

Equilíbrios Ácido-Base

Agosto/2016

Prof. Dr. Rafael Martos Buoro – Instituto de Química de São Carlos –
Universidade de São Paulo

Teoria Ácido-Base de Arrhenius

- Teoria de Arrhenius: Baseado em seus experimentos com condutividade elétrica em meio aquoso, o químico, físico e matemático sueco Svante August Arrhenius (1859-1927) propôs, em 1884, os seguintes conceitos para definir ácidos e bases:

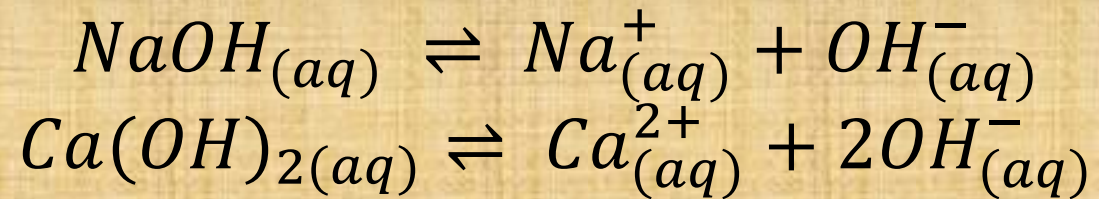
- Conceito de ácido de Arrhenius. Espécie que, quando ioniza, produz o íon H^+ como único íon positivo, ou mais corretamente, o íon hidrônio (H_3O^+)



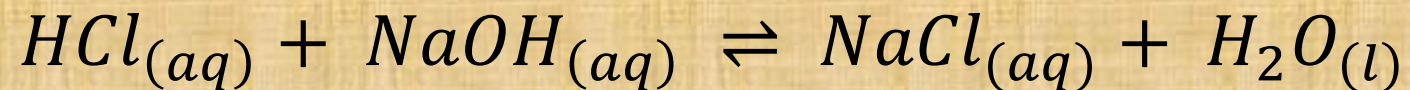
- Exemplos:
- $HCl + H_2O \rightarrow H_3O^+ + Cl^-$
- $HNO_3 + H_2O \rightarrow H_3O^+ + NO_3^-$
- $H_2SO_4 + 2 H_2O \rightarrow 2 H_3O^+ + SO_4^{2-}$ (ácido diprótico)

Teoria Ácido-Base de Arrhenius

- Conceito de base de Arrhenius. Espécie que, quando dissocia, produz o íon OH^- como único íon negativo.



- Sais: Produtos de reação entre ácidos e bases $\rightarrow$ reações de neutralização (considerando relações equimolares entre ácidos puros e bases puras) $\rightarrow$ produto após evaporação



Substâncias Anfóteras

- Podem participar de reações de neutralização, tanto com ácidos como com bases, ou seja H^+ ou OH^- .

Ex: Hidróxido de Alumínio ($Al(OH)_3$)

Reação com ácido: $Al(OH)_{3(s)} + 3H^+_{(aq)} \rightleftharpoons Al^{3+}_{(aq)} + 3H_2O_{(l)}$

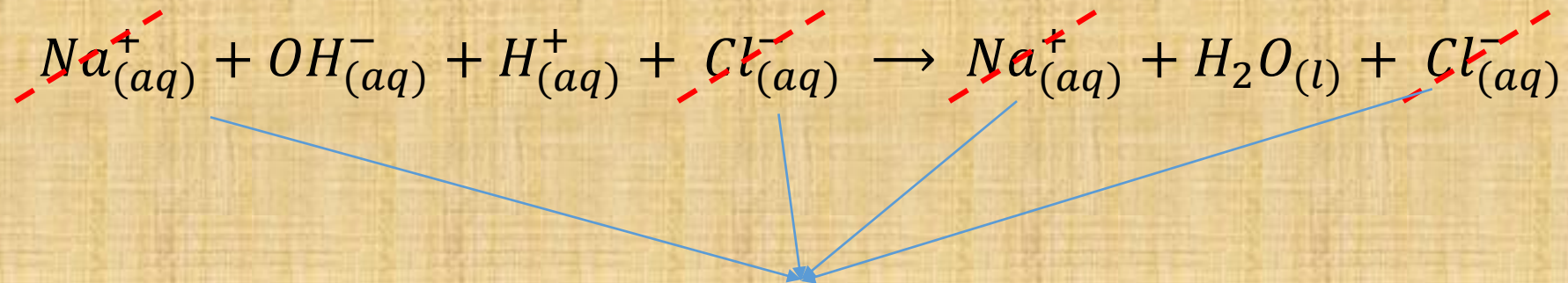
Reação com base: $Al(OH)_{3(s)} + OH^-_{(aq)} \rightleftharpoons [Al(OH)_4]^-_{(aq)}$

