$K = \frac{[ML_n]}{[M^+].[L]^n} = \frac{[ML_n]}{[M^+].C_L.\alpha}$$

$$K.\alpha = \frac{[ML_n]}{[M^+].C_L}$$

$$K_{\text{cond}} = \frac{[ML_n]}{[M^+].C_L}$$

O nome de constante condicional deriva do fato de K_{cond} depender de α que por sua vez é função do pH. O EDTA é um ácido tetraprótico que pode ser representado por H_4Y . A complexação do íon Ca^{2+} pela forma desprotonada de EDTA é expressa pela equação:



$$K = \frac{[CaY^{2-}]}{[Ca^{2+}].[Y^{4-}]} = 4,9.10^{10}$$

O ácido H_4Y em função do pH se distribui entre diferentes espécies H_4Y , H_3Y^- ; H_2Y^{2-} , HY^{3-} e Y^{4-} . Assim:

$$C_{\text{EDTA}} = [H_4Y] + [H_3Y^-] + [H_2Y^{2-}] + [HY^{3-}] + [Y^{4-}]$$

$$\alpha_4 = \frac{[Y^{4-}]}{C_{\text{EDTA}}}$$

$$K_{\text{cond}} = K.\alpha_4 = \frac{[CaY^{2-}]}{[Ca^{2+}].C_{\text{EDTA}}}$$

A pH 5, $\alpha_4 = 3,7 \cdot 10^{-7}$ e então:

$$K_{\text{COND}} = 4,9 \cdot 10^{10} \times 3,7 \cdot 10^{-7} = 1,8 \cdot 10^4$$

O valor $1,8 \cdot 10^4$ será empregado quando o EDTA complexa o íon Ca^{2+} sob pH 5. Os dados da tabela a seguir ilustram como o pH afeta a complexação de cálcio pelo EDTA.

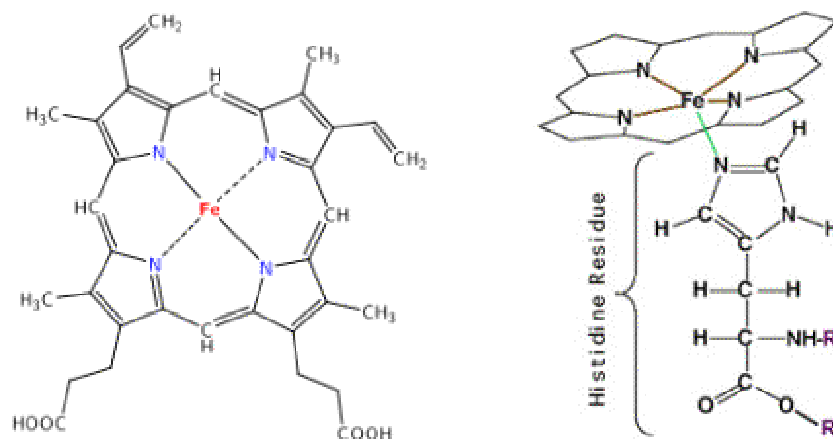
pH	α_4	K_{cond}
3	$2,6 \cdot 10^{-11}$	1,27
8	$5,6 \cdot 10^{-3}$	$2,7 \cdot 10^8$
10	0,36	$1,7 \cdot 10^{10}$
12	0,98	$4,8 \cdot 10^{10}$

O EDTA é um ligante orgânico, que atua na complexação de metais através dos grupos carboxílicos e amino. À medida que o pH se eleva esses grupos se ionizam e a complexação se torna mais eficiente. Esse comportamento é típico dos ligantes orgânicos para

os quais a eficiência de complexação é dependente do pH.

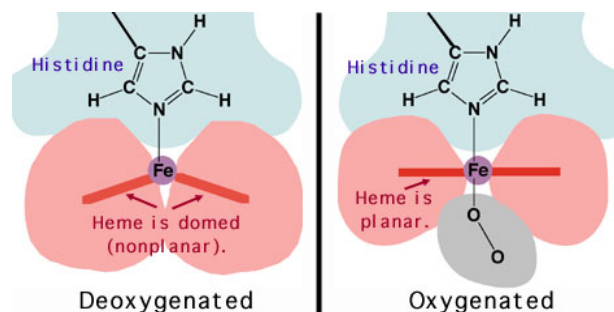
7.6. Complexos naturais

Na mioglobina e hemoglobina, respectivamente o armazenamento e transporte de oxigênio nos seres vivos estão relacionados com o processo de complexação.



O grupo **heme** é um grupo prostético que contém o íon Fe^{2+} no centro de um anel de porfirina. Os quatro átomos de N estão num plano e doam pares de elétrons ao íon Fe^{2+} . O anel de porfirina atua, portanto, como um ligante polidentado. Um resíduo de histidina da hemoglobina fornece um par de elétrons para ocupar a quinta posição de coordenação do íon Fe^{2+} , abaixo do plano da porfirina.

