



QUÍMICA

A Ciência Central

9ª Edição

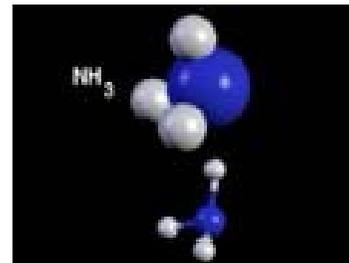
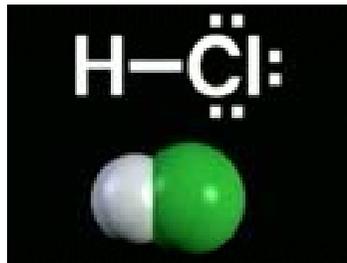
Capítulo 16

Equilíbrio ácido-base

David P. White

Ácidos e bases: uma breve revisão

- Ácidos: têm gosto azedo e fazem com que os corantes mudem de cor.
- Bases: têm gosto amargo e são escorregadias.
- Arrhenius: os ácidos aumentam a $[H^+]$ e as bases aumentam a $[OH^-]$ em solução.
- Arrhenius: ácido + base \rightarrow sal + água.
- Problema: a definição nos limita à solução aquosa.



Ácidos e bases de Brønsted-Lowry

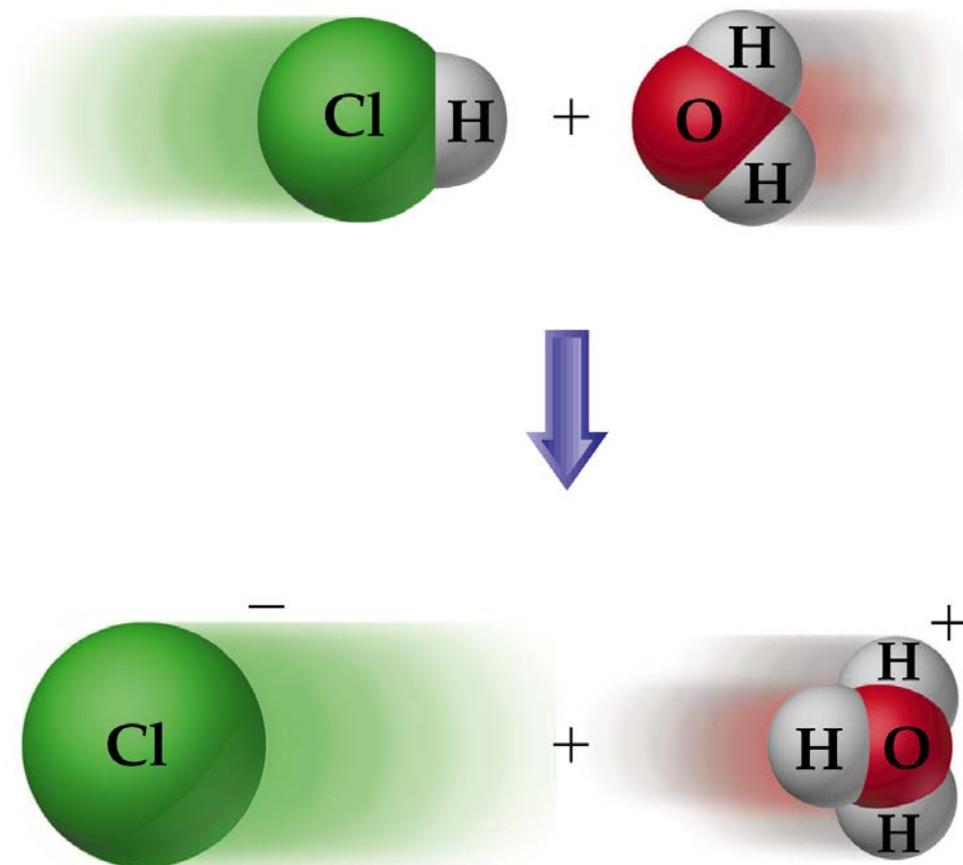
O íon H^+ em água

- O íon $H^+(aq)$ é simplesmente um próton sem elétrons. (O H tem um próton, um elétron e nenhum nêutron.)
- Em água, o $H^+(aq)$ forma aglomerados.
- O aglomerado mais simples é o $H_3O^+(aq)$. Aglomerados maiores são $H_5O_2^+$ e $H_9O_4^+$.
- Geralmente usamos $H^+(aq)$ e $H_3O^+(aq)$ de maneira intercambiável.

