

Química-Física I

Aula 28-30

- **Equilibrio Ácido-Base**



16. Equilíbrio Ácido-Base em Soluções Aquosas

As reações ácido-base são centrais para química e para as suas aplicações, como análise química e síntese. São também cruciais em muitos processos que ocorrem em células vivas, onde mesmo pequenos desvios na concentração hidrogeniônica de equilíbrio pode originar doenças ou danos celulares que em última análise podem levar à morte.

A abordagem Termodinâmica do equilíbrio ácido-base vai ser ilustrada principalmente com base em processos de dissociação ácida, dado que o formalismo para tratar o equilíbrio análogos envolvendo bases é idêntico.

16.1 Constantes de acidez e basicidade

De acordo com a teoria de Brønsted-Lowry, um ácido é um doador de prótons e uma base é um aceitador de prótons. Um aspeto importante é o facto de as reações de transferência de prótons serem tão rápidas que os equilíbrios ácido-base são imediatamente estabelecidos em solução. Assim, em água, um ácido (HA) ou uma base (B) estabelecem rapidamente equilíbrios do tipo:



A espécie $\text{A}^{\text{-}}$ é a base conjugada do ácido HA e BH^+ o ácido conjugado da base B. Mesmo na ausência de ácidos e bases em água estabelece-se o equilíbrio de autoprotólise:



Nas equações (16.1) a (16.3) a_i representa a atividade.

No caso de sistemas aquosos, usam-se, normalmente, os modelos de solução ideal ou, real, numa escala de concentrações para descrever as várias espécies da mistura reacional. Assim:

$$a_i = \gamma_i \frac{C_i}{C^\circ} \quad (16.4)$$

onde C_i e γ_i são, respetivamente, a concentração molar e o coeficiente de atividade da espécie i e $C^\circ = 1 \text{ mol dm}^{-3}$ é a concentração padrão.

Em 1923 Debye e Hückel mostraram que o coeficiente de atividade de um ião, i , em solução aquosa diminuía com a força iónica, I , da solução de acordo com:

$$\log \gamma_i = -Az_i^2 I^{1/2} \quad (16.5)$$

onde \log indica logaritmo decimal, A é uma constante ($A = 0.509$ a 25°C) e z_i é a carga do ião. A força iónica é dada por:

$$I = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 \frac{[i]}{[i]^\circ} \quad (16.6)$$

onde o somatório é estendido a todos os iões em solução. A equação (16.5) é uma lei limite, uma vez que é tanto mais válida quanto mais $I \rightarrow 0$. Para forças iónicas maiores, como as da gama fisiológica tipicamente $0.05 < I < 0.25$, verificam-se desvios significativos à equação (16.5) e usa-se, normalmente, a equação de Debye-Hückel alargada:

$$\log \gamma_i = -\frac{Az_i^2 I^{1/2}}{1 + BI^{1/2}} \quad (16.7)$$

onde a 25°C ($A = 0.510651$ a 25°C) e $B = 1.6$.

16.2 Constante de acidez aparente

Na prática é cómodo tratar o equilíbrio ácido-base em termos de concentração e não atividades. Para além disso assume-se que $a_{\text{H}_2\text{O}} \sim \text{constante}$. Note-se que, para muitas reações, como as fisiológicas, os solutos estão geralmente muito diluídos sendo uma boa aproximação admitir que o solvente – a água – se encontra pura e, como tal, $a_{\text{H}_2\text{O}} \sim 1$.

Com base nestas hipóteses e tendo em conta a equação (16.1), pode escrever-se que:

$$K'_a = \frac{a_{\text{A}^-} a_{\text{H}_3\text{O}^+}}{a_{\text{HA}} a_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{\gamma_{\text{A}^-} \gamma_{\text{H}_3\text{O}^+}}{\gamma_{\text{HA}} a_{\text{H}_2\text{O}}} \frac{\frac{[\text{A}^-]}{C^\circ} \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{C^\circ}}{\frac{[\text{HA}]}{C^\circ}} = \frac{\gamma_{\text{A}^-} \gamma_{\text{H}_3\text{O}^+}}{\gamma_{\text{HA}} a_{\text{H}_2\text{O}} C^\circ} \frac{[\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}]} \quad (16.8)$$