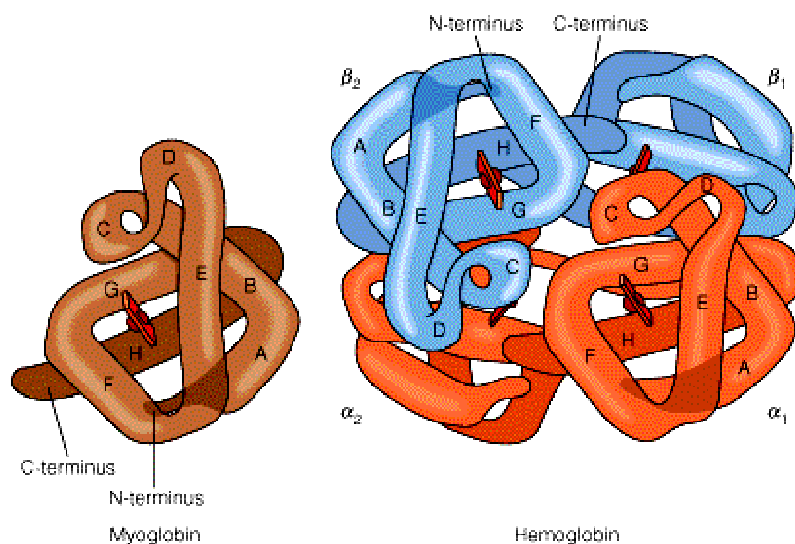
A sexta posição de coordenação é ocupada pelo oxigênio da molécula de O_2 transportada pelo grupo heme. Em resumo, o íon Fe^{2+} apresenta número de coordenação 6 e geometria octaédrica, sendo que diferentes grupos atuam como ligantes.



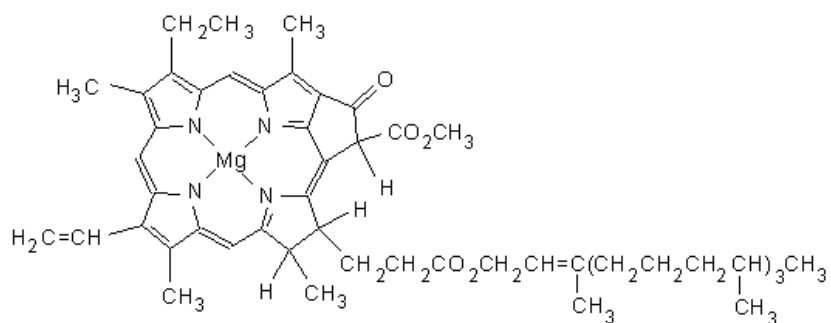
O anel de porfirina só adquire a geometria planar quando a molécula de oxigênio se

liga a o grupo heme.

A molécula de mioglobina armazena oxigênio nos músculos, contém 1 grupo heme e assim armazena 1 molécula de O_2 . A molécula hemoglobina com 4 grupos heme é capaz de transportar 4 moléculas de O_2



O anel de porfirina aparece em outra molécula importante que é a clorofila e atua agora como um ligante polidentado para complexar o íon magnésio, Mg^{2+} .



Na vitamina B12 tem-se novamente o anel de porfirina como ligante do íon cobalto.

7.7. Metais e matéria orgânica – uma relação complexa

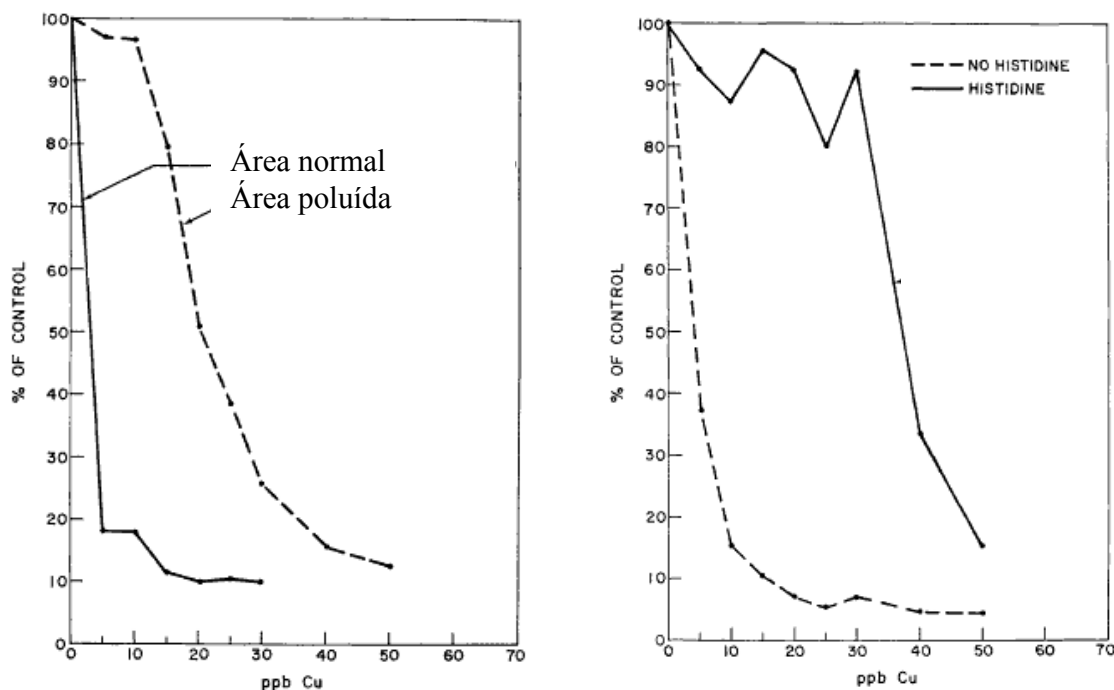
Os metais podem ter um papel duplo na natureza: herói e vilão. Podem ser essenciais ou não essenciais aos seres vivos. Ser essencial não significa ser compulsoriamente be-