Reações de transferência de Próton

- Focaremos no $\text{H}^+(\text{aq})$.
- Brønsted-Lowry: o ácido doa H^+ e a base recebe H^+ .
- A base de Brønsted-Lowry não precisa conter OH^- .
- Considere $\text{HCl}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$:
 - o HCl doa um próton para a água. Conseqüentemente, o HCl é um ácido.
 - a H_2O recebe um próton do HCl. Conseqüentemente, a H_2O é uma base.
- A água pode se comportar tanto como ácido quanto como base.
- As substâncias **anfóteras** podem se comportar tanto como ácidos quanto como bases.

Ácidos e bases de Brønsted-Lowry



Ácidos e bases de Brønsted-Lowry

Pares ácido-base conjugados

- O que quer que tenha sobrado do ácido após o próton ter sido doado é chamado de sua **base conjugada**.
- Similarmente, o que quer que tenha sobrado da base após ela ter recebido o próton é chamado de um **ácido conjugado**.
- Considere



- Após o HA (ácido) perder seu próton ele é convertido em A⁻ (base). Conseqüentemente o HA e o A⁻ são pares ácido-base conjugados.
- Após a H₂O (base) receber um próton, ela é convertida em H₃O⁺ (ácido). Conseqüentemente, a H₂O e o H₃O⁺ são pares ácido-base conjugados.
- Os pares ácido-base conjugados diferem entre si apenas em um próton.

Ácidos e bases de Brønsted-Lowry

Forças relativas de ácidos e bases

- Quanto mais forte é o ácido, mais fraca é a base conjugada.
- O H^+ é o ácido mais forte que pode existir no equilíbrio em solução aquosa.
- O OH^- é a base mais forte que pode existir no equilíbrio em solução aquosa.

	ÁCIDO	BASE		
100% ionizado em H ₂ O	Forte	HCl	Cl ⁻	Desprezível
		H ₂ SO ₄	HSO ₄ ⁻	
		HNO ₃	NO ₃ ⁻	
	H ₃ O ⁺ (aq)	H ₂ O		
Força ácida aumenta ↑	Fraco	HSO ₄ ⁻	SO ₄ ²⁻	Fraco
		H ₃ PO ₄	H ₂ PO ₄ ⁻	
		HF	F ⁻	
		HC ₂ H ₃ O ₂	C ₂ H ₃ O ₂ ⁻	
		H ₂ CO ₃	HCO ₃ ⁻	
		H ₂ S	HS ⁻	
		H ₂ PO ₄ ⁻	HPO ₄ ²⁻	
		NH ₄ ⁺	NH ₃	
		HCO ₃ ⁻	CO ₃ ²⁻	
		HPO ₄ ²⁻	PO ₄ ³⁻	
	H ₂ O	OH ⁻		
Desprezível	OH ⁻	O ²⁻	Forte	
	H ₂	H ⁻		
	CH ₄	CH ₃ ⁻		

100%
protonado
em H₂O

Força básica aumenta
↓

Ácidos e bases de Brønsted-Lowry

Forças relativas de ácidos e bases

- Qualquer ácido ou base que é mais forte do que H^+ ou OH^- simplesmente reage estequiometricamente para produzir H^+ e OH^- .
- A base conjugada de um ácido forte (por exemplo, Cl^-) tem propriedades ácido-base desprezíveis.
- Da mesma forma, o ácido conjugado de uma base forte tem propriedades ácido-base desprezíveis.

Auto-ionização da água

O produto iônico da água

- Em água pura, estabelece-se o seguinte equilíbrio



- a 25 °C

$$K_{eq} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]^2}$$

$$K_{eq} \times [\text{H}_2\text{O}]^2 = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$$

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 1.0 \times 10^{-14}$$

- O descrito acima é chamado de auto-ionização da água.

A escala de pH

- Na maioria das soluções a $[H^+(aq)]$ é bem pequena.
- Definimos

$$pH = -\log[H_3O^+] = -\log[H^+] \quad pOH = -\log[OH^-]$$

- Em água neutra a 25 °C, $pH = pOH = 7,00$.
- Em soluções ácidas, a $[H^+] > 1,0 \times 10^{-7}$, então o $pH < 7,00$.
- Em soluções básicas, a $[H^+] < 1,0 \times 10^{-7}$, então o $pH > 7,00$.
- Quanto mais alto o pH, mais baixo é o pOH e mais básica a solução.

A escala de pH

- A maioria dos valores de pH e de pOH está entre 0 e 14.
- Não há limites teóricos nos valores de pH ou de pOH. (por exemplo, o pH de HCl 2,0 mol/L é -0,301.)

