ECHILIBRE ACIDO-BAZICE

DISOCIEREA APEI

$2\ H_2O \leftrightarrow\ H_3O^+ + OH^-$ $\qquad$ $H_3O^+ \equiv H^+$

- PRODUS IONIC AL APEI:

$$K_c = [H^+]\cdot[OH^-] = P_{H_2O}$$

$$P_{H_2O} = 10^{-14}\ M^2 \quad (25^oC)$$

- ÎN APA PURĂ

$$[H^+] = [OH^-] = \sqrt{P_{H_2O}} = 10^{-7}\ M$$

- ÎNTR-O SOLUȚIE ACIDĂ

$$[H^+] > 10^{-7}\ M$$

- ÎNTR-O SOLUȚIE BAZICĂ

$$[H^+] < 10^{-7}\ M$$

NOȚIUNEA DE pH

- PENTRU ORICE SOLUȚIE APOASĂ.

$$pH = -\lg[H^+]$$

$$pOH = -\lg[OH^-]$$

1868 - 1939

- RELAȚIA DINTRE pH ŞI pOH:

$$pH + pOH = 14$$

LOGARITMUL

$$b^{\log_b x} = x$$

b - baza ($b > 0, b \neq 1$)
x - argumentul $x > 0$

$$\log_b x = y \quad \equiv \quad b^y = x$$

LOGARITMI UZUALI

$\log_{10} x = \lg x$ logaritm zecimal

$\log_e x = \ln x$ logaritm natural

PROPRIETĂȚI:

1) $\log_b b = 1$

2) $\log_b x^p = p \log_b x$

3) $\log_b (x \cdot y) = \log_b x + \log_b y$

4) $\log_b \left(\frac{x}{y} \right) = \log_b x - \log_b y$

SCARA pH (Sörensen)

$[H^+]$	10^0	10^{-7}	10^{-14}
pH	0	7	14
pOH	14	7	0

NEUTRU

ACID BAZIC

$$[H^+]\cdot[OH^-]=10^{-14} \quad \Big|-\lg$$

$$-\lg[H^+]-\lg[OH^-]=-\lg 10^{-14}$$

$$\boldsymbol{pH + pOH = 14}$$

Exprimarea [H+] într-o soluție cu pH cunoscut

$$pH=-\lg[H^+] \quad \Rightarrow \quad \lg[H^+]=-pH$$

$$[H^+]=10^{-pH}$$

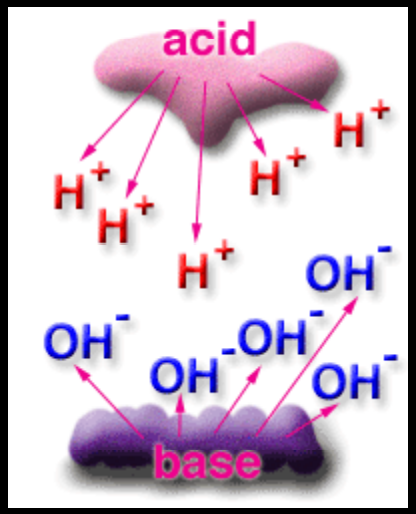
H_2SO_4, HNO_3 (1300)

acidus = acru (latină)

TEORIA ARRHENIUS (1890)

"Acidul este o substanță care produce ioni de hidrogen când este dizolvată în apă"

"Baza este o substanță care produce ioni hidroxil când este dizolvată în apă"

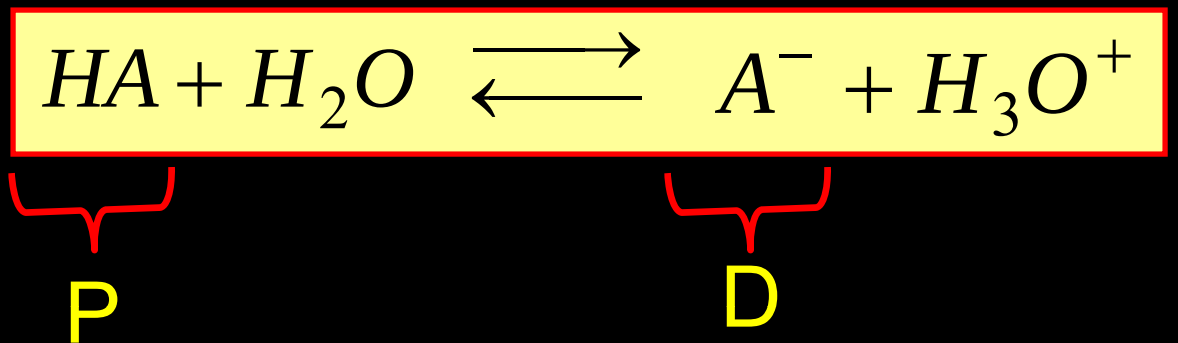


TEORIA BRØNSTED – LOWRY (1923)

Acid = substanță capabilă să cedeze protoni (HCl)

Bază = substanță capabilă să accepte protoni (NH_3)