néfico: mesmo metais que são nutrientes, como Cu, Zn, Mn, podem ter ação tóxica dependendo da dose. Quanto aos metais não essenciais eles podem quando muito ser tolerados.

Seja num papel ou noutra, não é exagero dizer que o comportamento dos metais no ambiente está ligado de maneira notável aos equilíbrios de complexação que eles participam. E no ambiente, os complexos formados com a matéria orgânica dissolvida nos sistemas aquosos naturais são os mais importantes.

A matéria orgânica é uma denominação ampla para uma gama de compostos orgânicos mais ou menos complicados. Contudo, considerando os grupos carboxílicos, fenólicos e amino que eles contêm, complicadas macromoléculas podem ser encaradas simplesmente como eficientes ligantes prontos para se coordenar aos metais. Quando se analisa uma amostra de água é importante determinar o seu teor de carbono orgânico dissolvido para se avaliar a importância da formação de complexos metálicos naquela amostra.

Na figura a seguir é mostrado o resultado de um bioensaio⁶ com *Thalassiosira pseudonana*, no qual foi avaliado o número de células após um período de crescimento logarítmico sustentado e expresso como porcentagem do controle. Ao meio foram introduzidas concentrações crescentes de Cu^{2+} na ausência e na presença de histidina ($5 \cdot 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$).



⁶ Davey, Earl W., Myra J. Morgan and Stanton J. Erickson. 1973. Biological Measurement of the Copper Complexation Capacity of Seawater. *Limnol. Oceanogr.* 18(6): 993-997.

Observa-se que a toxicidade do cobre foi significativamente reduzida na presença de histidina, o que foi atribuído à formação de complexo entre esse ligante e o metal, diminuindo a disponibilidade do elemento ao microrganismo. Também a presença de matéria orgânica resultante da poluição contribuiu para diminuir a toxicidade de cobre.

Deve ser ressaltado que a complexação de metais por matéria orgânica é um processo dependente de pH, nos moldes em que foi discutido para o EDTA. Assim, em condições de pH baixo, os ligantes podem ter sua capacidade de complexação bastante diminuída.

8. EQUILIBRIO DE OXIDAÇÃO REDUÇÃO

Reações químicas podem ocorrer sem que haja alteração alguma do número de oxidação das espécies participantes, evidenciando que não há transferência de elétrons no processo. É o caso, por exemplo, das reações ácido-base.

Por outro lado existem reações químicas nas certas espécies perdem enquanto outras que ganham elétrons.

Muita energia nos sistemas biológicos e armazenada ou liberada através de reações de oxi-redução. A fotossíntese é uma reação de oxi-redução na qual CO_2 é reduzido a açúcares e a água é oxidada a O_2 gasoso. Na respiração, que é a reação reversa, açúcares são oxidados a CO_2 e água.

Na redução uma espécie recebe ou ganha elétrons, enquanto que na oxidação uma espécie perde elétrons. Não existem elétrons livres em solução e eles são apenas transferidos. Assim, para haver redução tem que haver oxidação daí o nome de oxi-redução.

A terminologia empregada no equilíbrio de oxi-redução é a seguinte:

Oxidação = perda de elétrons (e^-)

Redução = ganho de elétrons (e^-)

Agente oxidante = é a espécie que oxida outra e para tanto ela deve ganhar e^- durante a reação e será então reduzida.

Agente redutor = é a espécie que reduz outra e para tanto ela deve perder elétrons durante a reação e será oxidada.