	[H ⁺] (mol/L)	pH	pOH	[OH ⁻] (mol/L)
	1 (1×10 ⁻⁰)	0,0	14,0	1×10 ⁻¹⁴
	1×10 ⁻¹	1,0	13,0	1×10 ⁻¹³
Suco gástrico	1×10 ⁻²	2,0	12,0	1×10 ⁻¹²
Suco de limão	1×10 ⁻³	3,0	11,0	1×10 ⁻¹¹
Refrigerante do tipo cola, vinagre	1×10 ⁻⁴	4,0	10,0	1×10 ⁻¹⁰
Vinho	1×10 ⁻⁵	5,0	9,0	1×10 ⁻⁹
Tomates	1×10 ⁻⁶	6,0	8,0	1×10 ⁻⁸
Banana	1×10 ⁻⁷	7,0	7,0	1×10 ⁻⁷
Café	1×10 ⁻⁸	8,0	6,0	1×10 ⁻⁶
Chuva	1×10 ⁻⁹	9,0	5,0	1×10 ⁻⁵
Saliva	1×10 ⁻¹⁰	10,0	4,0	1×10 ⁻⁴
Leite	1×10 ⁻¹¹	11,0	3,0	1×10 ⁻³
Sangue humano, lágrimas	1×10 ⁻¹²	12,0	2,0	1×10 ⁻²
Clara de ovos, água do mar	1×10 ⁻¹³	13,0	1,0	1×10 ⁻¹
Bicarbonato de sódio	1×10 ⁻¹⁴	14,0	0,0	1 (1×10 ⁻⁰)
Borax				
Leite de magnésia				
Água de cal				
Amônia doméstica				
Alvejante doméstico				
NaOH, 0,1 mol/L				

A escala de pH

Outras escalas 'p'

- Em geral, para um número X ,

$$pX = -\log X$$

- Por exemplo, $pK_w = -\log K_w$.

$$K_w = [H^+][OH^-] = 1.0 \times 10^{-14}$$

$$pK_w = -\log([H^+][OH^-]) = 14$$

$$\therefore -\log[H^+] - \log[OH^-] = 14$$

$$pH + pOH = 14$$

A escala de pH

Medindo o pH

- O método mais preciso de medir o pH é usar um medidor de pH.
- Entretanto, alguns corantes mudam de cor quando o pH varia. Esses são indicadores.
- Os indicadores são menos precisos que os medidores de pH.
- Muitos indicadores não têm uma mudança acentuada como uma função do pH.
- A maioria dos indicadores tende a ser vermelho em soluções mais ácidas.



A escala de pH

	Faixa de pH para a variação de cor							
	0	2	4	6	8	10	12	14
Violeta de metila	Amarelo		Violeta					
Azul de timol	Vermelho		Amarelo	Amarelo		Azul		
Alaranjado de metila		Vermelho		Amarelo				
Vermelho de metila			Vermelho		Amarelo			
Azul de bromotimol			Amarelo		Azul			
Fenolftaleína					Incolor		Rosa	
Amarelo de alizarina R						Amarelo		Vermelho

Ácidos e bases fortes

Ácidos fortes

- Os ácidos comuns mais fortes são HCl, HBr, HI, HNO₃, HClO₃, HClO₄, e H₂SO₄.
- Ácidos fortes são eletrólitos fortes.
- Todos os ácidos fortes ionizam completamente em solução:



- Uma vez que H⁺ e H₃O⁺ são usados de maneira intercambiável, escrevemos:



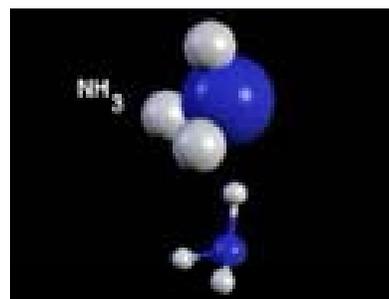
Ácidos e bases fortes

Ácidos fortes

- Em soluções, o ácido forte é geralmente a única fonte de H^+ . (Se a concentração em quantidade de matéria do ácido é menor do que 10^{-6} mol/L, a auto-ionização da água precisa ser considerada.)
- Assim, o pH da solução é a concentração em quantidade de matéria inicial do ácido.

Bases fortes

- A maioria dos hidróxidos iônicos são bases fortes (por exemplo, NaOH, KOH, e $Ca(OH)_2$).