ACIZI SLABI



Acid	Bază conjugată
H_2O	OH^-
H_2CO_3	HCO_3^-
NH_4^+	NH_3
CH_3COOH	CH_3COO^-

P – FORMĂ PROTONATĂ

D – FORMĂ DEPROTONATĂ

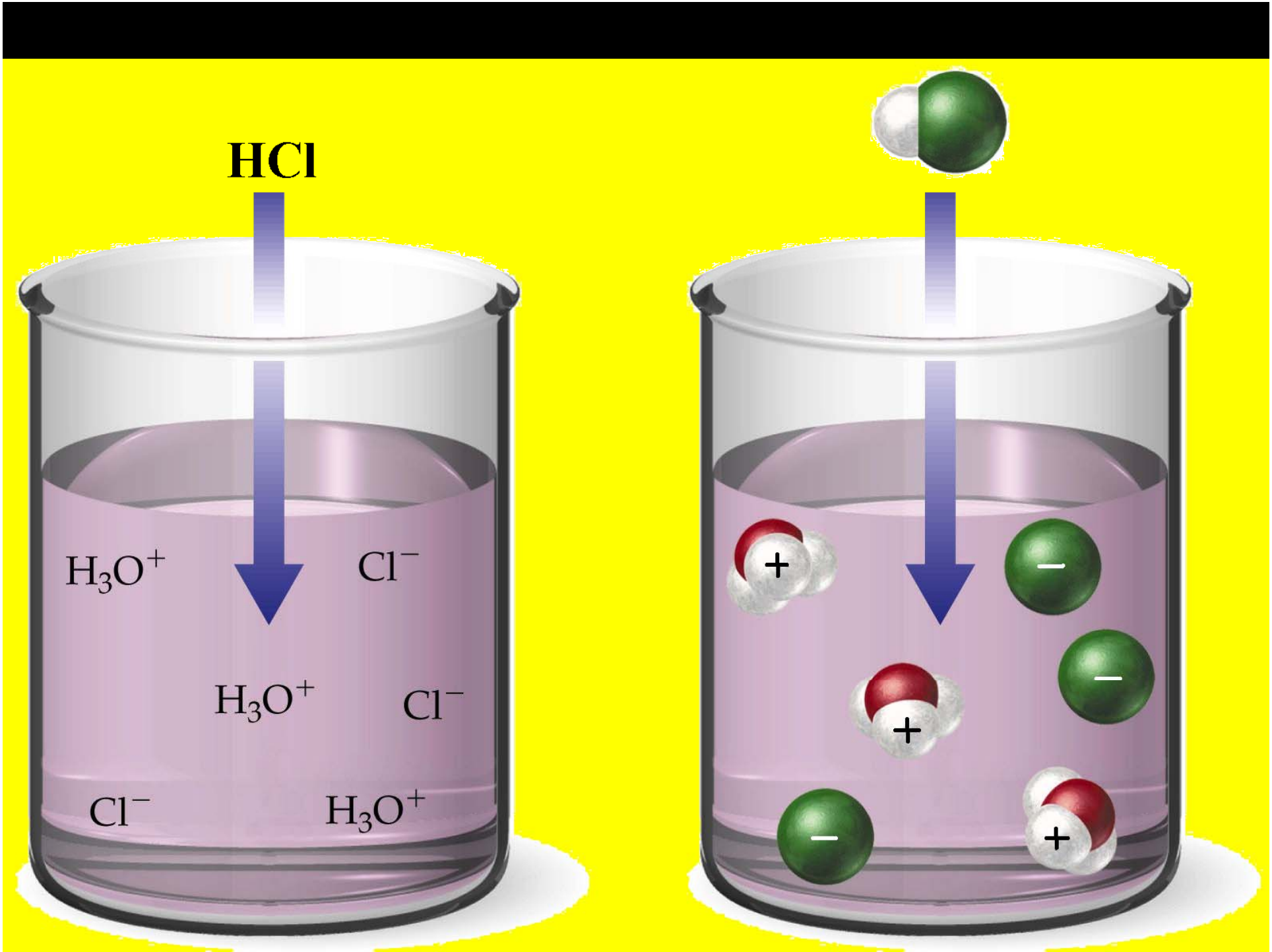
pH – UL SOLUȚIILOR DE ACIZI TARI

$$AH \rightarrow A^- + H^+$$

Inițial:	c	0	0
Final:	0	c	c

$$pH = -\lg[H^+] = -\lg c$$

EXEMPLE: $HClO_4$, H_2SO_4, HI, HBr, HCl, HNO_3


HCl
H_3O^+
Cl^-
H_3O^+
Cl^-
Cl^-
H_3O^+
+
−
−
+
−
+

EXEMPLU

$\mathrm{pH} = ?$ $\qquad [HCl] = 10^{-3}\ \mathrm{M}$

$$\mathrm{pH} = -\lg c = -\lg 10^{-3} = 3$$

TEMĂ *

$\mathrm{pH} = ?$ $\qquad [HCl] = 10^{-7}\ \mathrm{M}$

pH – UL SOLUȚIILOR DE BAZE TARI

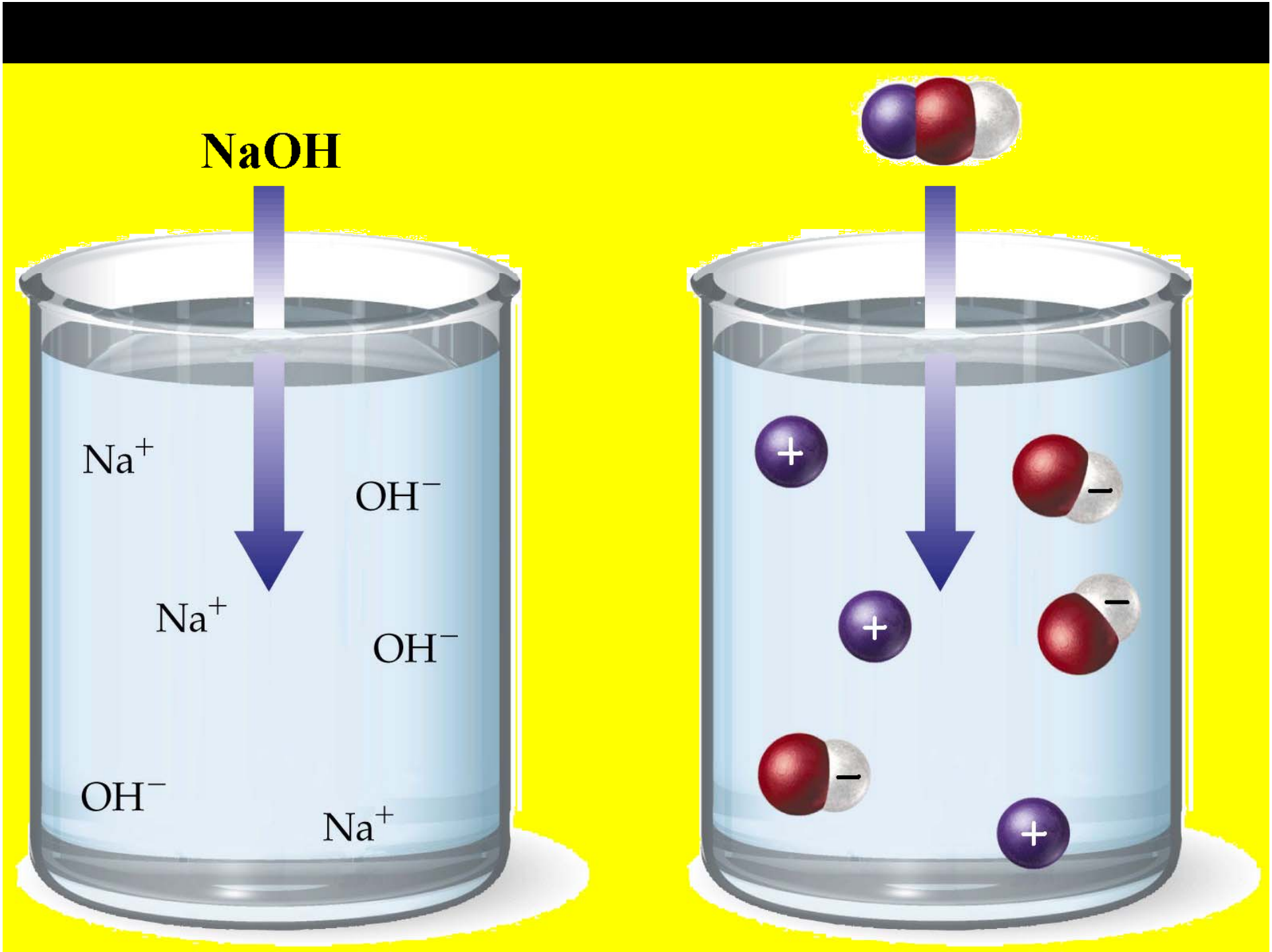
$$BOH \rightarrow B^+ + OH^-$$

Inițial:	c	0	0
Final:	0	c	c

$$pOH = -\lg[OH^-] = -\lg c$$

$$pH = 14 - pOH$$

EXEMPLE: NaOH, KOH, $Ca(OH)_2$, $Ba(OH)_2$


NaOH
Na+
OH−
Na+
OH−
OH−
Na+

PROBLEMĂ

$V = 100 \text{ mL}$

$\text{pH} = ?$ $\quad m_1 = 40 \text{ mg NaOH} \quad (M_1 = 40)$

$m_2 = 58,5 \text{ mg NaCl} \quad (M_2 = 58,5)$

$$c_1 = \frac{m_1}{M_1 V} = \frac{40 \cdot 10^{-3}}{40 \cdot 100 \cdot 10^{-3}} = 10^{-2} \text{ M}$$

$$c_2 = \frac{m_2}{M_2 V} = \frac{58,5 \cdot 10^{-3}}{58,5 \cdot 100 \cdot 10^{-3}} = 10^{-2} \text{ M}$$