$\alpha \leftarrow \text{constante}$

Consideram-se também as seguintes aproximações:

- O termo $a_{\text{H}_2\text{O}} C^\circ = 1$ porque:
 - $C^\circ = 1 \text{ mol dm}^{-3}$
 - $a_{\text{H}_2\text{O}} \sim 1$ pois numa solução diluída a água comporta-se como um solvente puro
 - Para solutos neutros a carga é nula e de acordo com as equações (15.28) e (15.30) se $z_i = 0$, $\gamma_{\text{HA}} = 1$.
- O termo $\gamma_{\text{HA}} \sim 1$, porque:
- Fixam-se γ_i de $[\text{A}^-]$ e $[\text{H}_3\text{O}^+]$ fixando a força iónica.

Com base nestas aproximações usa-se na prática uma constante aparente K_a dada por:

$$K_a = \frac{[A^-][H^+]}{[HA]} \quad (16.9)$$

para que a estequiometria:



seja obedecida, verificando-se que:

$$K'_a = \alpha K_a \quad (16.11)$$

↑ ↑
 Constante Constante
 termodinâmica aparente

Onde, de acordo com a equação (15.31):

$$\alpha = \frac{\gamma_{A^-} \gamma_{H_3O^+}}{\gamma_{HA} a_{H_2O} C^o} \quad (16.12)$$

Para além disso, é comum exprimir os valores de K_a na forma de pK_a :

$$pK_a = -\log K_a \quad (16.13)$$

Como:

$$\begin{aligned} \Delta_r G_m^o &= -RT \ln K'_a \\ &= -RT \ln \alpha - RT \ln K_a \\ &= -RT \ln \alpha - 2.303RT \log K_a \\ &= -RT \ln \alpha + 2.303RT pK_a \end{aligned} \quad (16.14)$$

Conclui-se, assim, que:

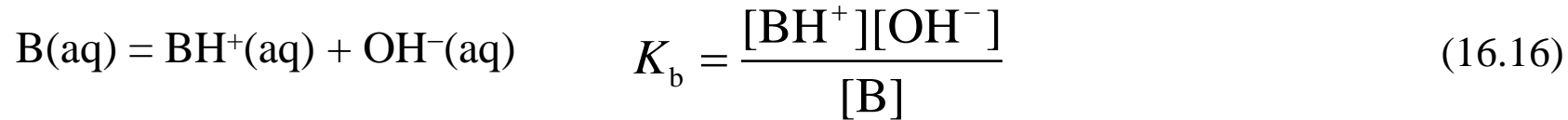
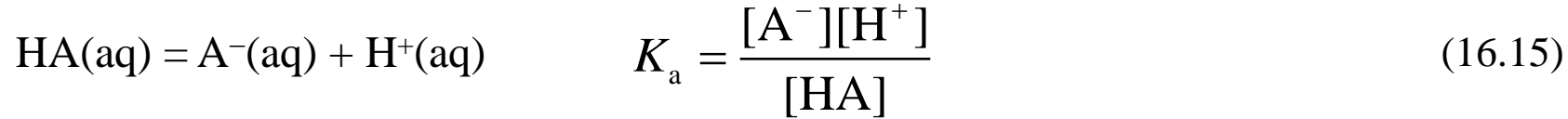
$$\Delta_r G_m^o \propto pK_a$$

pelo que o andamento de $\Delta_r G_m^o$ segue o andamento de pK_a . Assim

Quanto mais elevado o valor de pK_a , mais positivo o valor de $\Delta_r G_m^o$ e menor a extensão da dissociação do ácido no equilíbrio.

16.3 Constante de acidez e grau de dissociação de um ácido

Como vimos, o valor da constante de acidez aparente, K_a , é uma medida do grau de dissociação de um ácido: Pode de modo análogo definir-se uma constante de basicidade K_b . Essas duas constantes e os equilíbrios a que estão associadas são:



- Quanto maior o valor de K_a (menor $\text{p}K_a$), maior a extensão da dissociação do ácido no equilíbrio.
- Quanto maior o valor de K_b (menor $\text{p}K_b$), maior a extensão de protonação da base no equilíbrio.