Ácidos e bases fortes

Bases fortes

- As bases fortes são eletrólitos fortes e dissociam-se completamente em solução.
- O pOH (e, conseqüentemente, o pH) de uma base forte é dado pela concentração em quantidade de matéria inicial da base. *Tenha cuidado com a estequiometria.*
- Para um hidróxido ser uma base, ele deve ser solúvel.
- As bases não têm que conter o íon OH⁻:



Ácidos fracos

- Os ácidos fracos são apenas parcialmente ionizados em solução.
- Existe uma mistura de íons e ácido não-ionizado em solução.
- Conseqüentemente, os ácidos fracos estão em equilíbrio:



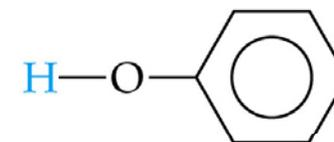
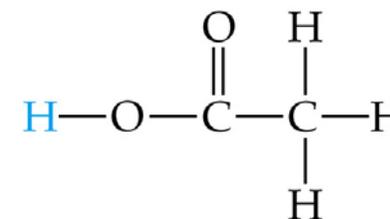
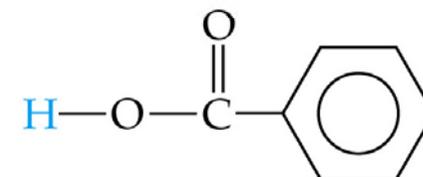
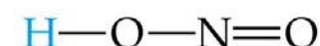
$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$



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

Ácidos fracos

- K_a é a constante de dissociação de ácido.
- Observe que a $[H_2O]$ é omitida na expressão de K_a . (a H_2O é um líquido puro.)
- Quanto maior o K_a , mais forte é o ácido (neste caso, mais íons estão presentes no equilíbrio em relação às moléculas não-ionizadas).
- Se $K_a \gg 1$, o ácido está completamente ionizado e o ácido é um ácido forte.



Ácidos fracos

Cálculo de K_a a partir do pH

- Os ácidos fracos são simplesmente cálculos de equilíbrio.
- O pH fornece a concentração no equilíbrio de H^+ .
- Usando K_a , a concentração de H^+ (e, conseqüentemente, o pH) pode ser calculada.
 - Escreva a equação química balanceada mostrando claramente o equilíbrio.
 - Escreva a expressão de equilíbrio. Encontre o valor para K_a .
 - Anote as concentrações iniciais e no equilíbrio para tudo exceto para a água pura. Geralmente supomos que a variação na concentração de H^+ é x .

Ácidos fracos

Cálculo de K_a a partir do pH

- Substitua na expressão da constante de equilíbrio e resolva. Lembre-se de converter x em pH se necessário.

Usando K_a para calcular o pH

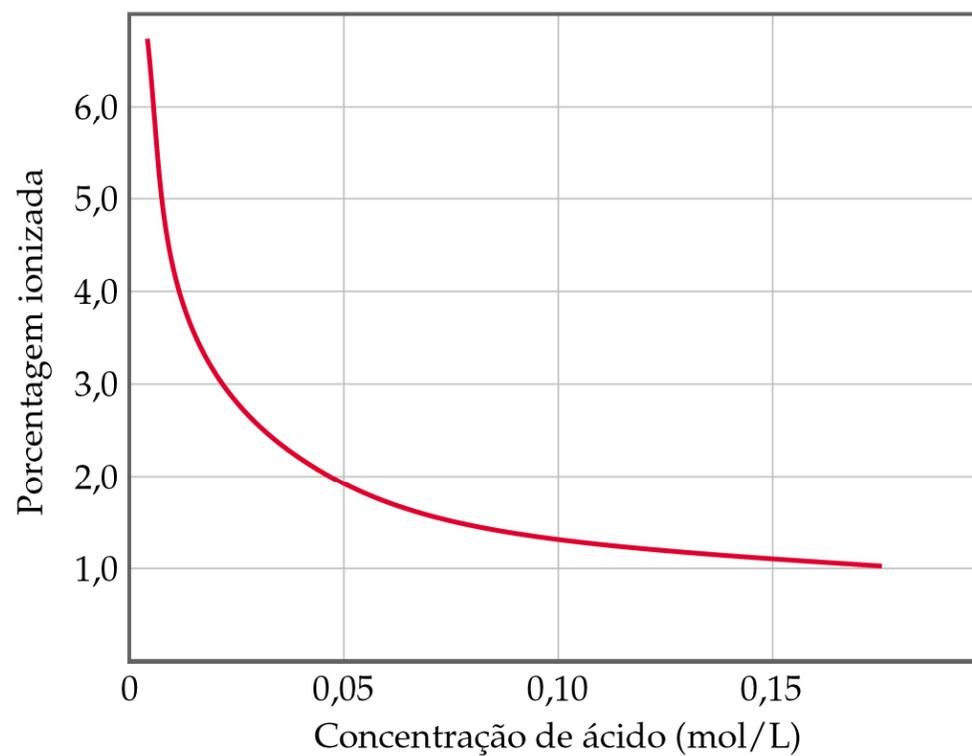
- A ionização percentual é outro método para estimar a força do ácido.