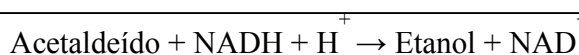
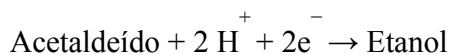
Forma oxidada = forma da espécie que está deficiente em elétrons

Forma reduzida = forma da espécie que está com elétron adicional

A transferência de elétrons não é imediatamente visível numa reação como⁷:

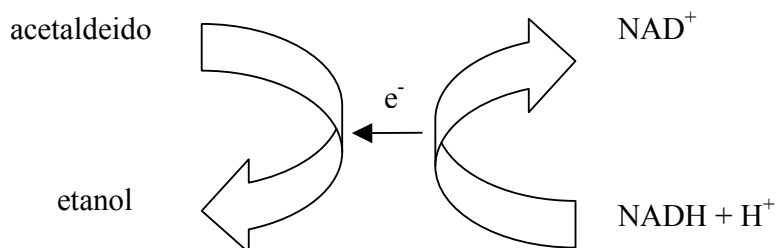


mas, para tanto, basta desmontá-la em duas semi reações para perceber a transferência de elétrons do NADH para o acetaldeído:



⁷ NAD = Nicotinamida Adenina Dinucleotídeo

Pode-se também elaborar um diagrama de transferência de elétrons:



Átomos presentes nos compostos das reações de oxi-redução mudam seu número de oxidação e para detectar essa mudança é necessário conhecer algumas poucas regras.

Exercícios:

47. Especificar quem se oxida, quem se reduz e identificar os agentes oxidante e reductor na reação: $H_2 + I_2 \leftrightarrow 2HI$

48. O processo de nitrificação é realizado em duas etapas, primeiramente as bactérias *Nitrosomonas* convertem amônia a nitrito. Em seguida as bactérias *Nitrobacter* convertem nitrito a nitrato. O que esses processos tem a ver com oxi-redução?

49. A decomposição da matéria orgânica pode se dar em meio aeróbio produzindo gás carbônico e metano. Considerando matéria orgânica como celulose, $(C_6H_{12}O_6)_n$, quais os processos de transferência de elétrons envolvidos?

8.1. Potencial de oxi-redução

Na tabela apresentada a seguir nota-se que existem várias semi-reações dispostas numa seqüência especial. Ela relaciona a tendência de redução de diferentes sistemas químicos de interesse biológico. Essa ordenação em termos de tendência de ganho de elétrons (redução) é convencional.

A tabela citada é uma tabela de potenciais redox. Os valores de potencial redox são uma medida quantitativa do poder de oxidação ou de redução. Os agentes oxidantes fortes como o oxigênio molecular apresentam potencial de oxidação positivo e os bons agentes redutores tem potencial negativo. Os elétrons se movem espontaneamente em direção a compostos de potenciais redox mais positivos.

Potenciais Redox E° (25°C, pH 7)
Semi-reações

	E° (V)
$1/2 \text{O}_2 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \Rightarrow \text{H}_2\text{O}$	0.816
$\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \Rightarrow \text{Fe}^{2+}$	0.771
$\text{NO}_3^- + 6 \text{H}^+ + 6 \text{e}^- \Rightarrow 1/2 \text{N}_2 + 3 \text{H}_2\text{O}$	0.75
$\text{NO}_3^- + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \Rightarrow \text{NO}_2^- + \text{H}_2\text{O}$	0.421
$\text{NO}_3^- + 10 \text{H}^+ + 8 \text{e}^- \Rightarrow \text{NH}_4^+ + 3 \text{H}_2\text{O}$	0.36
$\text{NO}_2^- + 8 \text{H}^+ + 6 \text{e}^- \Rightarrow \text{NH}_4^+ + 2 \text{H}_2\text{O}$	0.34
$\text{CH}_3\text{OH} + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \Rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$	0.17
fumarate + 2 H ⁺ + 2 e ⁻ ⇒ succinate	0.031
$2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \Rightarrow \text{H}_2 \quad (\text{pH } 0)$	0.00
oxaloacetate + 2 H ⁺ + 2 e ⁻ ⇒ malate	-0.166
$\text{CH}_2\text{O} + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \Rightarrow \text{CH}_3\text{OH}$	-0.18
pyruvate + 2 H ⁺ + 2 e ⁻ ⇒ lactate	-0.185
acetaldehyde + 2 H ⁺ + 2 e ⁻ ⇒ ethanol	-0.197
$\text{SO}_4^{2-} + 8 \text{H}^+ + 6 \text{e}^- \Rightarrow \text{S} + 4 \text{H}_2\text{O}$	-0.20
$\text{SO}_4^{2-} + 10 \text{H}^+ + 8 \text{e}^- \Rightarrow \text{H}_2\text{S} + 4 \text{H}_2\text{O}$	-0.21
$\text{FAD} + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \Rightarrow \text{FADH}_2$	-0.219
$\text{CO}_2 + 8 \text{H}^+ + 8 \text{e}^- \Rightarrow \text{CH}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$	-0.24
$\text{S} + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \Rightarrow \text{H}_2\text{S}$	-0.243
$\text{N}_2 + 8 \text{H}^+ + 6 \text{e}^- \Rightarrow 2\text{NH}_4^+$	-0.28
$\text{NAD}^+ + \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \Rightarrow \text{NADH}$	-0.320
$\text{NADP}^+ + \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \Rightarrow \text{NADPH}$	-0.324
$2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \Rightarrow \text{H}_2 \quad (\text{pH } 7)$	-0.414
$\text{CO}_2 + 4 \text{H}^+ + 4 \text{e}^- \Rightarrow 1/6 \text{glucose} + \text{H}_2\text{O}$	-0.43
$\text{Fe}^{2+} + 2 \text{e}^- \Rightarrow \text{Fe}$	-0.85

