

Equilíbrio Ácido–Base

- Ácidos têm gosto azedo e bases têm gosto amargo.
- Definição de 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.

© 2005 by Pearson Education

Definição de Brønsted-Lowry

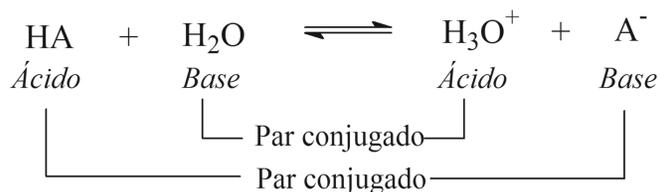
- O íon $H^+(aq)$ é simplesmente um próton sem elétrons. Em água, o $H^+(aq)$ forma aglomerados.
- O aglomerado mais simples é o $H_3O^+(aq)$. Geralmente usamos $H^+(aq)$ e $H_3O^+(aq)$ indistintamente.

Ácido: substância que doa prótons (íons H^+) numa reação.

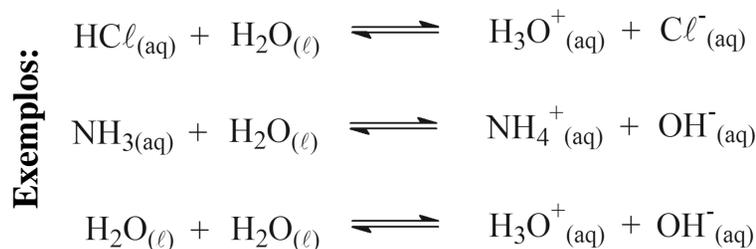
Base: substância que aceita prótons (íons H^+) numa reação.

© 2005 by Pearson Education

Reação Geral:



Cada reação ácido-base implica numa transferência de íons H^+ entre dois pares ácido-base conjugados.



© 2005 by Pearson Education

Pares ácido-base conjugados

- Após o próton ter sido doado pelo ácido, o que quer que tenha sobrado é chamado de sua base conjugada. Similarmente, após a base ter recebido o próton, o que quer que tenha sobrado é seu ácido conjugado.
- Considere



- HA e A^- são pares ácido-base conjugados.
- H_2O e H_3O^+ são pares ácido-base conjugados.

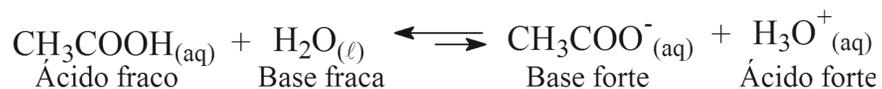
- Os pares ácido-base conjugados diferem entre si apenas em um próton.

© 2005 by Pearson Education

Forças relativas de ácidos e bases

Em solução aquosa, alguns ácidos são mais fortes (doam íons H^+ com mais facilidade) que outros.

Da mesma forma, algumas bases são mais fortes (aceitam íons H^+ com mais facilidade) que outras.



© 2005 by Pearson Education

- Quanto mais forte for um ácido ou uma base, mais fracos serão a base e o ácido conjugados respectivos.
- Um equilíbrio ácido-base sempre ocorre na direção do ácido e base conjugados mais fracos.
- 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.

© 2005 by Pearson Education

	ÁCIDO	BASE			
100% ionizado em H_2O	Forte	HCl H_2SO_4 HNO_3	Desprezível Cl^- HSO_4^- NO_3^-		
		$H_3O^+_{(aq)}$	H_2O		
	Força ácida aumenta ↑	Fraco	HSO_4^- H_3PO_4 HF $HC_2H_3O_2$ H_2CO_3 H_2S $H_2PO_4^-$ NH_4^+ HCO_3^- HPO_4^{2-}	Fraco SO_4^{2-} $H_2PO_4^-$ F^- $C_2H_3O_2^-$ HCO_3^- HS^- HPO_4^{2-} NH_3 CO_3^{2-} PO_4^{3-}	
		H_2O	OH^-		
Desprezível			OH^- H_2 CH_4	Forte O^{2-} H^- CH_3^-	
					100% protonado em H_2O

Força básica aumenta ↓

© 2005 by Pearson Education

- 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.

© 2005 by Pearson Education

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.

© 2005 by Pearson Education

A escala de pH

- Definimos

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log[\text{H}^+] \quad \text{pOH} = -\log[\text{OH}^-]$$

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

© 2005 by Pearson Education

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

© 2005 by Pearson Education

Outras escalas 'p'

- Em geral, para um número X,

$$pX = -\log X$$

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

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

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

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

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

© 2005 by Pearson Education

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 e são usados como indicadores.
- Os indicadores são menos precisos que os medidores de pH e muitos não apresentam uma mudança acentuada em função do pH.
- A maioria dos indicadores tende a ser vermelho em soluções mais ácidas.