Ácidos fracos

Usando K_a para calcular o pH

- A ionização percentual relaciona a concentração de H^+ no equilíbrio, $[H^+]_{eq}$, com a concentração inicial de HA, $[HA]_0$.
- Quanto maior a ionização percentual, mais forte é o ácido.
- A ionização percentual de um ácido fraco diminui à medida que a concentração em quantidade de matéria da solução aumenta.
- Para o ácido acético, uma solução 0,05 mol/L está 2,0 % ionizada, enquanto uma solução 0,15 mol/L está 1,0 % ionizada.

Ácidos fracos



Ácidos polipróticos

- Os ácidos polipróticos têm mais de um próton ionizável.
- Os prótons são removidos em etapas, não todos de uma só vez :



- É sempre mais fácil remover o primeiro próton em um ácido poliprótico do que o segundo.
- Conseqüentemente, $K_{a1} > K_{a2} > K_{a3}$ etc.

Ácidos fracos

Ácidos polipróticos

TABELA 16.3 Constantes de dissociação ácida de alguns ácidos polipróticos

Nome	Fórmula	K_{a1}	K_{a2}	K_{a3}
Ascórbico	$H_2C_6H_6O_6$	$8,0 \times 10^{-5}$	$1,6 \times 10^{-12}$	
Carbônico	H_2CO_3	$4,3 \times 10^{-7}$	$5,6 \times 10^{-11}$	
Cítrico	$H_3C_6H_5O_7$	$7,4 \times 10^{-4}$	$1,7 \times 10^{-5}$	$4,0 \times 10^{-8}$
Oxálico	$H_2C_2O_4$	$5,9 \times 10^{-2}$	$6,4 \times 10^{-5}$	
Fosfórico	H_3PO_4	$7,5 \times 10^{-3}$	$6,2 \times 10^{-8}$	$4,2 \times 10^{-13}$
Sulfuroso	H_2SO_3	$1,7 \times 10^{-2}$	$6,4 \times 10^{-8}$	
Sulfúrico	H_2SO_4	Grande	$1,2 \times 10^{-2}$	
Tartárico	$H_2C_4H_4O_6$	$1,0 \times 10^{-3}$	$4,6 \times 10^{-5}$	

Bases fracas

- As bases fracas removem prótons das substâncias.
- Existe um equilíbrio entre a base e os íons resultantes:
- Exemplo:



- A constante de dissociação da base, K_b , é definida como

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]}$$

Tipos de bases fracas

- As bases geralmente têm pares solitários ou cargas negativas para atacar os prótons.
- As bases fracas mais neutras contêm nitrogênio.
- As aminas estão relacionadas com a amônia e têm uma ou mais ligações N-H substituídas por ligações N-C (por exemplo, CH_3NH_2 é a metilamina).
- Os ânions de ácidos fracos também são bases fracas. Exemplo: OCl^- é a base conjugada do HOCl (ácido fraco):



Relação entre K_a e K_b

- Precisamos quantificar a relação entre a força do ácido e a base conjugada.
- Quando duas reações são adicionadas para produzirem uma terceira, a constante de equilíbrio para a terceira reação é o produto das constantes de equilíbrio para as duas primeiras:

Reação 1 + Reação 2 – Reação 3

tem-se então:

$$K_3 = K_1 \times K_2$$

Relação entre K_a e K_b

- Para um par ácido-base conjugado

$$K_w = K_a \times K_b$$

- Conseqüentemente, quanto maior o K_a , menor o K_b . Isto é, quanto mais forte o ácido, mais fraca a base conjugada.
- Tomando o negativo dos logaritimos:

$$pK_w = pK_a + pK_b$$

Relação entre K_a e K_b

TABELA 16.5 Alguns pares ácido–base conjugados

Ácido	K_a	Base	K_b
HNO ₃	(Ácido forte)	NO ₃ ⁻	(Basicidade desprezível)
HF	$6,8 \times 10^{-4}$	F ⁻	$1,5 \times 10^{-11}$
HC ₂ H ₃ O ₂	$1,8 \times 10^{-5}$	C ₂ H ₃ O ₂ ⁻	$5,6 \times 10^{-10}$
H ₂ CO ₃	$4,3 \times 10^{-7}$	HCO ₃ ⁻	$2,3 \times 10^{-8}$
NH ₄ ⁺	$5,6 \times 10^{-10}$	NH ₃	$1,8 \times 10^{-5}$
HCO ₃ ⁻	$5,6 \times 10^{-11}$	CO ₃ ²⁻	$1,8 \times 10^{-4}$
OH ⁻	(Acidez desprezível)	O ²⁻	(Base forte)