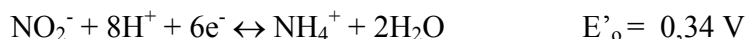
Como só pode haver tendência relativa de ganhar ou perder elétrons é necessário se estabelecer um sistema de referência. A tendência dos íons H⁺ em serem reduzidos a gás H₂ é essa referência, sendo atribuído a esse sistema um potencial elétrico padrão E^o igual a zero. Como os sistemas da tabela estão ordenados em relação a essa referência torna-se fácil estabelecer uma comparação entre qualquer par.

As tabelas de potencial redox que aparecem nos textos de química geral se aplicam a sistemas na condição padrão: a atividade de reagentes e produtos é 1. Se o H⁺ está envolvido na reação, E^o corresponde portanto a pH = 0.

Nos seres vivos, animais ou vegetais, o pH do citoplasma está ao redor de 7 e os potenciais padrão referidos a pH 0 não são os mais adequados. Pode-se definir um *potencial formal* definido para um conjunto determinado de variáveis como força iônica, pH, concentração de complexantes, entre outros. Nas tabelas usadas em bioquímica são tabelados valo-

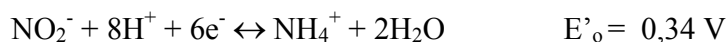
res de *potencial formal* definidos para pH 7 e representado por em geral por E'_{\circ} como forma de distinguí-lo do potencial padrão E° . Evidentemente, para as semi-reações que não envolvem o íon H^{+} não tem sentido distinguir E° de E'_{\circ} .

Ao serem combinadas duas semi-reações em uma reação global faz-se a soma algébrica dos potenciais padrão individuais E° . Para uma reação espontânea deve-se obter um valor positivo para a variação ΔE° . Sejam as seguintes semi-reações:



Para haver uma transferência de elétrons entre esses dois sistemas deve existir uma semi-reação de oxidação associada a outra de redução. Essa questão é resolvida da seguinte forma: uma das semi-reações deverá ser escrita em termos de perda de elétrons e então deverá ser invertida. Nesse processo o sinal de E° será igualmente invertido.

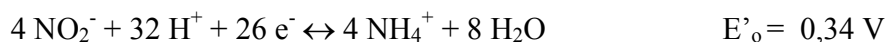
Lembrando-se que a soma algébrica dos potenciais padrão individuais deverá ser positiva, a única possibilidade de isso acontecer é inverter a semi-reação referente ao íon SO_4^{2-} :



$$\Delta E^{\circ} = 0,55 \text{ V}$$

Essa regra de se obter valor positivo para ΔE° pode ser justificada lembrando que $\Delta G = - n F \Delta E^{\circ}$ e, deste modo, fica-se coerente com a exigência de diminuição de energia livre nos processos espontâneos.

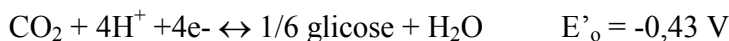
Para a reação global ser escrita de modo correto devem ser igualados os números de elétrons ganhos e perdidos. Por mais esquisito que possa parecer, os valores de E° **não** são alterados quando do acerto dos coeficientes.



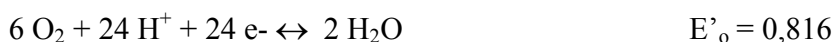
Ao combinar semi-reações aquela que está mais acima na tabela se mantém como redução se o processo é espontâneo, ou seja, ocorre com diminuição de energia livre. A reação global de oxi-redução espontânea libera energia para o meio e pode realizar trabalho. O exemplo mais representativo desta situação é a respiração:



Considerem-se as semi-reações envolvidas na reação global da respiração:



Invertendo a semi-reação da glicose e acertando os coeficientes para se igualar o número total de elétrons cedidos e recebidos:



A reação de respiração corresponde como se espera a um valor positivo de ΔE^o característico de um processo espontâneo. Essa mesma reação poderia ocorrer com um valor negativo de ΔE^o ? A resposta é sim, mas neste caso o processo não seria espontâneo. É exatamente o que acontece na fotossíntese, que requer uma grande quantidade de energia para ocorrer.