$$\text{pOH} = -\lg c_1 = -\lg 10^{-2} = 2$$

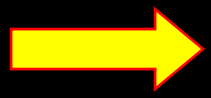
$$\text{pH} = 14 - 2 = 12$$

SOLUȚII DE ACIZI SLABI

$$HA \Leftrightarrow A^- + H^+$$

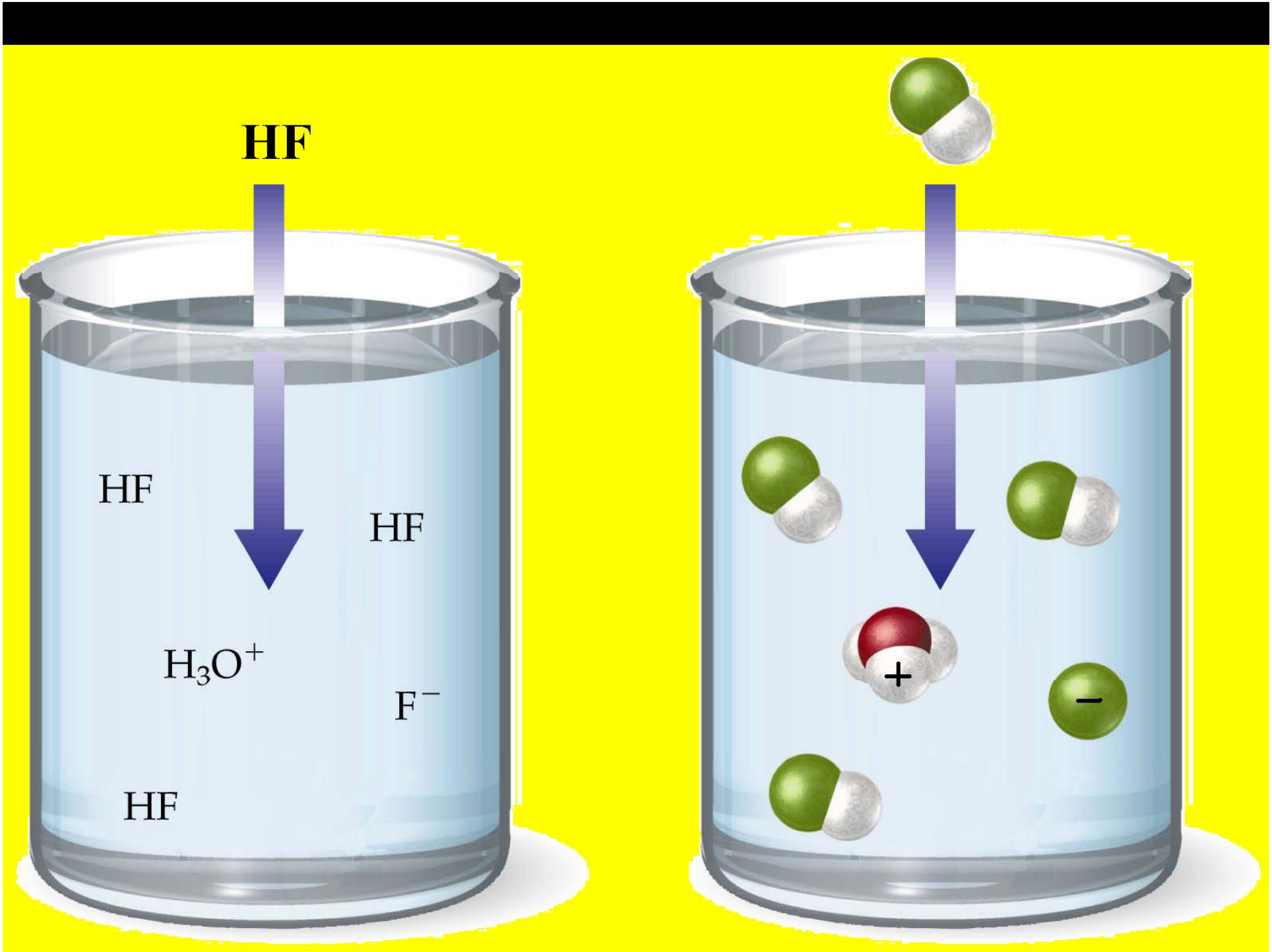
Inițial:	c	0	0
Final:	$c - x$	x	x

LEGEA ACȚIUNII MASELOR



$$K_{HA} = \frac{[H^+]\cdot[A^-]}{[HA]} = \frac{x^2}{c-x}$$

$$x \ll c \quad \Rightarrow \quad c - x \cong c$$


HF
HF
HF
H_3O^+
F^-
HF
+
−

Substanța	Formula	K_a	pK_a
Acid acetic	CH_3COOH	$1,7 \cdot 10^{-5}$	4,8
Acid carbonic	H_2CO_3	$4,3 \cdot 10^{-7}$ $4,8 \cdot 10^{-11}$	6,1 10,2
Acid fosforic	H_3PO_4	$6,9 \cdot 10^{-3}$ $6,2 \cdot 10^{-8}$ $4,8 \cdot 10^{-13}$	2,1 7,2 12,3

$$pK = -\lg K$$

ACIZI POLIBAZICI

TREAPTA I $\quad H_2CO_3 \longleftrightarrow HCO_3^- + H^+ \quad pK_1 = 6,1$

TREAPTA II $\quad HCO_3^- \longleftrightarrow CO_3^{2-} + H^+ \quad pK_2 = 10,2$

pH – UL SOLUȚIILOR DE ACIZI SLABI

A. Se cunosc [HA] şi pK

$$K = \frac{[H^+]^2}{[HA]} \Rightarrow pH = \frac{pK - \lg[HA]}{2}$$

B. Se cunosc [HA], [A^-] şi pK

$$K = \frac{[H^+]\cdot[A^-]}{[HA]} \Rightarrow pH = pK + \lg\frac{[D]}{[P]}$$

FORMULA HENDERSON - HASSELBALCH

SISTEME TAMPON

- DEFINIȚIE

  AMESTECURI DE SUBSTANȚE CARE MENȚIN CONSTANT pH – UL SOLUȚIEI

- COMPOZIȚIE:

  ELIBEREAZĂ BAZA CONJUGATĂ A ACIDULUI

  – ACID SLAB (A) + SAREA SA (S)

  - DISOCIERE: A – PARȚIAL, S – TOTAL

- CALCULUL pH – ULUI:

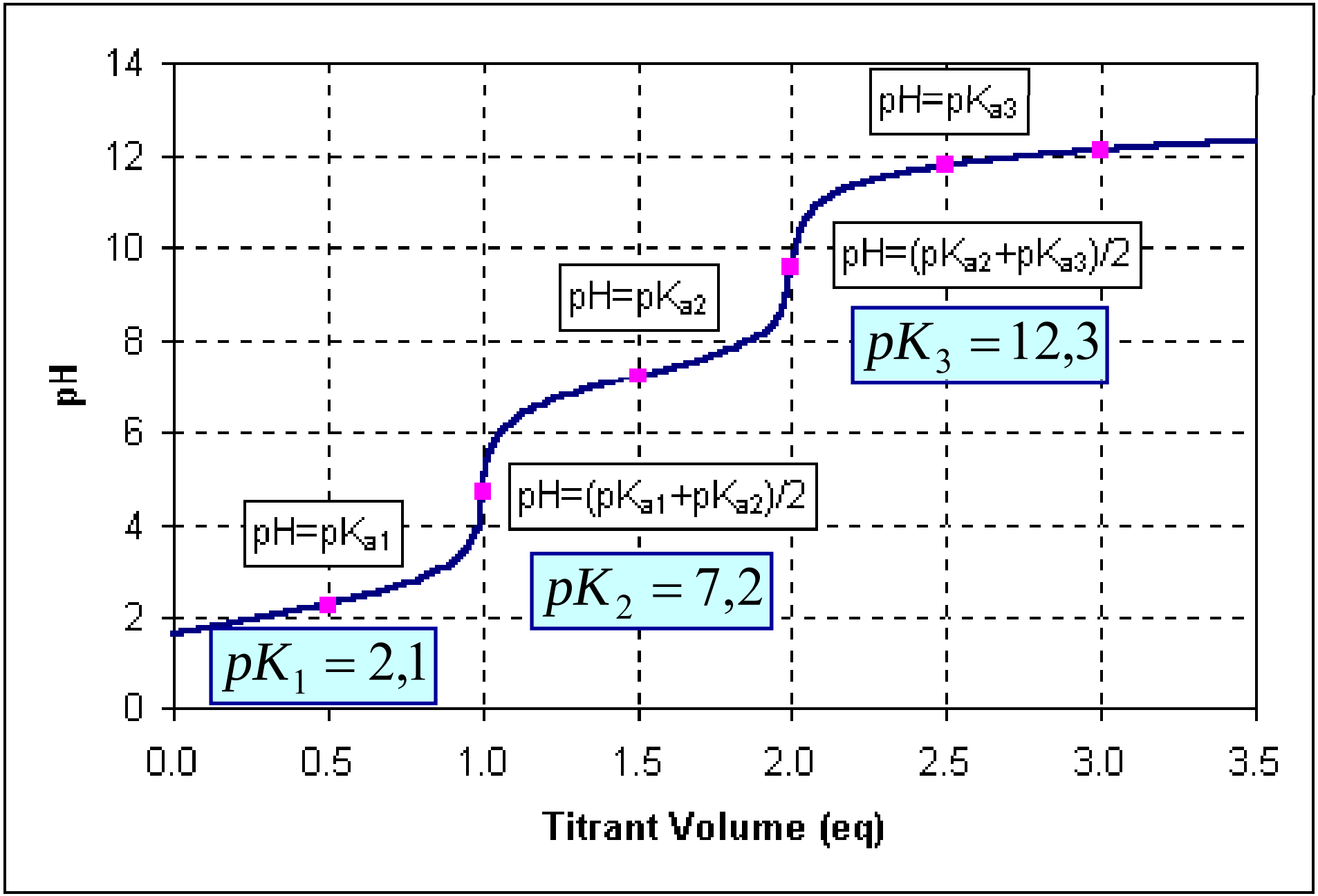
$$pH = pK + \lg\frac{[D]}{[P]}$$

FORMULA HENDERSON - HASSELBALCH

- CAPACITATE DE TAMPONARE:

$$i = \frac{\Delta V}{|\Delta pH|}$$

- SISTEME TAMPON ALE SÂNGELUI:
  - $H_2CO_3 + HCO_3^-$
  - $H_2PO_4^- + HPO_4^{2-}$
  - Hb acidă + hemoglobinat de K


14
12
10
8
6
4
2
0
pH
0.0
0.5
1.0
1.5
2.0
2.5
3.0
3.5
Titrant Volume (eq)
pH=pKa3
pH=(pKa2+pKa3)/2
pH=pKa2
pH=(pKa1+pKa2)/2
pH=pKa1
pK3 = 12,3
pK2 = 7,2
pK1 = 2,1

FORMA IONICĂ PREDOMINANTĂ

ACID SLAB ÎNTR-O SOLUȚIE CU pH DAT:
CE FORMĂ IONICĂ ARE CONCENTRAȚIE MAXIMĂ?