Propriedades ácido-base de soluções de sais

- Quase todos os sais são eletrólitos fortes.
- Conseqüentemente, os sais existem inteiramente como íons em solução.
- As propriedades ácido-base de sais são uma conseqüência da reação de seus *íons* em solução.
- A reação na qual os íons produzem H^+ ou OH^- em água é chamada hidrólise.
- Os ânios de ácidos fracos são básicos.
- Os ânions de ácidos fortes são neutros.

Propriedades ácido-base de soluções de sais

Uma habilidade do ânion para reagir com água

- Os ânions, X^- , podem ser considerados bases conjugadas de ácidos, HX .
- Uma vez que o X^- vem de um ácido forte, ele é neutro.
- Se X^- vem de um ácido fraco, então



- O pH da solução pode ser calculado usando o equilíbrio!

Propriedades ácido-base de soluções de sais

Uma habilidade do cátion para reagir com água

- Os cátions poliatômicos com prótons ionizáveis podem ser considerados ácidos conjugados de bases fracas.



- Alguns íons metálicos reagem em solução para reduzir o pH.

Efeito combinado de cátion e ânion em solução

- Um ânion de um ácido forte não tem propriedades ácido-base.
- Um ânion que é a base conjugada de um ácido fraco provocará um aumento no pH.

Propriedades ácido-base de soluções de sal

Efeito combinado de cátion e ânion em solução

- Um cátion que é o ácido conjugado de uma base fraca provocará uma diminuição no pH da solução.
- Íons metálicos provocarão uma diminuição no pH, **com exceção dos metais alcalinos e dos metais alcalinos terrosos.**
- Quando uma solução contém cátions e ânions de ácidos e bases fracas, use K_a e K_b para determinar o pH final da solução.

Comportamento ácido-base e estrutura química

Fatores que afetam a força ácida

Considere H-X. Para que esta substância seja um ácido, precisamos que:

- a ligação H-X seja polar com $H\delta^+$ e $X\delta^-$ (se X é um metal, então a polaridade de ligação é $H\delta^-$, $X\delta^+$ e a substância é uma base),
- a ligação H-X seja fraca o suficiente para ser quebrada,
- a base conjugada, X^- , seja estável.

Comportamento ácido-base e estrutura química

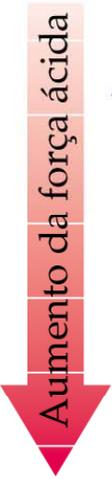
Ácidos binários

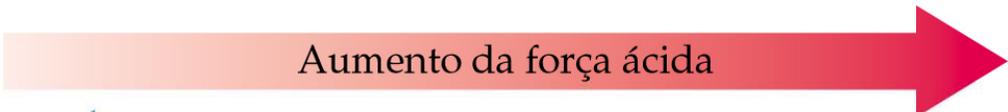
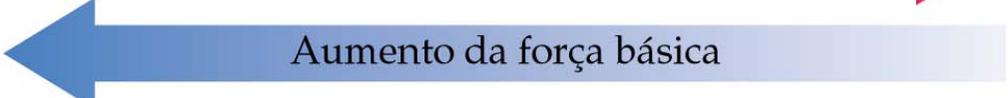
- A força do ácido aumenta ao longo de um período e descendo em um grupo.
- De modo inverso, a força da base diminui ao longo de um período e descendo em um grupo.
- O HF é um ácido fraco porque a energia de ligação é alta.
- A diferença de eletronegatividade entre o C e o H é tão pequena que a ligação C-H é apolar e o CH₄ não é nem ácido nem base.

Comportamento ácido-base e estrutura química

Ácidos binários

	GRUPO			
	4A	5A	6A	7A
Período 2	CH_4 Propriedades nem ácidas nem básicas	NH_3 Base fraca	H_2O ---	HF Ácido fraco
Período 3	SiH_4 Propriedades nem ácidas nem básicas	PH_3 Base fraca	H_2S Ácido fraco	HCl Ácido forte



Comportamento ácido-base e estrutura química

Oxiácidos

- Oxiácidos contêm ligações O-H.
- Todos os oxiácidos têm a estrutura geral Y-O-H.
- A força do ácido depende de Y e dos átomos ligados a Y.
 - Se Y for um metal (baixa eletronegatividade), as substâncias são bases.
 - Se Y tem eletronegatividade intermediária (por exemplo, I, EN = 2,5), os elétrons estão entre o Y e o O e a substância é um oxiácido fraco.