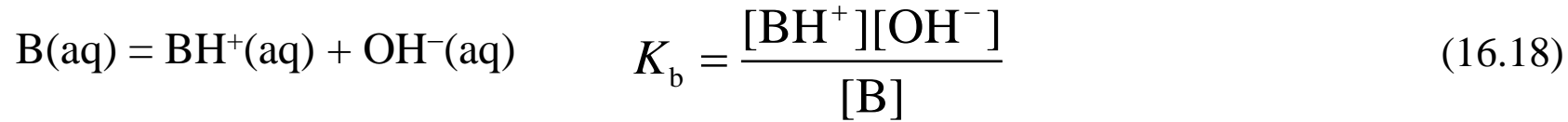
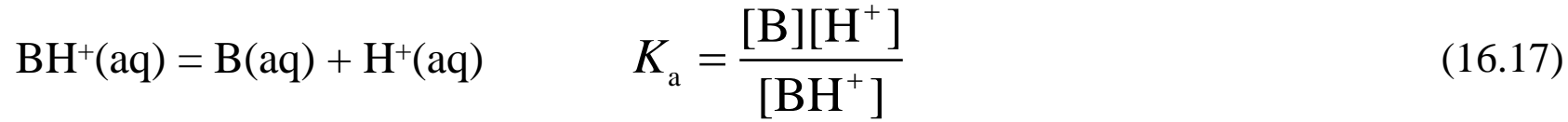
Os **ácidos** podem, assim, ser classificados em **fortes** se o seu grau de dissociação for elevado ou **fracos** se o grau de dissociação for baixo.

Analogamente, **bases fortes** corresponderão a um grau de protonação elevado e **fracas** a um grau de protonação baixo.

A força dos ácidos pode ser quantificada com base nos valores de K_a (ou $\text{p}K_a$) e das bases com base em K_b (ou $\text{p}K_b$):

- Ácidos fracos: $K_a < 1$, $\text{p}K_a > 0 \Rightarrow$ dissociação parcial quando dissolvidos em H_2O .
- Ácidos fortes: $K_a > 1$, $\text{p}K_a < 0 \Rightarrow$ dissociação total ou, muito extensa, quando dissolvidos em H_2O .
- Bases fracas: $K_b < 1$, $\text{p}K_b > 0 \Rightarrow$ protonação parcial quando dissolvidas em H_2O .
- Bases fortes: $K_b > 1$, $\text{p}K_{ab} < 0 \Rightarrow$ protonação total ou, muito extensa, quando dissolvidas em H_2O .

A constante, K_a , para um ácido e K_b para a sua base conjugada estão relacionadas com a constante de autoprotólise K_w . De facto, considerando por exemplo os equilíbrios:



pode verificar-se que:

$$K_a K_b = \frac{\cancel{[\text{B}][\text{H}^+]}}{\cancel{[\text{BH}^+]}} \frac{\cancel{[\text{BH}^+][\text{OH}^-]}}{\cancel{[\text{B}]}} = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = K_w$$

$$\boxed{K_a K_b = K_w} \quad (16.19)$$

Logaritmizando a equação anterior e multiplicando ambos os membros por -1 , é possível reescrever a equação (15.40):

$$\log K_a + \log K_b = \log K_w$$

$$-\log K_a - \log K_b = -\log K_w$$

$$\boxed{\text{p}K_a + \text{p}K_b = \text{p}K_w} \quad (16.20)$$

16.4 A noção de pH

O conceito de pH foi introduzido em 1909 pelo químico dinamarquês Sørensen, director do Departamento de Química do laboratório Carlsberg, como uma forma conveniente de exprimir a acidez de um meio. O laboratório dirigido por Sørensen estudava aspectos químicos, e bioquímicos de diferentes espécies de cereais e leveduras utilizadas na fermentação da cerveja.



Figura 28.1. Søren Peder Lauritz Sørensen (1868-1939).