$$pH = pK + \lg \frac{[D]}{[P]}$$

DACĂ

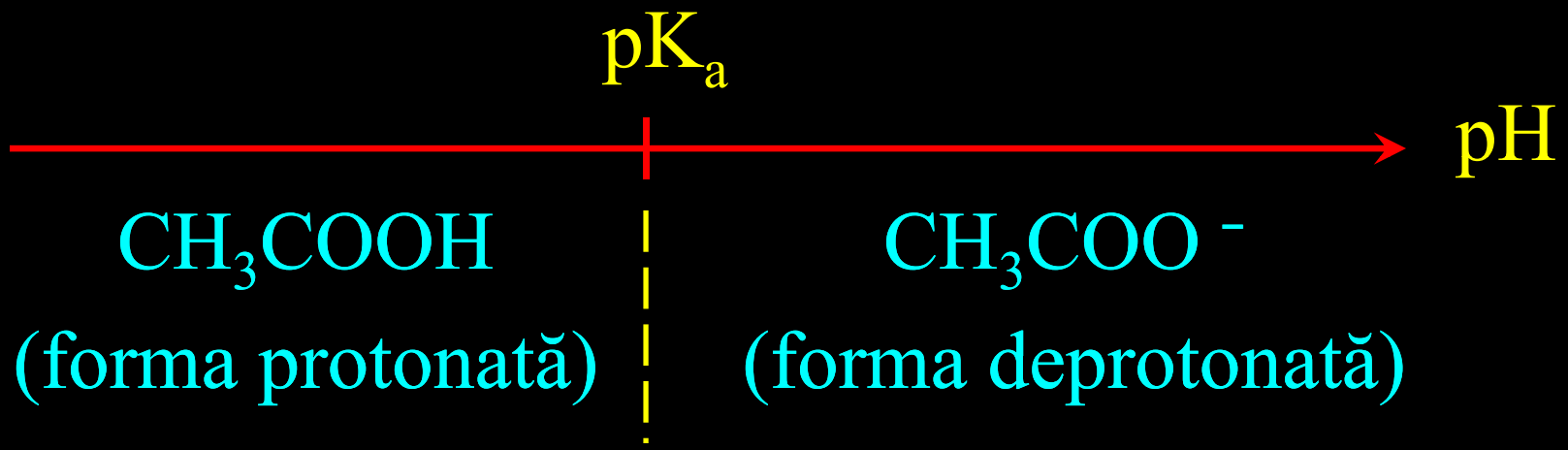
$pH < pK \Rightarrow [D] < [P]$

$pH = pK \Rightarrow [D] = [P]$

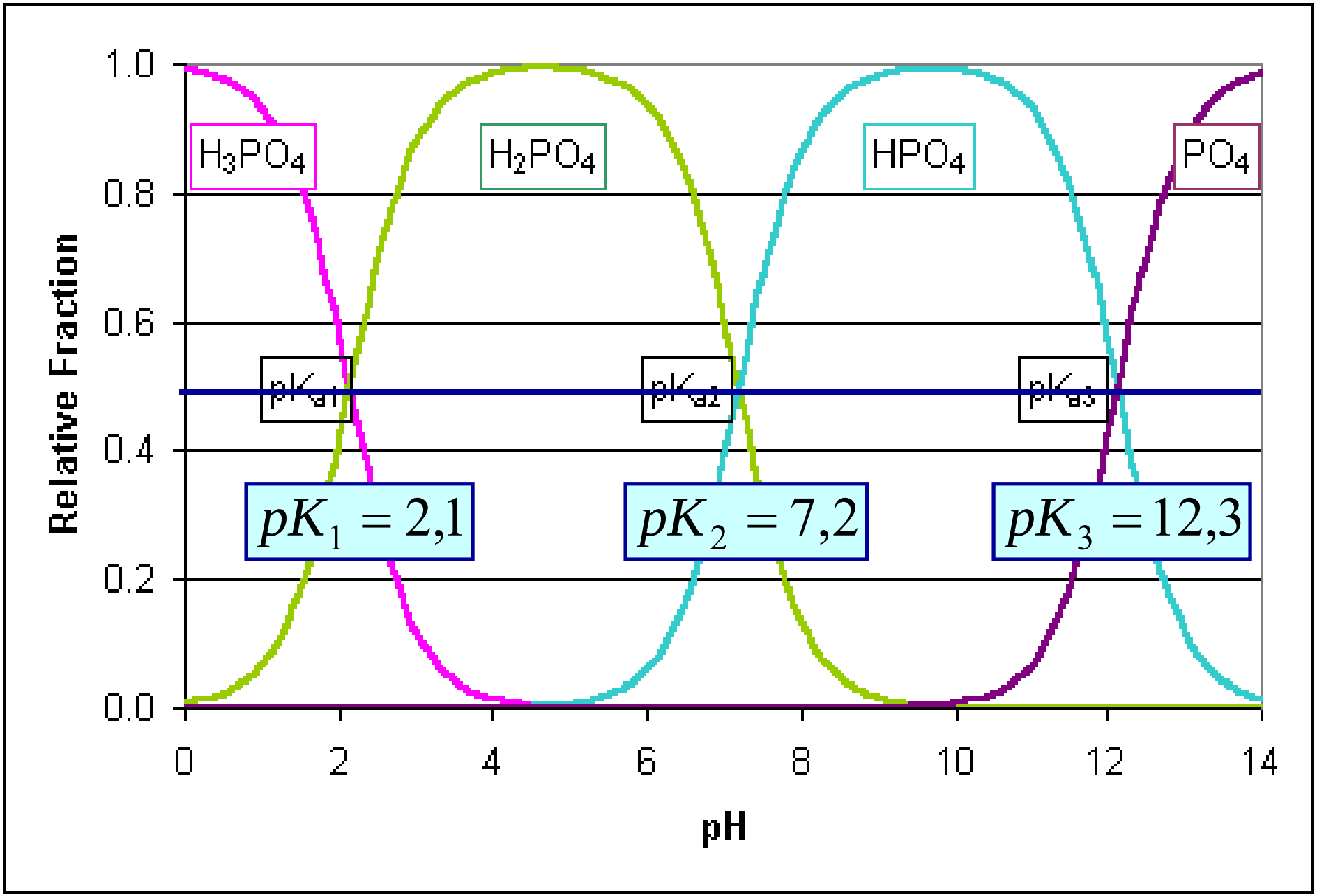
$pH > pK \Rightarrow [D] > [P]$

EXEMPLU

$CH_3COOH \leftrightarrow H^+ + CH_3COO^-$



Pentru	$pH < pK_a$	predomină	CH_3COOH
Pentru	$pH > pK_a$	predomină	CH_3COO^-


1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
Relative Fraction
H3PO4
H2PO4
HPO4
PO4
pKa1
pKa2
pKa3
pK1 = 2,1
pK2 = 7,2
pK3 = 12,3
0
2
4
6
8
10
12
14
pH

pH-UL IZOELECTRIC AL PROTEINELOR

☑ CARACTER AMFOTER:

- ☞ GRUPĂRI CARBOX
- ☞ GRUPĂRI AMINO

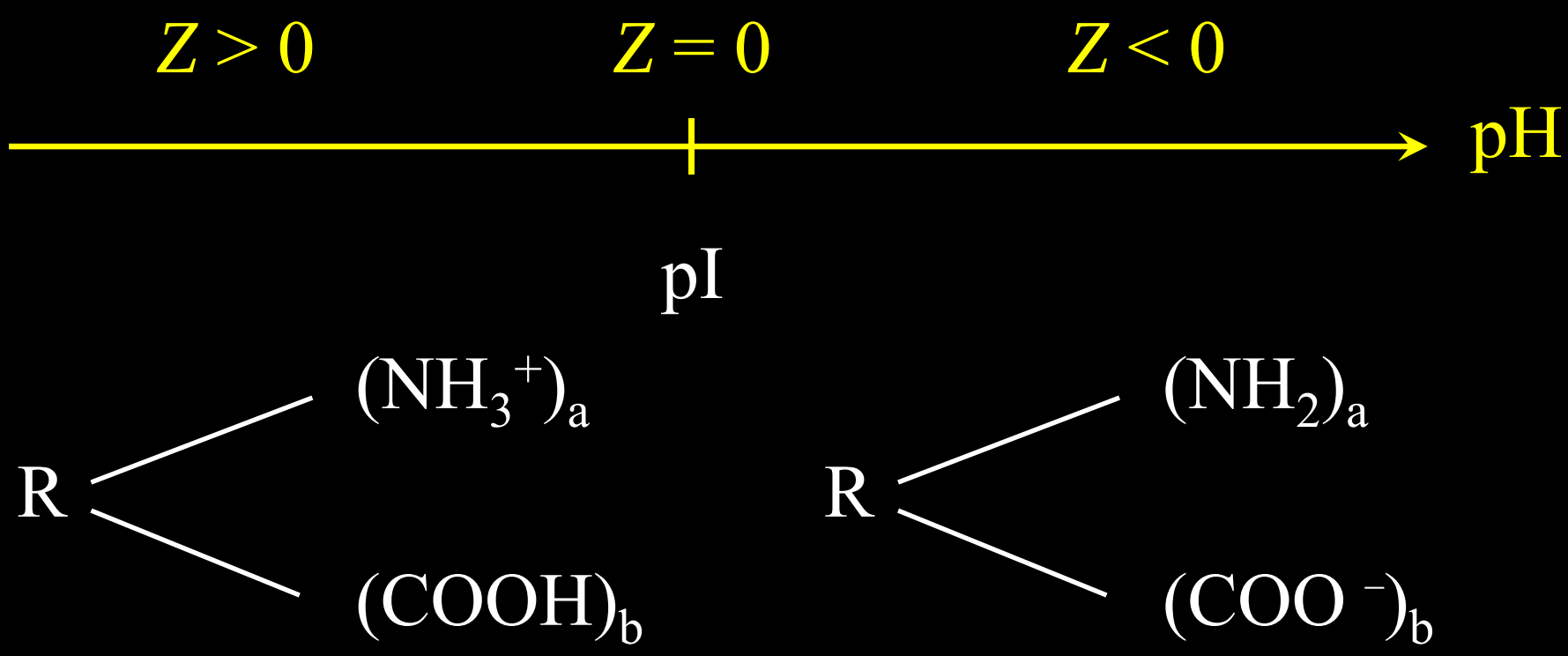
$$-COOH \longleftrightarrow -COO^- + H^+$$

$$-NH_2 + H^+ \longleftrightarrow -NH_3^+$$

☑ DEFINIȚIE (pI SAU pH_i):

☑ SEMNUL SARCINII ELECTRICE *Z*:

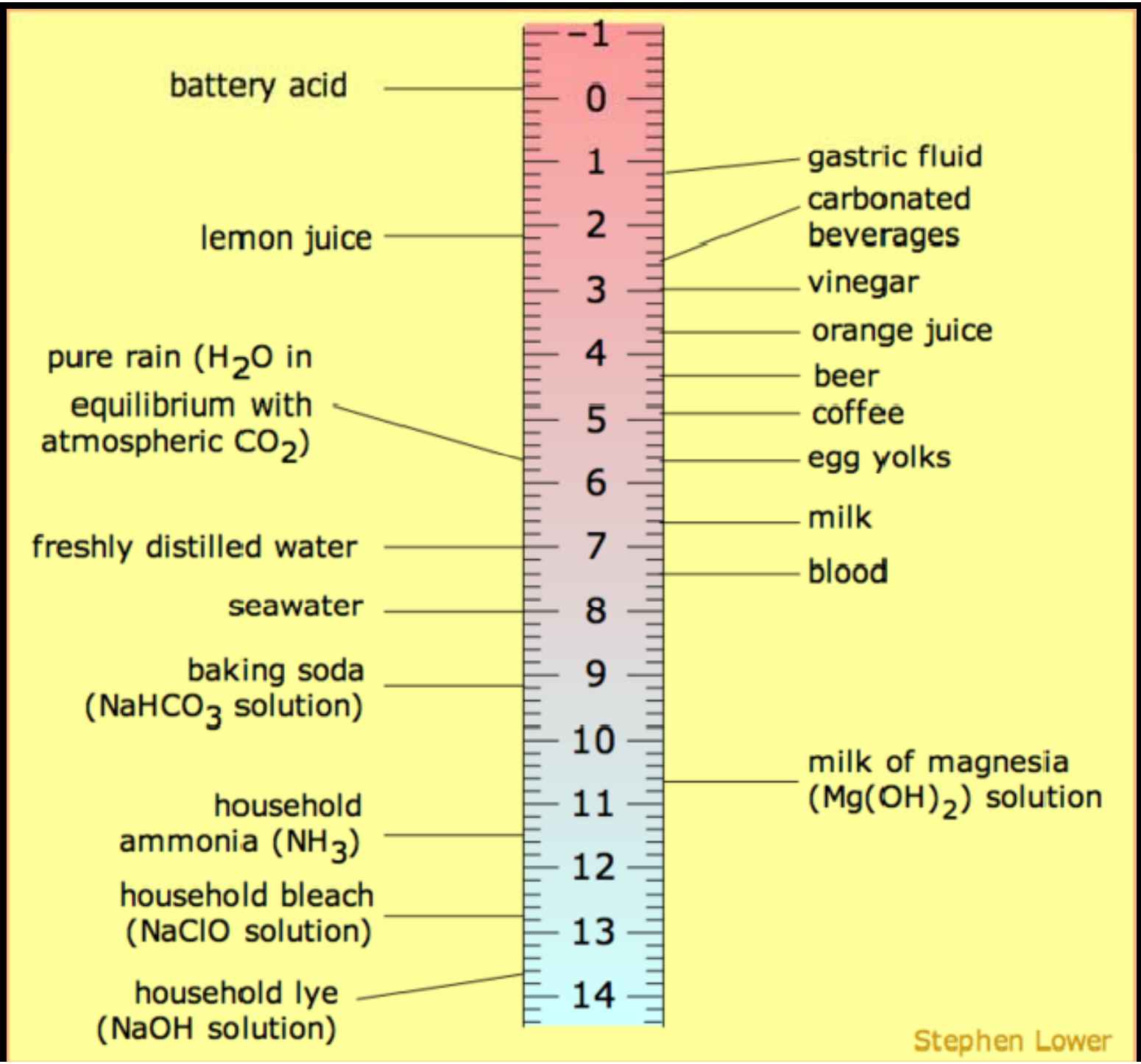
- ☞ pH < pI $\Rightarrow$ $Z > 0$
- ☞ pH = pI $\Rightarrow$ $Z = 0$
- ☞ pH > pI $\Rightarrow$ $Z < 0$