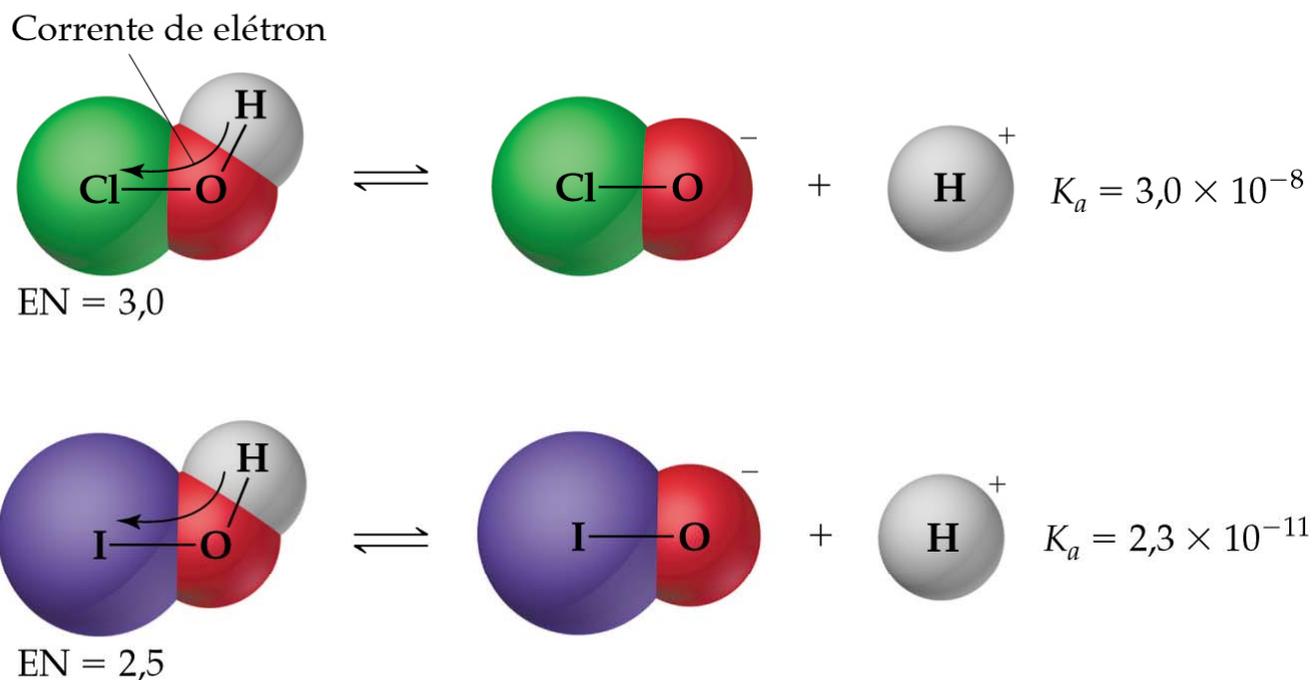
Comportamento ácido-base e estrutura química

Oxiácidos

- Se Y tem eletronegatividade grande (por exemplo, Cl, EN = 3,0), os elétrons estão localizados mais próximos de Y do que de O e a ligação O-H é polarizada para perder H⁺.
- O número de átomos de O ligados a Y aumenta a polaridade da ligação O-H e a força do ácido aumenta (por exemplo, HOCl é um ácido mais fraco do que HClO₂, que é mais fraco do que HClO₃, que é mais fraco do que HClO₄, que é um ácido forte).

Comportamento ácido-base e estrutura química

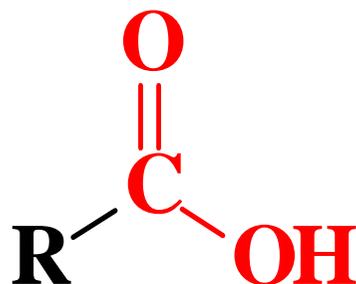
Oxiácidos



Comportamento ácido-base e estrutura química

Ácidos carboxílicos

- Todos os ácidos carboxílicos contêm o grupo COOH.
- Todos os ácidos carboxílicos são ácidos fracos.
- Quando o ácido carboxílico perde um próton, ele produz o ânion carboxilato, COO⁻.