A definição original foi :

$$\text{pH} = -\log[\text{H}^+] \quad (16.21)$$

onde $[\text{H}^+]$ representa a concentração molar de H^+ . O conceito foi posteriormente redefinido sendo atualmente recomendada pela IUPAC a seguinte expressão:

$$\text{pH} = -\log a_{\text{H}^+} \quad (16.22)$$

Esta definição é recomendada uma vez que a resposta dos eléctrodos normalmente utilizados na medição de pH depende da atividade de H^+ , a_{H^+} . As definições de pH em termos de concentração e atividade são relacionáveis. De facto, tendo em conta que:

$$a_{\text{H}^+} = \gamma_{\text{H}^+} \frac{[\text{H}^+]}{C^\circ} \quad (16.23)$$

a substituição da equação (16.23) em (16.22) conduz a:

$$\begin{aligned} \text{pH} &= -\log \gamma_{\text{H}^+} - \log \frac{[\text{H}^+]}{C^\circ} \\ &= -\log \gamma_{\text{H}^+} + \text{pH}_c \end{aligned} \quad (16.24)$$

onde pH_c representa o pH dado em termos de concentração, ou seja, através da equação (16.21).

Considerando, por simplicidade, que o coeficiente de atividade de H^+ pode ser expresso pela lei limite de Debye-Hückel, dada pela equação (16.5) e notando que, neste caso, $z_{\text{H}^+} = 1$:

$$\log \gamma_{\text{H}^+} = -A I^{1/2} \quad (16.25)$$

a conjugação das equações (16.25) e (16.24) conduz a:

$$\boxed{\text{pH} = A I^{1/2} + \text{pH}_c} \quad (16.26)$$

Uma vez que a constante A é conhecida (como vimos $A = 0.509$ a 25°C), para converter pH em pH_c e vice-versa basta ter em conta a força iónica da solução dada pela equação.

16.5 Ácidos polipróticos: especiação

Um ácido poliprótico é um ácido que pode doar mais de um próton. Dois exemplos são o ácido sulfúrico, H_2SO_4 , que pode doar até dois prótons, e o ácido fosfórico, H_3PO_4 , que pode doar até três prótons. A dissociação de um ácido poliprótico origina, assim, uma série de espécies em equilíbrio. No caso do ácido sulfúrico as espécies são H_2SO_4 , HSO_4^- e SO_4^{2-} e no caso do ácido fosfórico H_3PO_4 , H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} e PO_4^{3-} .

O termo **especiação** designa a especificação da composição fracionária das várias espécies que se encontram em equilíbrio em solução. A especiação depende do pH. Por exemplo, no caso de um ácido diprótico, H_2A , a um pH baixo, é de esperar que a espécie H_2A seja dominante porque a abundância de hidrogênions favorece a sua formação. Pelo contrário, é de esperar que a pH elevado os prótons sejam retirados ao ácido passando a espécie dominante a ser A^{2-} . O modo como as frações molares das diferentes espécies podem ser obtidas em função do pH pode ser ilustrada usando como exemplo o ácido carbónico, H_2CO_3 . Neste caso os equilíbrios relevantes são:



havendo três espécies em equilíbrio: H_2CO_3 , HCO_3^- e CO_3^{2-} . As respetivas frações molares são dadas por:

$$x_{\text{H}_2\text{CO}_3} = \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]}{[\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}]} \quad (16.29)$$

$$x_{\text{HCO}_3^-} = \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}]} \quad (16.30)$$

$$x_{\text{CO}_3^{2-}} = \frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}]} \quad (16.31)$$

Caso de H_2CO_3

A equação que dá a fração molar de H_2CO_3 em função de pH pode ser encontrada conjugando as equações (16.27), (16.28) e (16.29). Da equação (16.27) vem:

$$[\text{HCO}_3^-] = \frac{K_{a1}[\text{H}_2\text{CO}_3]}{[\text{H}^+]} \quad (16.32)$$

e de (16.28) e (16.33):

$$[\text{CO}_3^{2-}] = K_{a2} \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}^+]} = K_{a1} K_{a2} \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]}{[\text{H}^+]^2} \quad (16.33)$$

Substituindo agora (16.32) e (16.33) em (16.29) vem:

$$\begin{aligned} x_{\text{H}_2\text{CO}_3} &= \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]}{[\text{H}_2\text{CO}_3] + \frac{K_{a1}[\text{H}_2\text{CO}_3]}{[\text{H}^+]} + K_{a1}K_{a2} \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]}{[\text{H}^+]^2}} \\ &= \frac{1}{1 + \frac{K_{a1}}{[\text{H}^+]} + \frac{K_{a1}K_{a2}}{[\text{H}^+]^2}} \end{aligned}$$

donde:

$$x_{\text{H}_2\text{CO}_3} = \frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{H}^+]^2 + K_{a1}[\text{H}^+] + K_{a1}K_{a2}} \quad (16.34)$$