☑ DETERMINARE PRIN ELECTROFOREZĂ

pH - UL UNOR MEDII BIOLOGICE

- **SÂNGE: 7,38 – 7,43**
- **MEDIU INTRACELULAR: 6,9 – 7,0**
- **SECRETII:**
  - **SUC GASTRIC: 1 – 2**
  - **SALIVĂ: 7,1 – 7,4**
  - **SUC PANCREATIC: 8 – 9**
  - **URINĂ: 5,8 – 6,2**
  - **UMOARE APOASĂ, LIMFĂ: 7,9**
  - **ACIZI BILIARI: 3,8 – 4,3**


-1
0
1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
battery acid
lemon juice
pure rain (H_2O in equilibrium with atmospheric CO_2)
freshly distilled water
seawater
baking soda ($NaHCO_3$ solution)
household ammonia (NH_3)
household bleach (NaClO solution)
household lye (NaOH solution)
gastric fluid
carbonated beverages
vinegar
orange juice
beer
coffee
egg yolks
milk
blood
milk of magnesia ($Mg(OH)_2$) solution
Stephen Lower

CAPACITATEA DE TAMPONARE A SALIVEI

- SISTEME TAMPON SALIVARE
  - $H_2CO_3 + HCO_3^-$
  - $H_2PO_4^- + HPO_4^{2-}$
- DETERMINAREA CAPACITĂȚII DE TAMPONARE:
  - TESTUL ERICSSON: 1 mL salivă + 3 ml soluție HCl 5 mM, barbotat cu N_2 timp de 20 min. pt. eliminarea CO_2.

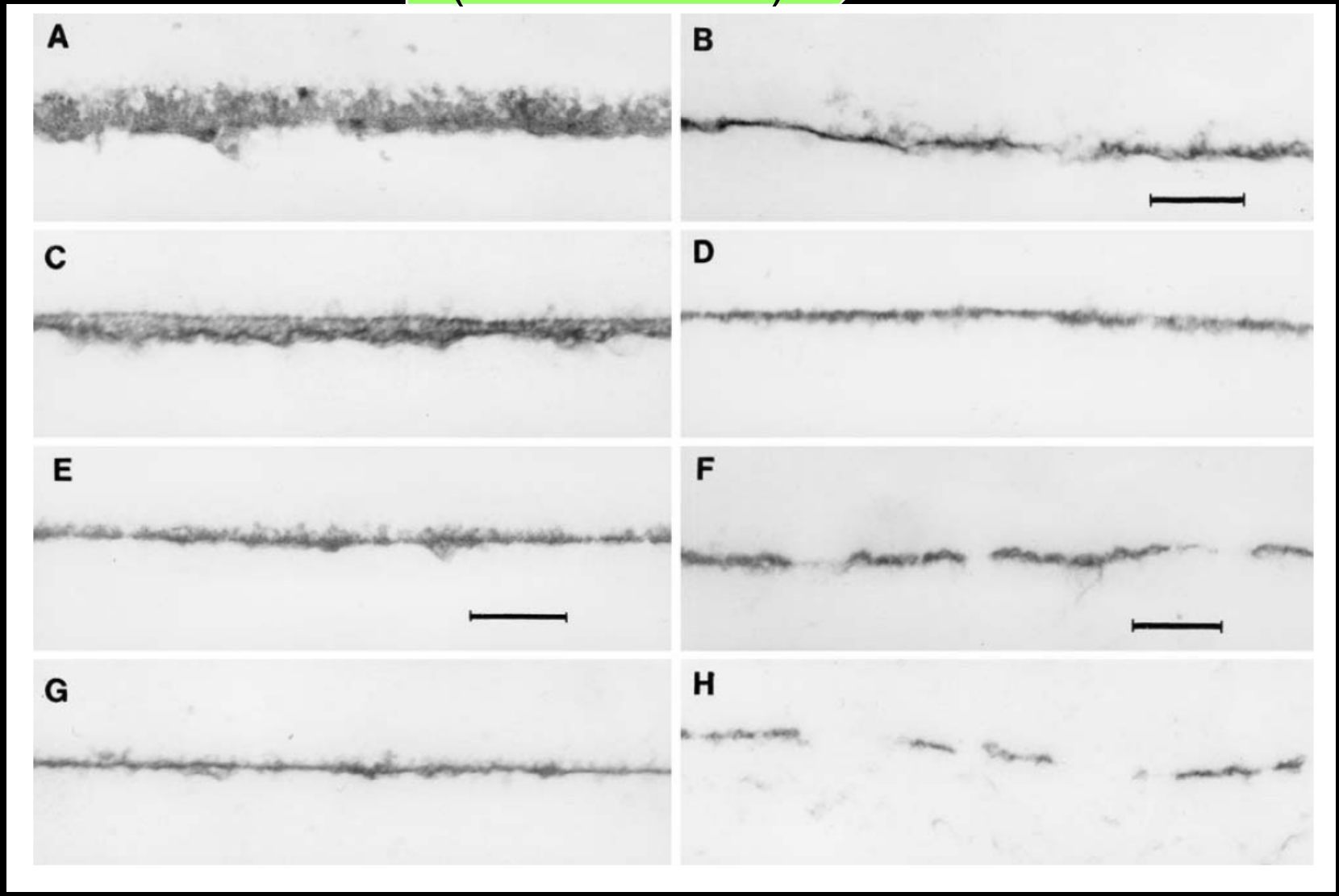
pH FINAL	CAPACITATE DE TAMPONARE
pH > 5.5	RIDICATĂ
4.5 < pH < 5.5	MEDIE
pH < 4.5	REDUSĂ

  - TESTE CANTITATIVE (pH – metrie electronică)
  - TESTE CALITATIVE (colorimetrie)