© 2005 by Pearson Education

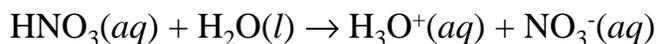
	Faixa de pH para a variação de cor							
	0	2	4	6	8	10	12	14
Violeta de metila	Amarelo	[gradiente]		Violeta				
Azul de timol	Vermelho	[gradiente]		Amarelo	Amarelo	[gradiente]	Azul	
Alaranjado de metila		Vermelho	[gradiente]		Amarelo			
Vermelho de metila		Vermelho	[gradiente]		Amarelo			
Azul de bromotimol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

© 2005 by Pearson Education

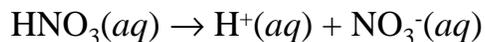
Ácidos e bases fortes

Ácidos fortes

- Os ácidos comuns mais fortes são HCl , HBr , HI , HNO_3 , HClO_3 , HClO_4 , e H_2SO_4 .
- Ácidos fortes são eletrólitos fortes e se ionizam completamente em solução:



- Uma vez que H^+ e H_3O^+ são usados de maneira intercambiável, escrevemos:



© 2005 by Pearson Education

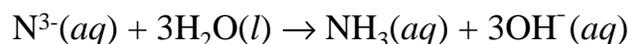
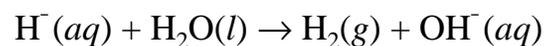
- Em soluções, o ácido forte é geralmente a única fonte de H^+ . (Se a concentração em quantidade de matéria do ácido é menor do que 10^{-6} mol/L, a auto-ionização da água precisa ser considerada.)
- Assim, o pH da solução é a concentração em quantidade de matéria inicial do ácido.

Bases fortes

- A maioria dos hidróxidos iônicos são bases fortes (por exemplo, NaOH , KOH , e $\text{Ca}(\text{OH})_2$).
- As bases fortes são eletrólitos fortes e dissociam-se completamente em solução.

© 2005 by Pearson Education

- 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⁻:



© 2005 by Pearson Education

Dissociação de Ácidos e Bases Fracos

- A água pode se comportar tanto como ácido quanto como base. Substâncias que apresentam esse tipo de comportamento são denominadas anfóteras.
- Ácidos e bases fracos em solução aquosa não se dissociam completamente.
- A força relativa de um ácido ou base pode ser expressa quantitativamente pela constante de equilíbrio da dissociação (K_a para ácidos e K_b para bases).
- Quanto mais fraco o ácido ou a base, menor o valor de K_a ou K_b , respectivamente.

© 2005 by Pearson Education

Constante de dissociação para ácidos fracos



Constantes de Dissociação de alguns Ácidos Fracos (25 °C)

Ácido	Reação de dissociação	K_a	p K_a
Cianídrico	$HCN \rightleftharpoons H^+ + CN^-$	$4,9 \times 10^{-10}$	9,31
Acético	$HC_2H_3O_2 \rightleftharpoons H^+ + C_2H_3O_2^-$	$1,8 \times 10^{-5}$	4,75
Fluorídrico	$HF \rightleftharpoons H^+ + F^-$	$3,5 \times 10^{-4}$	3,45
Cloroso	$HClO_2 \rightleftharpoons H^+ + ClO_2^-$	$1,1 \times 10^{-2}$	1,96
Hipocloroso	$HClO \rightleftharpoons H^+ + ClO^-$	$3,2 \times 10^{-2}$	1,50

© 2005 by Pearson Education

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.

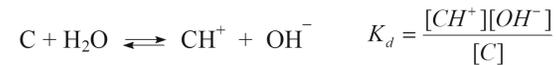
© 2005 by Pearson Education

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	$H_3C_6H_5O_7$	$7,4 \times 10^{-4}$	$1,7 \times 10^{-5}$	$4,0 \times 10^{-7}$
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	$H_2C_4H_4O_6$	$1,0 \times 10^{-3}$	$4,6 \times 10^{-5}$	

© 2005 by Pearson Education

Constante de dissociação para bases fracas



Constante de Dissociação de Bases Fracas (25°C)

Base	Reação de dissociação	K_b	pK_b
Fosfina	$PH_3 + H_2O \rightleftharpoons PH_4^+ + OH^-$	1×10^{-14}	14
Hidroxilamina	$NH_2OH + H_2O \rightleftharpoons NH_3OH^+ + OH^-$	$9,1 \times 10^{-9}$	8,04
Amônia	$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$	$1,8 \times 10^{-5}$	4,75
Metilamina	$CH_3NH_2 + H_2O \rightleftharpoons CH_3NH_3^+ + OH^-$	$4,4 \times 10^{-4}$	3,36

© 2005 by Pearson Education

Cálculos de K_a a partir do pH

- O pH fornece a concentração no equilíbrio de H^+ .
- A partir de K_a , a $[H^+]$ (e, conseqüentemente, o pH) pode ser calculada.
 - Escreva a equação química balanceada mostrando claramente o equilíbrio.
 - Escreva a expressão de equilíbrio e determine 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 .
 - Substitua na expressão da constante de equilíbrio e resolva. Lembre-se de converter x em pH se necessário.