Caso de HCO_3^-

$$x_{\text{HCO}_3^-} = \frac{\frac{K_{a1}[\text{H}_2\text{CO}_3]}{[\text{H}^+]}}{[\text{H}_2\text{CO}_3] + \frac{K_{a1}[\text{H}_2\text{CO}_3]}{[\text{H}^+]} + K_{a1}K_{a2} \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]}{[\text{H}^+]^2}}$$

donde:

$$x_{\text{HCO}_3^-} = \frac{K_{a1}[\text{H}^+]}{[\text{H}^+]^2 + K_{a1}[\text{H}^+] + K_{a1}K_{a2}} \quad (16.35)$$

Caso de CO_3^{2-}

Substituindo as equações (16.32) e (16.33) em (16.31) vem:

$$x_{\text{CO}_3^{2-}} = \frac{K_{a1}K_{a2} \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]}{[\text{H}^+]^2}}{[\text{H}_2\text{CO}_3] + \frac{K_{a1}[\text{H}_2\text{CO}_3]}{[\text{H}^+]} + K_{a1}K_{a2} \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]}{[\text{H}^+]^2}}$$

$$x_{\text{CO}_3^{2-}} = \frac{K_{a1}K_{a2}}{[\text{H}^+]^2 + K_{a1}[\text{H}^+] + K_{a1}K_{a2}} \quad (16.36)$$

A Figura 28.2 mostra representações da variação das frações molares de H_2CO_3 , HCO_3^- e CO_3^{2-} em função do pH obtidas com base nas equações (16.34) a (16.36) e nos seguintes valores das constantes de acidez dados em termos de $\text{p}K_a$:

$$\text{p}K_{a1} = 6.37$$

$$\text{p}K_{a2} = 10.25$$

Pode concluir-se dessa figura que:

- A forma ácida, H_2CO_3 , é dominante para $\text{pH} < \text{p}K_{a1}$.
- A forma anfiprótica, HCO_3^- , atinge a concentração máxima para $\text{pH} = 0.5(\text{p}K_{a1} + \text{p}K_{a2})$. A designação anfiprótico aplica-se a espécies capazes de aceitar ou doar prótons atuando como ácidos ou bases consoante as condições experimentais.
- A forma básica CO_3^{2-} torna-se dominante para $\text{pH} > \text{p}K_{a2}$.
- As concentrações das espécies constituintes dos pares ácido/base conjugada $\text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^-$ e $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ atingem concentrações idênticas quando $\text{pH} = \text{p}K_{a1}$ ou $\text{pH} = \text{p}K_{a2}$, respetivamente.