PELICULA SALIVARĂ ÎN MEDIU ACID

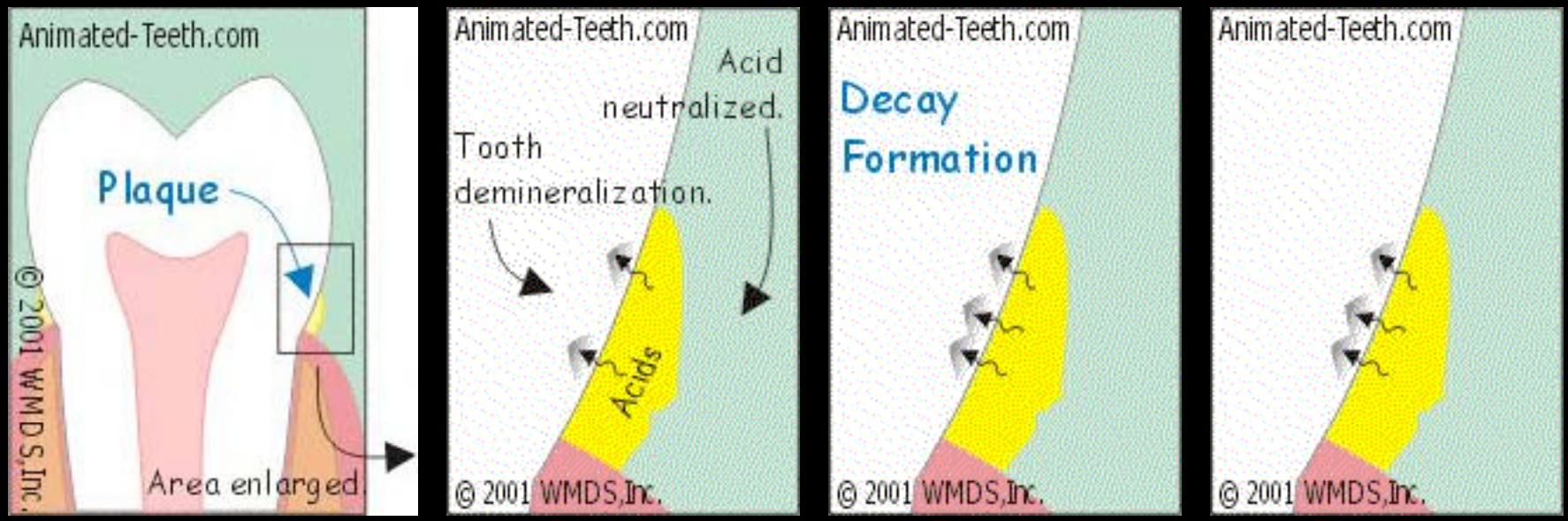
Pelicula formată în

1 min. în pH 2.36
(acid citric 1%)



Hannig et al. (2003) Clin. Oral Invest. 7:158-161.

DEMINERALIZAREA SMALȚULUI ȘI CARIILE DENTARE



REACȚIA DE DEMINERALIZARE

$$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2(s)+8H^+(aq)\longrightarrow 10Ca^{2+}(aq)+6HPO_4^{2-}(aq)+2H_2O(l)$$