Na fotossíntese ocorre uma variação positiva de energia livre ($\Delta G^o > 0$) obrigatória nos processos não espontâneos. Para isso deve haver um fornecimento de energia e a energia dos produtos será maior que a energia das reagentes. Em última análise essa é exatamente a finalidade da fotossíntese: armazenar energia radiante, luz, como energia química das ligações das moléculas da glicose.

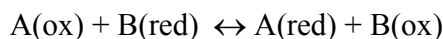
Nas considerações efetuadas anteriormente sempre se trabalhou em condições padrão: atividade (concentração) de reagentes em solução igual a 1 mol L^{-1} , pressão 1 atm; sólidos na sua forma mais estável. Na condição padrão as concentrações das formas oxidada e reduzida são iguais, pois uma espécie estará 50% na forma oxidada e 50% na forma reduzida.

E fora das condições padrão? A variação de potencial ΔE em uma condição qualquer de concentrações de reagentes e produtos é expressa pela equação de Nernst, onde entra o quociente de reação Q.

Para uma semi-reação $\text{M(ox)} + n \text{e}^- \leftrightarrow \text{M(red)}$:

$$E = E^o - \frac{R.T}{nF} \cdot \ln \frac{[\text{M(red)}]}{[\text{M(ox)}]}$$

Para uma reação de oxi-redução:



$$E_A = E_A^\circ - \frac{R.T}{nF} \cdot \ln \frac{[A(\text{red})]}{[A(\text{ox})]} \quad E_B = E_B^\circ - \frac{R.T}{nF} \cdot \ln \frac{[B(\text{red})]}{[B(\text{ox})]}$$

$$(E_A - E_B) = \left(E_A^\circ - \frac{R.T}{nF} \cdot \ln \frac{[A(\text{red})]}{[A(\text{ox})]} \right) - \left(E_B^\circ - \frac{R.T}{nF} \cdot \ln \frac{[B(\text{red})]}{[B(\text{ox})]} \right)$$

$$(E_A - E_B) = (E_A^\circ - E_B^\circ) - \frac{R.T}{nF} \left(\ln \frac{[A(\text{red})]}{[A(\text{ox})]} - \ln \frac{[B(\text{red})]}{[B(\text{ox})]} \right)$$

$$\Delta E = \Delta E^\circ - \frac{R.T}{nF} \left(\ln \frac{[A(\text{red})]}{[A(\text{ox})]} - \ln \frac{[B(\text{red})]}{[B(\text{ox})]} \right)$$

$$\Delta E = \Delta E^\circ - \frac{R.T}{nF} \left(\ln \frac{[A(\text{red})]}{[A(\text{ox})]} \cdot \frac{[B(\text{ox})]}{[B(\text{red})]} \right)$$

$$\Delta E = \Delta E^\circ - \frac{R.T}{nF} \left(\ln \frac{[A(\text{red})] \cdot [B(\text{ox})]}{[A(\text{ox})] \cdot [B(\text{red})]} \right) \quad \Delta E = \Delta E^\circ - \frac{R.T}{nF} \ln Q$$

A 25°C (298K) e mudando-se de logaritmos naturais para decimal tem-se:

$$\Delta E = \Delta E^\circ - \frac{0,059}{n} \log Q$$

As conseqüências da aplicação de equação de Nernst são muito importantes. Por exemplo, as semi-reações a seguir⁸ apresentam potenciais padrão praticamente iguais:



No ambiente de uma célula, contudo, não se está nas condições padrão:

$$[NADPH] \gg \gg [NADP^+]$$

$$NADH = 0,4 NADP$$

e os valores de potencial efetivo serão bem diferentes, pois dependerão da proporção das concentrações das formas oxidada e reduzida.

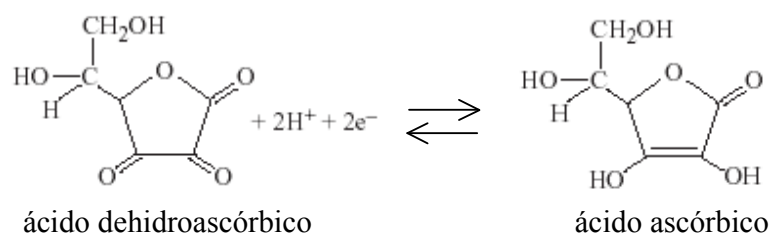
⁸ NADP= Nicotinamida Adenina Dinucleotídeo Fosfato

Exercícios:

50. A semi-reação $\text{NAD}^+ + \text{H}^+ + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{NADH}$ apresenta $E^{\circ} = -0,320\text{V}$ a 25°C e pH 7. Calcular o potencial redox quando se tem:

- a- 90% da forma reduzida em solução
- b- 10% da forma reduzida em solução

51. Vitamina C (ácido ascórbico) é rapidamente oxidada a ácido deidroascórbico. Tendo-se um valor de $E^{\circ} = 0,062\text{V}$ a 30°C e pH 7 para a semi-reação:



calcular a fração de vitamina que estará reduzida em uma solução onde $E = 0,019\text{V}$.