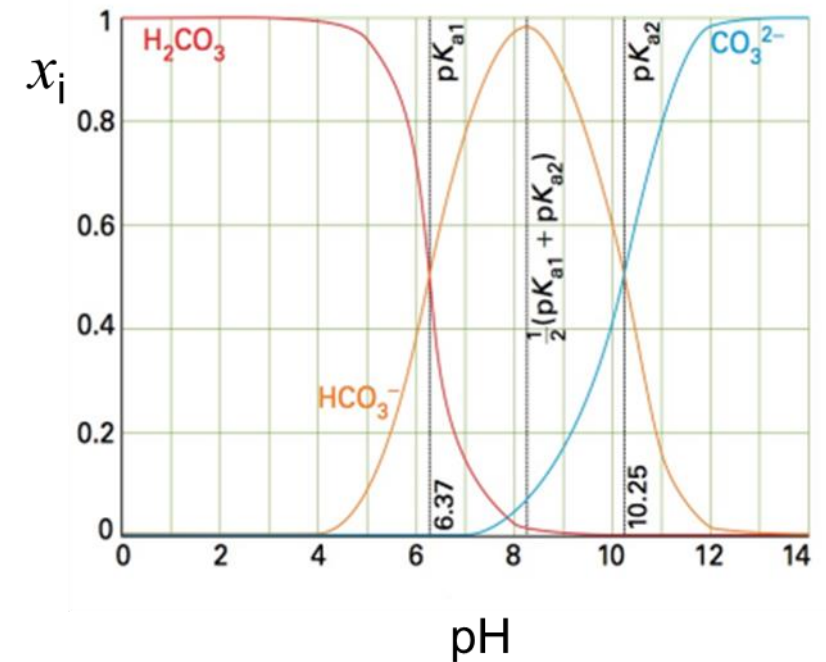


Figura 28.2. Curvas de especiação, dando a variação das frações molares das várias espécies originadas pela dissociação do ácido carbónico em solução aquosa, em função do pH.

16.6 Estado padrão termodinâmico convencional e estado padrão biológico

O estado padrão termodinâmico convencional para qualquer espécie em solução corresponde a atividade unitária. No caso do próton $a_{\text{H}^+} = 1$ implica que $\text{pH} = -\log a_{\text{H}^+} = 0$. Este estado padrão não é o mais conveniente para discutir processos biológicos pois, na maior parte das situações, no interior das células, $\text{pH} \sim 7$ e, nesse caso, $a_{\text{H}^+} = 10^{-7}$.

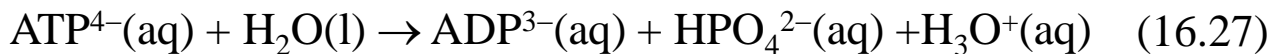
Há duas nomenclaturas normalmente utilizadas para exprimir as grandezas termodinâmicas, energia de Gibbs, entalpia e entropia molares correspondentes ao estado padrão biológico:

$$1) \quad G_m^\oplus \quad H_m^\oplus \quad S_m^\oplus$$

$$2) \quad G_m^{o'} \quad H_m^{o'} \quad S_m^{o'}$$

No livro adotado usa-se a primeira destas nomenclaturas.

O modo como se pode estabelecer a relação entre $\Delta_r G_m^\oplus$ e $\Delta_r G_m^o$ pode ser ilustrado com base na seguinte reação:



A energia de Gibbs da reação para qualquer composição da mistura reacional está relacionada com a energia de Gibbs no estado padrão termodinâmico convencional através de:

$$\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^o + RT \frac{a_{\text{ADP}^{3-}} a_{\text{HPO}_4^{2-}} a_{\text{H}_3\text{O}^+}}{a_{\text{ATP}^{4-}} a_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (16.28)$$

Por definição, no estado padrão biológico as atividades de todas as espécies, i , que participam na reação (16.27) são unitárias, isto é $a_i = 1$, exceto para o próton, sendo $a_{\text{H}^+} = 10^{-7}$. Neste caso, $\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\oplus$ e, da equação (16.28) vem:

$$\begin{aligned} \Delta_r G_m^\oplus &= \Delta_r G_m^o + RT \ln \frac{a_{\text{ADP}^{3-}} a_{\text{HPO}_4^{2-}}}{a_{\text{ATP}^{4-}} a_{\text{H}_2\text{O}}} + RT \ln a_{\text{H}_3\text{O}^+} \\ &= \Delta_r G_m^o + 2.303RT \log a_{\text{H}_3\text{O}^+} \\ &= \Delta_r G_m^o - 2.303RT \times 7 \end{aligned}$$

e, finalmente:

$$\Delta_r G_m^\oplus = \Delta_r G_m^o - 2.303RT \times 7 \quad (16.29)$$

Aplicando o mesmo raciocínio a uma reação genérica do tipo:



onde ν é o coeficiente estequiométrico do ião H_3O^+ , conclui-se que:

$$\Delta_r G_m^\oplus = \Delta_r G_m^o - 2.303 \times 7 \times \nu RT \quad (16.31)$$

É também fácil mostrar que, se a espécie H_3O^+ for reagente:



virá:

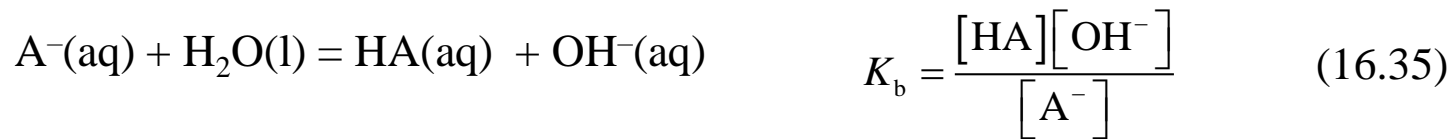
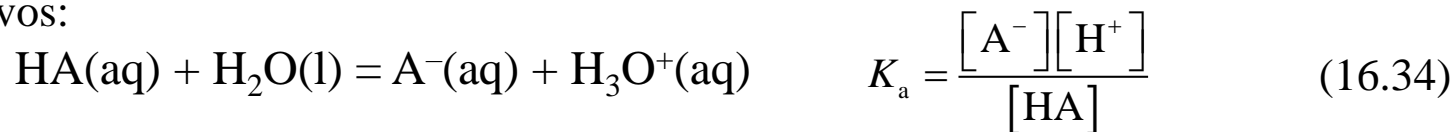
$$\Delta_r G_m^\oplus = \Delta_r G_m^o + 2.303 \times 7 \times \nu RT \quad (16.33)$$

16.7 Efeito tampão

A) Origem

Conforme mostra a Figura 28.3, a variação lenta do pH numa zona próxima do ponto em que $\text{pH} \sim \text{p}K_a$ (quando as concentrações do ácido conjugado e da base são quase iguais), está na base do **efeito tampão**, ou seja, a capacidade de uma solução se opor a mudanças de pH quando pequenas quantidades de ácidos ou bases fortes lhe são adicionadas. Um tampão ácido, que estabiliza o pH abaixo de 7, é tipicamente preparado a partir de um ácido fraco (como ácido acético, CH_3COOH) e um sal que fornece a respetiva base conjugada (como acetato de sódio, CH_3COONa). Um tampão básico, que estabiliza o pH acima de 7, é preparado a partir de uma base fraca (como a amónia, NH_3) e um sal que fornece o seu ácido conjugado (como o cloreto de amónio, NH_4Cl).

Numa solução contendo um ácido HA e a sua base conjugada A^- , há dois equilíbrios competitivos:



Assim:

- A adição de um ácido provoca a protonação de A^- , deslocando o equilíbrio (16.35) para a direita e gerando HA e OH^- . Este processo tem, por isso, tendência a aumentar o pH.
- Mas, o aumento de $[\text{HA}]$ também desloca o equilíbrio (16.34) para a direita gerando A^- e H_3O^+ . Este último neutraliza o OH^- cancelado assim a tendência para aumento de pH.

Consistente com esta conclusão a soma algébrica das reações (16.34) e (16.35) dá $2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) = \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq})$, que, tal como vimos anteriormente pode ser escrita na forma:

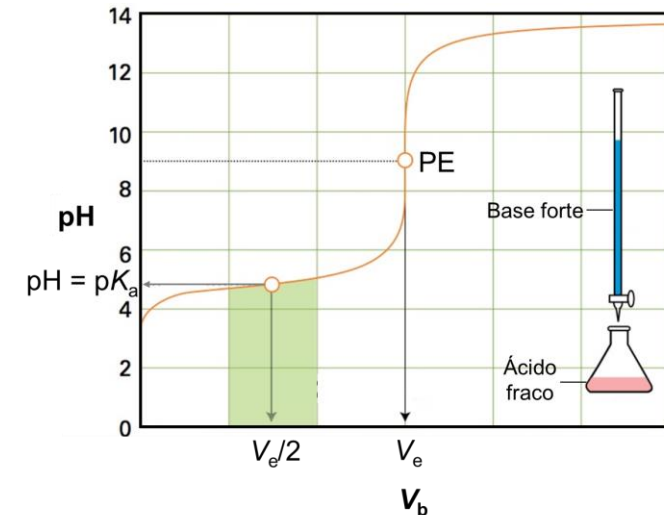
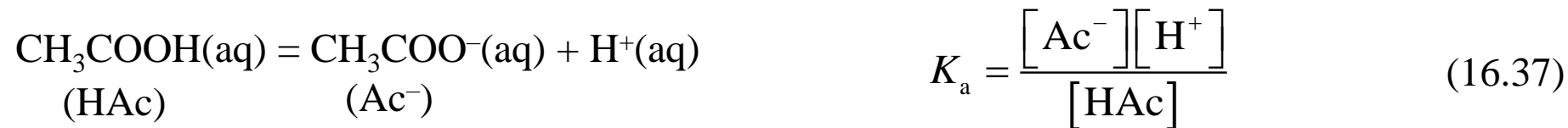


Figura 28.3. Variação do pH de uma solução de um ácido fraco à medida que lhe é adicionado um volume, V_b , de base forte. V_e corresponde ao volume do ponto de equivalência.