Hidroxiapatita

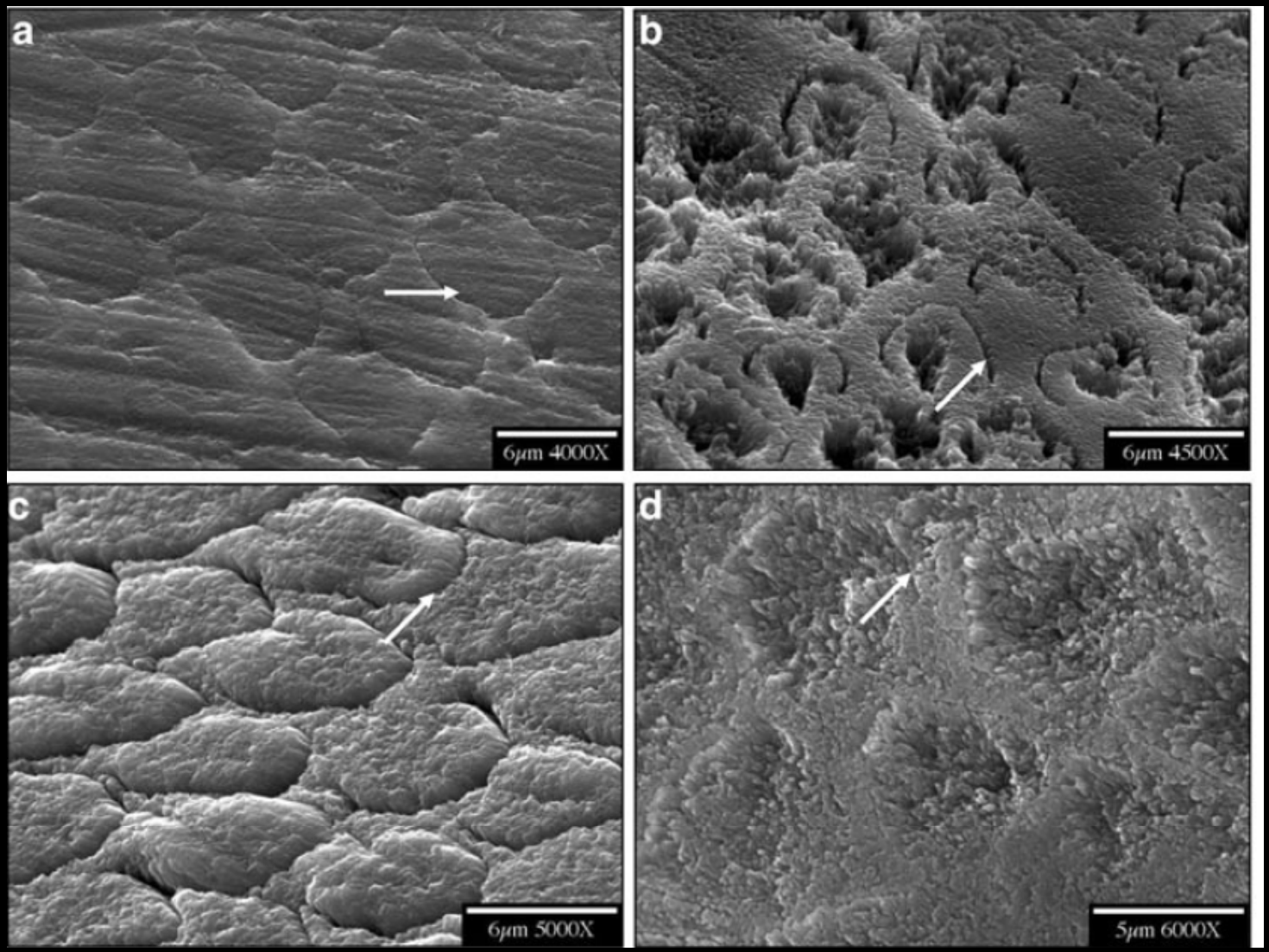
DEMINERALIZAREA SMALȚULUI

Smalț dinte

< 5 zile în pH 4.5

primar

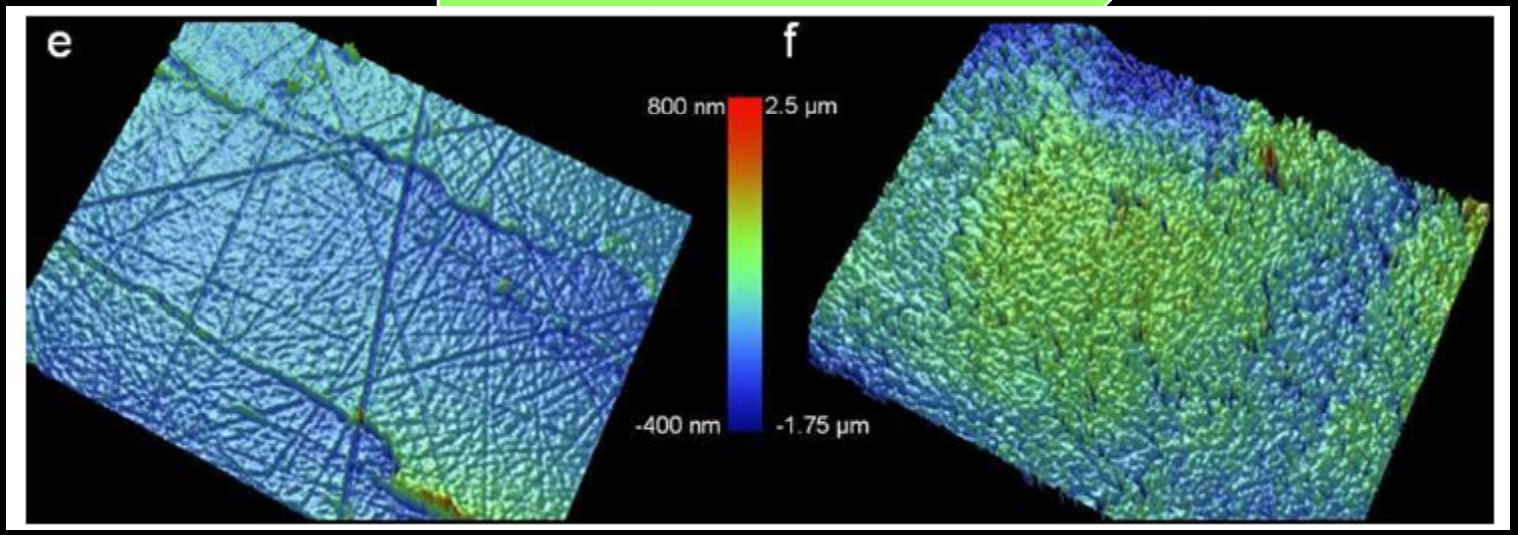
permanent



Wang et al. (2006) J Dent Res 85:359-363.

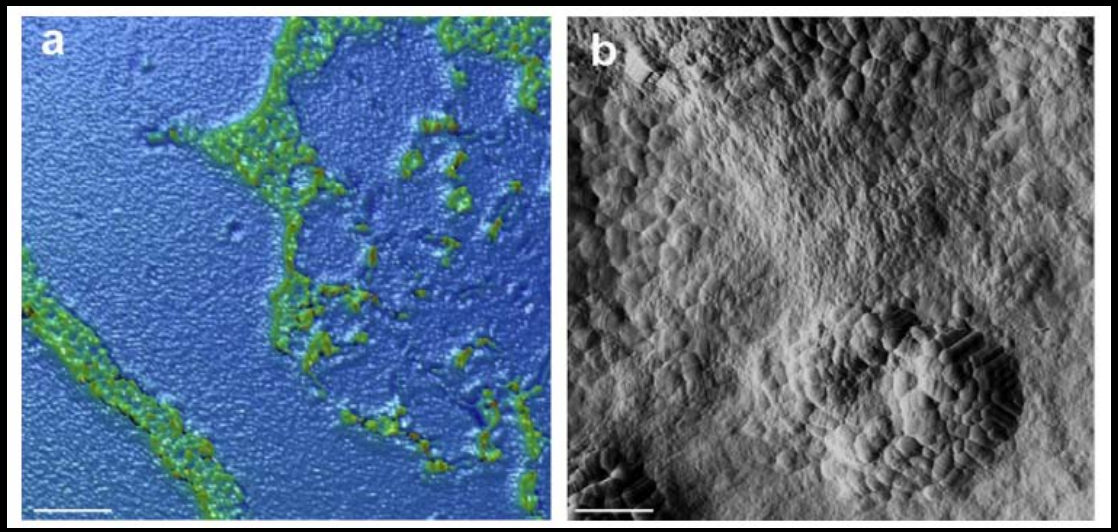
DEMINERALIZAREA SMALȚULUI

Smalț după 3 zile sub biofilm S. mutans



Biofilm S. mutans

Profilometrie optică

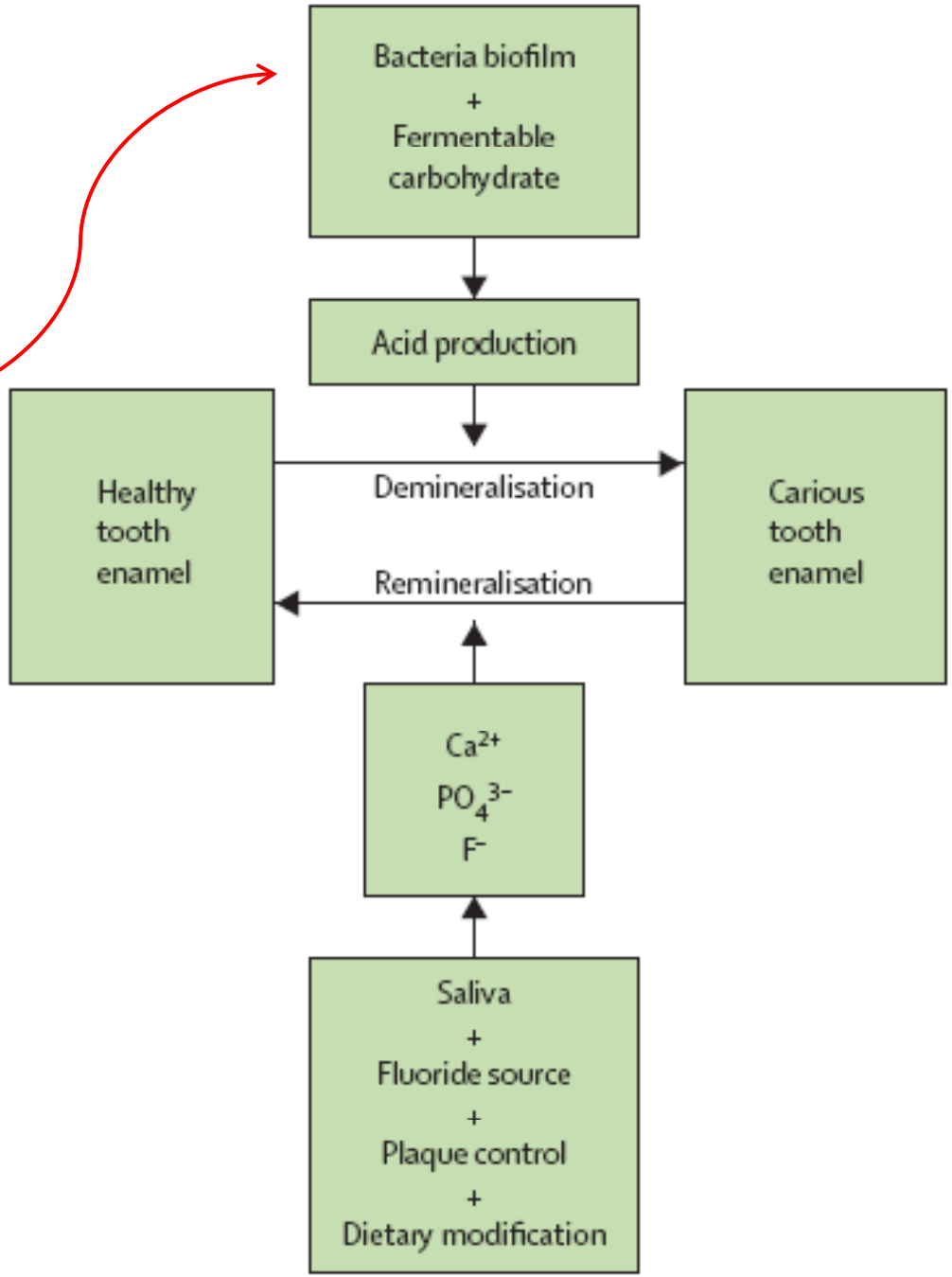


Microscopie de fortă atomică (AFM)

Cross et al. (2009) Dental Materials 25:1517-1526.

FORMAREA CARIILOR DENTARE

Streptococcus Mutans



Kidd EAM, Joyston-Bechal S. Essentials of dental caries: The disease and its management. 2nd ed. New York: Oxford University Press, 1997.


THE END