Quando um sistema atinge o equilíbrio tem-se $\Delta E = 0$. Esta é uma situação familiar, pois é o que acontece quando uma pilha comum acaba: $\Delta E = 0$ corresponde a $\Delta G = 0$ e ao fim da capacidade do sistema produzir trabalho. Então:

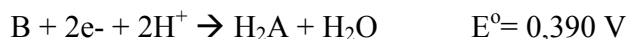
$$0 = \Delta E^{\circ} - \frac{R.T}{nF} \ln K$$

$$\ln K = -\frac{nF}{RT} \Delta E^{\circ}$$

É interessante se destacar a posição que o oxigênio ocupa na tabela de potenciais redox. O oxigênio é um ávido receptor de elétrons, ou seja, é um eficiente agente oxidante.

8.2. Efeito de pH no valor de potencial redox

O ácido ascórbico é um ácido diprótico ($\text{pKa}_1 = 4,1$ e $\text{pKa}_2 = 11,8$) se oxida facilmente a ácido dehidrascorbico. Representando o ácido ascórbico por H_2A e o ácido deidroascórbico por B



Ao escrever a equação de Nernst o valor de potencial padrão E° é 0,390 V para a condição padrão de pH= 0

$$E = E^\circ - \frac{R.T}{nF} \cdot \ln \frac{[H_2A]}{[B].[H^+]^2} \qquad E = 0,390 - \frac{R.T}{nF} \cdot \ln \frac{[H_2A]}{[B].[H^+]^2}$$

Para qualquer outro pH, as condições ficam dependentes da concentração de H^+ do meio, inclusive a concentração da forma H_2A .

Para se usar a equação de Nernst em diferentes valores de pH devem ser feitas algumas considerações que envolvem o equilíbrio ácido-base.

Da concentração total C_{H_2A} de um ácido H_2A , apenas uma fração α_0 estará na forma H_2A . Essa fração α_0 é função da concentração de H^+ no meio:

$$\alpha_0 = \frac{[H^+]^2}{[H^+]^2 + Ka_1.[H^+] + Ka_1.Ka_2}$$

$$[H_2A] = \alpha_0 \cdot C_{H_2A}$$

Para pH 7, $Ka_1 = 7,94 \cdot 10^{-5}$ e $Ka_2 = 1,62 \cdot 10^{-12}$

$$\alpha_0 = \frac{(10^{-7})^2}{(10^{-7})^2 + 7,94 \cdot 10^{-5} \cdot 10^{-7} + 7,94 \cdot 10^{-5} \cdot 1,62 \cdot 10^{-12}} = 0,00126$$

Assim, a equação de Nernst ficaria:

$$E = 0,390 - \frac{0,059}{n} \cdot \log \frac{0,00126 \cdot C_{H_2A}}{[B].[10^{-7}]^2}$$

$$E = 0,390 - \frac{0,059}{2} \cdot \log \frac{0,00126}{10^{-14}} - \frac{0,059}{n} \cdot \log \frac{C_{H_2A}}{[B]}$$

$$E = 0,390 - \frac{0,059}{2} \cdot \log \frac{0,00126}{10^{-14}} - \frac{0,059}{n} \cdot \log \frac{C_{H_2A}}{[B]}$$

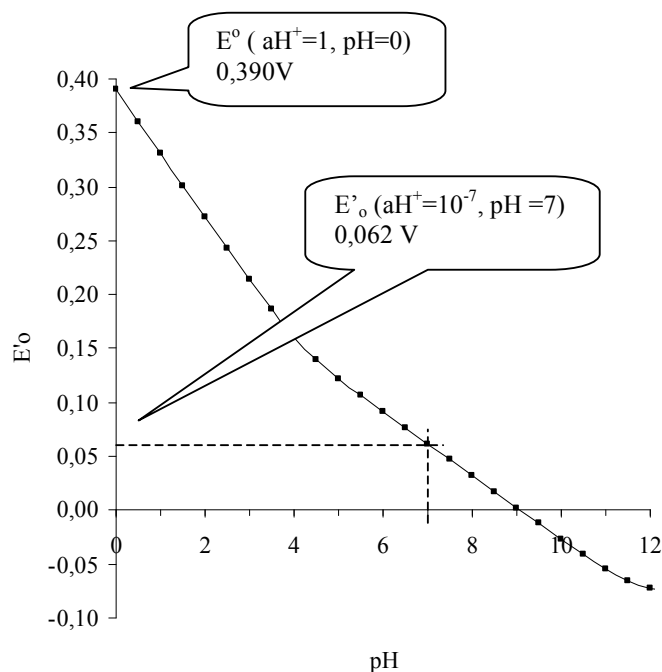
$$E = 0,390 - 0,328 - \frac{0,059}{n} \cdot \log \frac{C_{H_2A}}{[B]}$$

$$E = 0,062 - \frac{0,059}{n} \cdot \log \frac{C_{H_2A}}{[B]}$$

Portanto, o potencial formal E° a pH 7 para a oxidação do ácido ascórbico é 0,062

V.