© 2005 by Pearson Education

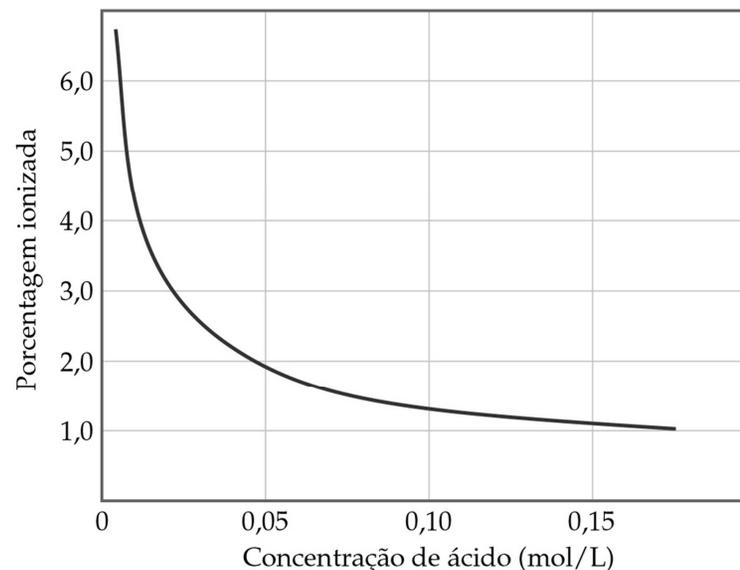
Usando K_a para calcular o pH

- A ionização percentual é outro método para estimar a força do ácido.
- 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.
- A ionização percentual relaciona a concentração de H^+ no equilíbrio, $[H^+]_{eq}$, com a concentração inicial de HA, $[HA]_0$.

© 2005 by Pearson Education

- 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.

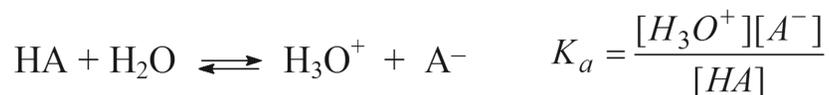
© 2005 by Pearson Education



© 2005 by Pearson Education

Relação entre K_a e K_b

- Para um ácido de fórmula geral HA temos que:



- Para sua base conjugada, temos que:



© 2005 by Pearson Education

- Multiplicando $K_a \times K_b$:

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

- Simplificando, temos que: $K_a \times K_b = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$
- Portanto, para um par ácido-base conjugado:

$$K_w = K_a \times K_b \quad \Rightarrow \quad \text{p}K_w = \text{p}K_a + \text{p}K_b$$

- Conseqüentemente, quanto maior o K_a , menor o K_b . Isto é, quanto mais forte o ácido, mais fraca a base conjugada.

© 2005 by Pearson Education

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)

© 2005 by Pearson Education

EXERCÍCIOS

- 1) Escreva as fórmulas para os ácidos conjugados de: CH₃NH₂, NH₂NH₂, HCO₃⁻, H₂O, OH⁻ e C₆H₅NH₂.
- 2) Escreva as fórmulas para as bases conjugadas de: HCO₃⁻, C₆H₅OH, CH₃COOH, H₂S, HPO₄²⁻ e HClO₄.
- 3) Mostrar com equações de equilíbrio o caráter anfiprótico dos íons HPO₄²⁻ e HC₂O₄⁻.
- 4) O valor de K_w para a água à temperatura fisiológica (37°C) é $2,5 \times 10^{-14}$. (a) Qual a concentração em quantidade de matéria dos íons H₃O⁺ e o pH da água neutra a 37°C? (b) Qual a concentração dos íons OH⁻ na água neutra a essa temperatura?

© 2005 by Pearson Education

- 5) Forneça os valores de K_a para cada um dos seguintes ácidos e em seguida coloque-os em ordem crescente de acidez: (a) H₃PO₄, $pK_{a1}=2,12$; (b) H₃PO₃, $pK_{a1}=2,00$; (c) H₂SeO₃, $pK_{a1}=2,46$; (d) H₂SeO₄, $pK_{a1}=1,92$.
- 6) Considerando as bases conjugadas dos ácidos do problema anterior: (a) indique os nomes e as fórmulas da mais forte e da mais fraca; (b) Determinar os valores de K_b para essas duas bases; (c) Qual base, dissolvida em água a uma determinada concentração, produzirá a solução com o pH mais alto?
- 7) Colocar os seguintes ácidos em ordem crescente de força: HNO₂, HClO₂, NH₃OH⁺, (CH₃)₂NH₂⁺. (Consultar uma tabela de K_a e K_b).

© 2005 by Pearson Education