B) Equação de Henderson-Hasselbalch

A equação de Henderson-Hasselbalch é uma ferramenta muito útil no planeamento da preparação de tampões, pois permite estabelecer a relação entre pH do tampão, o pK_a da espécie ácida e a razão das concentrações de ácido fraco e de base conjugada em equilíbrio. A sua origem pode ser facilmente entendida tomando como exemplo o sistema ácido acético/acetato de sódio. Neste caso o equilíbrio entre o ácido e a base conjugada corresponde a:



Logaritmizando e rearranjando a equação (16.37) vem:

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

Donde:

$$\boxed{\text{pH} = pK_a + \log \frac{[\text{Ac}^-]}{[\text{HAc}]}} \quad (16.38)$$

A equação (16.38) é **a equação de Henderson-Hasselbach**. Como se pode ver, não é mais que uma forma diferente de escrever a equação (16.37). É no entanto muito útil no contexto dos tampões. De facto, um vez decidido o valor de pH a que o tampão deve corresponder, pode escolher-se um ácido com $pK_a \sim \text{pH}$ e preparar uma solução com concentrações de ácido e base conjugada parecidas (no caso do ácido acético $[\text{Ac}^-] \sim [\text{HAc}]$). Isso garante que o tampão corresponde a uma zona da curva da Figura 28.3 em que o pH não variará significativamente nem com adição de base nem com adição de ácido.

C) Efeito tampão e controlo do pH do sangue

O pH do sangue é altamente regulado variando na gama 7.37-7.43. O controlo do pH no corpo humano é um exemplo de **homeostase**, a capacidade que os organismos vivos possuem para contrariarem mudanças ambientais com respostas fisiológicas. O pH do sangue depende principalmente dos seguintes equilíbrios:

(i) Dissolução do CO₂ inspirado na respiração:



(ii) Dissociação do H₂CO₃ nos glóbulos vermelhos por ação da enzima anidrase carbónica:



No caso de (16.40) a equação de Henderson-Hasselbach indica que:

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} \quad (16.41)$$

donde:

$$\log \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = \text{pH} - \text{p}K_a \quad (16.42)$$

Atendendo a que neste caso, $\text{p}K_a = 6.37$ os limites de pH acima indicados (7.37-7.43) impõem que a razão $[\text{HCO}_3^-]/[\text{H}_2\text{CO}_3]$ varie entre os seguintes limites:

$$\log \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = 7.37 - 6.37 = 1.03 \Rightarrow \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = 10.7$$

$$\log \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = 7.43 - 6.37 = 1.06 \Rightarrow \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = 11.5$$

A expiração diminui a quantidade de CO₂ dissolvida no sangue. Isso conduz a um deslocamento dos equilíbrios (16.39) e (16.40) para a esquerda. Esse processo tem como consequência uma diminuição de [H⁺] provocando um aumento de pH. Acima de pH = 7.43 atinge-se o chamado estado de **alcalose**, provocado, normalmente por **hiperventilação**. Para contrariar a alcalose pode pôr-se o paciente a respirar para um saco de papel aumentando os níveis de CO₂ inspirado.

A concentração de H⁺ no sangue regula também a oxigenação do sangue. Este processo é regulado pelo **efeito de Bohr**, o processo que leva a hemoglobina a ligar-se fortemente ao O₂ quando desprotonada (forma básica) e a libertar O₂ quando protonada. Quando o CO₂ é expirado nos pulmões o pH do sangue sobe ligeiramente e a hemoglobina desprotona ligando-se ao O₂. É depois transportada a outras partes do corpo onde [H⁺] é mais elevada (pH mais baixo), e aí protona libertando O₂ e fazendo subir o pH.