A variação do potencial redox do ácido ascórbico em função do pH do meio é mostrada na figura a seguir:

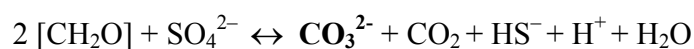


8.3. Equilíbrios de oxiredução e precipitação combinados

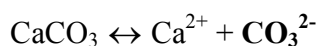
A atividade microbológica regula a precipitação e a dissolução de CaCO_3 . A redução de sulfato desde há muito tem sido relacionada à precipitação de CaCO_3 . Bactérias reductoras de sulfato têm sido reconhecidas como reguladoras da precipitação de CaCO_3 em leitos microbológicos e outros depósitos sedimentares. O íon sulfato é usado como alternativa ao O_2 na respiração anaeróbia.

O processo da redução de sulfato induzindo a precipitação de CaCO_3 está indicado pelas equações a seguir:

- a matéria orgânica representada por CH_2O é oxidada pelo íon SO_4^{2-} e produz CO_3^{2-}



- íon CO_3^{2-} participa do equilíbrio de precipitação do CaCO_3



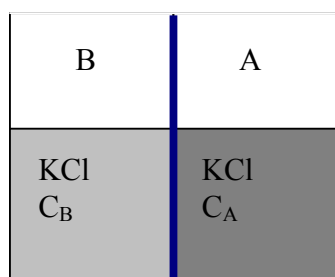
8.4. Potencial de membrana

Uma utilização comum da equação de Nernst em biologia é relacionar as concentra-

ções de um íon em cada lado de uma membrana ao potencial elétrico que se desenvolve nela :

$$\Delta\psi = \frac{R.T}{z.F} \cdot \ln \frac{C_A}{C_B}$$

onde $\Delta\psi$ é o potencial da membrana em volts, R é a constante dos gases perfeitos (8,31 J K⁻¹ mol⁻¹); T é a temperatura absoluta, C_A e C_B são as concentrações iônicas de cada lado da membrana; z é carga elétrica do íon, F é a constante de Faraday (96500 Coulomb mol⁻¹).



Suponha-se duas soluções de KCl de concentrações C_A e C_B, sendo C_A>C_B, separadas por uma membranas permeável apenas ao íon K⁺. No início íons K⁺ irão se difundir através a membrana semipermeável de A para B em função do gradiente de concentração existente, mas os íons Cl⁻ não. Isso leva a um desbalanço de cargas que gera um potencial elétrico que se opõe a difusão dois íons K⁺.

Quando se atinge o equilíbrio, a tendência dos íons K⁺ em se difundir de A para B é exatamente contrabalançada pelo potencial elétrico da membrana. O sinal do potencial de membrana muda se a orientação do gradiente de concentração se inverte, ou se a carga da espécie difusível muda de sinal.

Na membrana de uma célula também se desenvolve um potencial elétrico devido a esse mesmo processo, quando íons K⁺ passam de do interior da célula para o exterior. No interior de uma célula a concentração de potássio é maior que no exterior, 140 e 5 mmol L⁻¹ respectivamente, assim:

$$\Delta\psi = \frac{8,314 \times 298}{1 \times 96500} \cdot \ln \frac{5}{140}$$

$$\Delta\psi = -86,1 \text{ mV}$$

A membrana da célula é permeável a vários íons e nas discussões anteriores apenas o equilíbrio de um íon foi considerado. Mesmo assim esse conceito pode ser útil porque existem situações onde a membrana da célula torna-se muito permeável a um íon em particular que as permeabilidades dos demais se torna irrelevante.⁹

⁹ Para saber mais : <http://www.cerebromente.org.br/n09/fundamentos/transmissao/electrical.htm>

FIM



http://ocw.mit.edu/NR/rdonlyres/Biology/7-014Spring-2005/9BDAF44A-A9F0-4170-92BE-092C316DFF11/0/117_redox_handou.pdf

http://lessons.harveyproject.org/development/nervous_system/cell_neuro/memb_potl/K_electrode/Nernst.html

http://sky.bsd.uchicago.edu/lcy_ref/synap/resting.html#nernst

<http://www.physiol.usyd.edu.au/daved/teaching/nernst.html>

http://www.panda.org/news_facts/newsroom/features/index.cfm?uNewsID=2593&uLangID=1

<http://www.bmb.leeds.ac.uk/illingworth/oxphos/physchem.htm>

<http://www.swarthmore.edu/NatSci/echeeve1/Ref/HH/BioWriteUp.htm>

http://www.medicalcomputing.net/action_potentials2.html