

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

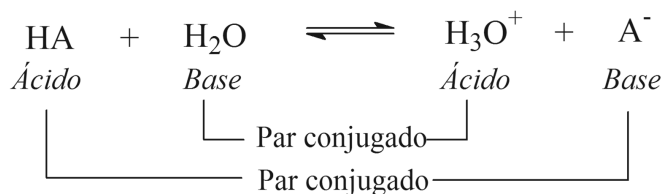
- O íon $H^+(aq)$ é simplesmente um próton sem elétrons. Em água, o $H^+(aq)$ forma aglomerados.
- O aglomerado mais simples é o $H_3O^+(aq)$. Geralmente usamos $H^+(aq)$ e $H_3O^+(aq)$ indistintamente.

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

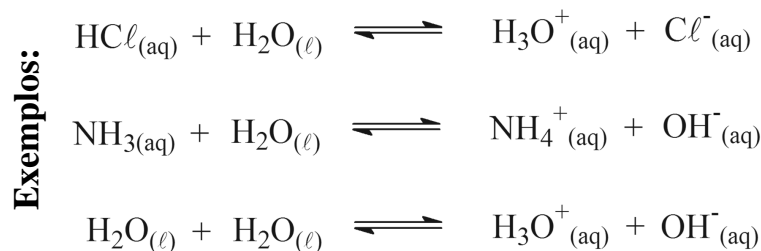
Base: substância que aceita prótons (íons H^+) numa reação.

© 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.

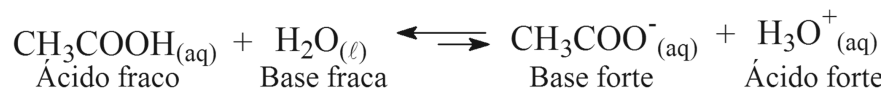
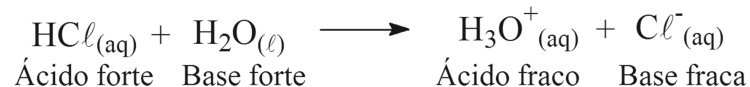
- Os pares ácido-base conjugados diferem entre si apenas em um próton.

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

© 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^{-4}	4,0	10,0	1×10^{-10}
	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

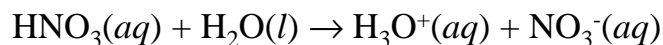
	Faixa de pH para a variação de cor							
	0	2	4	6	8	10	12	14
Violeta de metila	Amarelo	Violeta						
Azul de timol	Vermelho	Amarelo		Amarelo	Azul			
Alaranjado de metila		Vermelho	Amarelo					
Vermelho de metila		Vermelho	Amarelo					
Azul de bromotimol			Amarelo	Azul				
Fenolftaleína				Incolor	Rosa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

© 2005 by Pearson Education

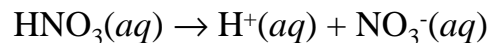
Ácidos e bases fortes

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

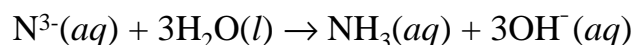
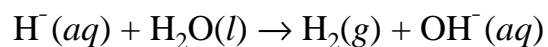
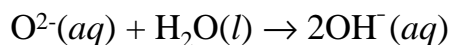
- Em soluções, o ácido forte é geralmente a única fonte de H^+ . (Se a concentração em quantidade de matéria do ácido é menor do que 10^{-6} mol/L, a auto-ionização da água precisa ser considerada.)
- Assim, o pH da solução é a concentração em quantidade de matéria inicial do ácido.

Bases fortes

- A maioria dos hidróxidos iônicos são bases fortes (por exemplo, NaOH , KOH , e Ca(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⁻:



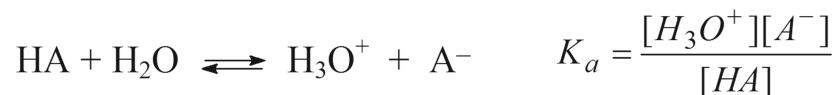
© 2005 by Pearson Education

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.

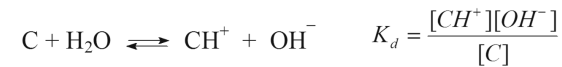
© 2005 by Pearson Education

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

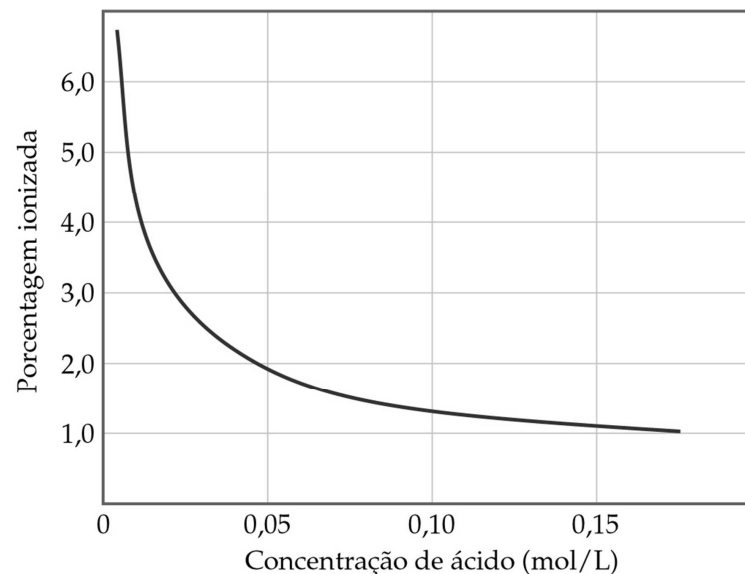
Usando K_a para calcular o pH

- 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.

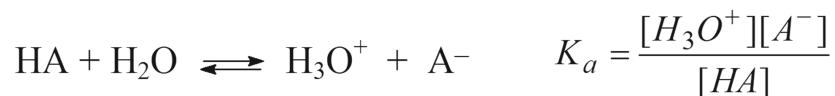
© 2005 by Pearson Education



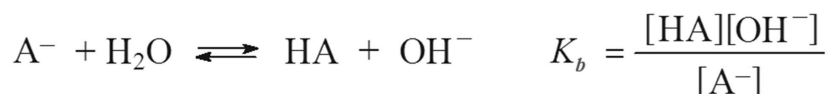
© 2005 by Pearson Education

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