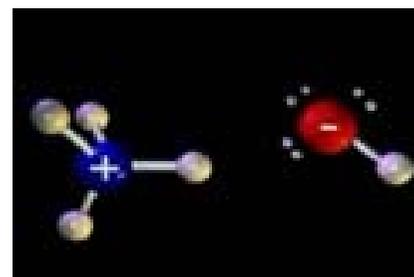


Ácidos e bases de Lewis

- O ácido de Brønsted-Lowry é um doador de prótons.
- Focando nos elétrons: um ácido de Brønsted-Lowry pode ser considerado um receptor de par de elétrons.
- Ácido de Lewis: receptor de par de elétrons.
- Base de Lewis: doador de par de elétrons.
- Observe: os ácidos e as bases de Lewis não precisam conter prótons.
- Conseqüentemente, a definição de Lewis é a definição mais geral de ácidos e bases.

Ácidos e bases de Lewis

- Os ácidos de Lewis geralmente têm um octeto incompleto (por exemplo, BF_3).
- Os íons de metal de transição geralmente são ácidos de Lewis.
- Os ácidos de Lewis devem ter um orbital vazio (para o qual os pares de elétrons possam ser doados).
- Os compostos com ligações π podem agir como ácido de Lewis:



Ácidos e bases de Lewis

Hidrólise de íons metálicos

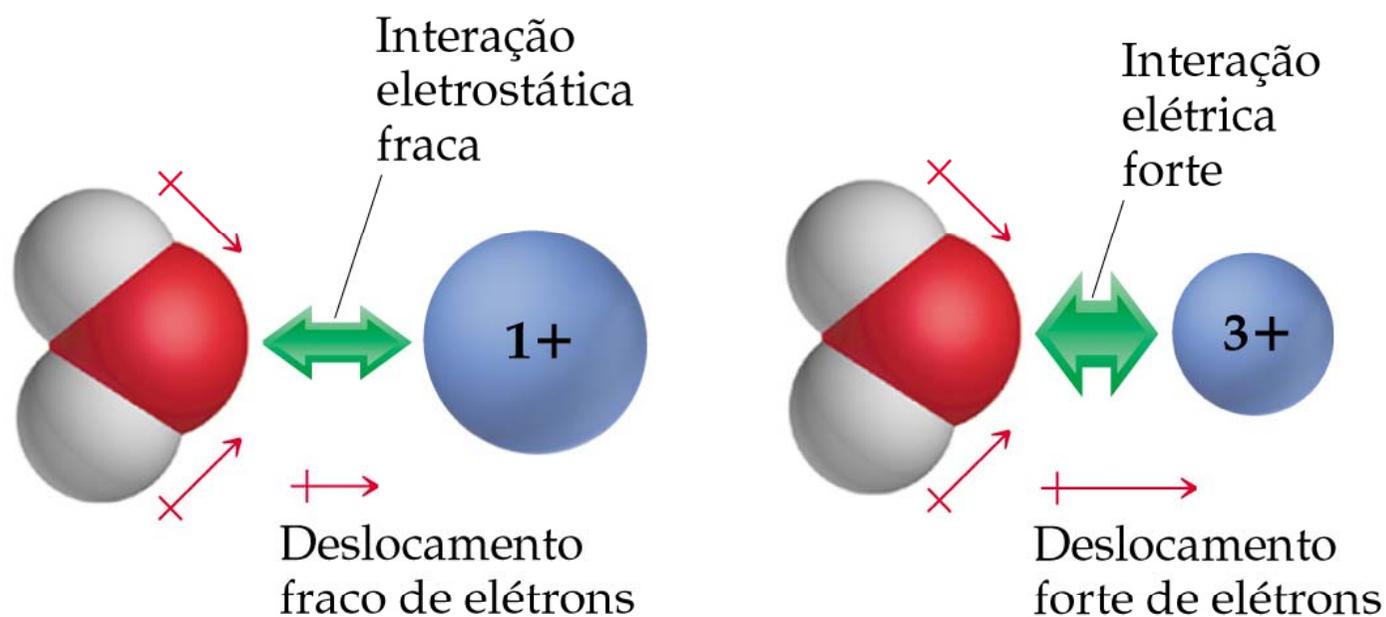
- Os íons metálicos são carregados positivamente e atraem moléculas de água (através dos pares livres no O).
- Quanto maior a carga, menor é o íon metálico e mais forte é a interação M-OH₂.
- Os íons metálicos hidratados agem como ácidos:



- O pH aumenta à medida que o tamanho do íon aumenta (por exemplo, Ca²⁺ *versus* Zn²⁺) e à medida que a carga aumenta (Na⁺ *versus* Ca²⁺ e Zn²⁺ *versus* Al³⁺).

Ácidos e bases de Lewis

Hidrólise de íons metálicos



Fim do Capítulo 16

Equilíbrio ácido-base