Facilita separações analíticas como separação dos cátions do terceiro grupo

Teoria Ácido-Base de Arrhenius

- No entanto, a definição é incorreta!

Se consideramos que todas as espécies se encontram na forma iônica, com exceção à água, a equação real do sistema é:



Íons Espectadores → Não participam da reação química

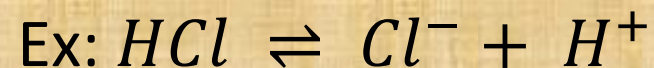
Teoria Ácido-Base de Brownsted-Lowry

- Ácido: substância molecular ou iônica que libera prótons (H^+)
- Base: substância molecular ou iônica que recebe prótons (H^+)



Quando em equilíbrio, denota-se esse sistema como sistema conjugado.

Obs: Este sistema não está ligado a nenhum tipo de solvente.



Teoria Ácido-Base de Brownsted-Lowry

- Ácidos podem ser:

Moléculas não carregadas: HCl , HNO_3 , H_2SO_4 , CH_3COOH , etc^.

Ânions Hidrogenados: HPO_4^{2-} , HSO_4^-

Cátions Positivamente carregados: NH_4^+ , H_3O^+

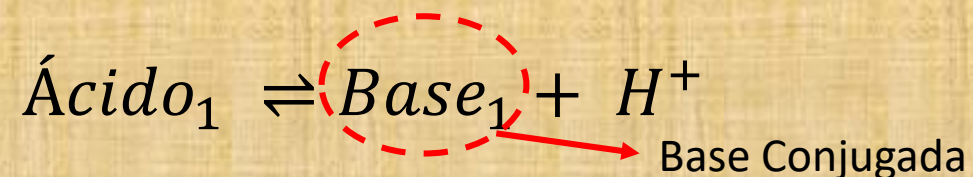
- Bases podem ser:

Moléculas não carregadas como: NH_3 , H_2O

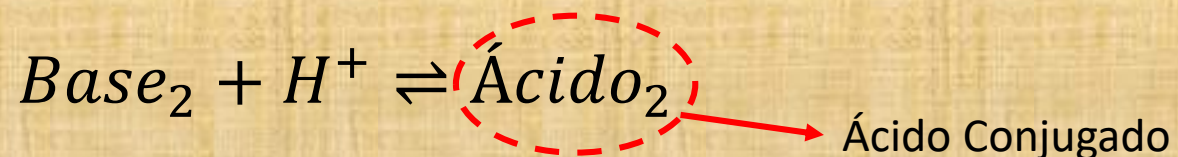
Anions como: Cl^- , NO_3^- , NH_2^-

Reação Ácido Base segundo Brownsted-Lowry

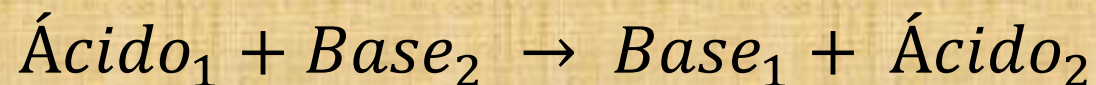
- Para uma espécie qualquer, o equilíbrio ácido base pode ser escrito da seguinte forma:



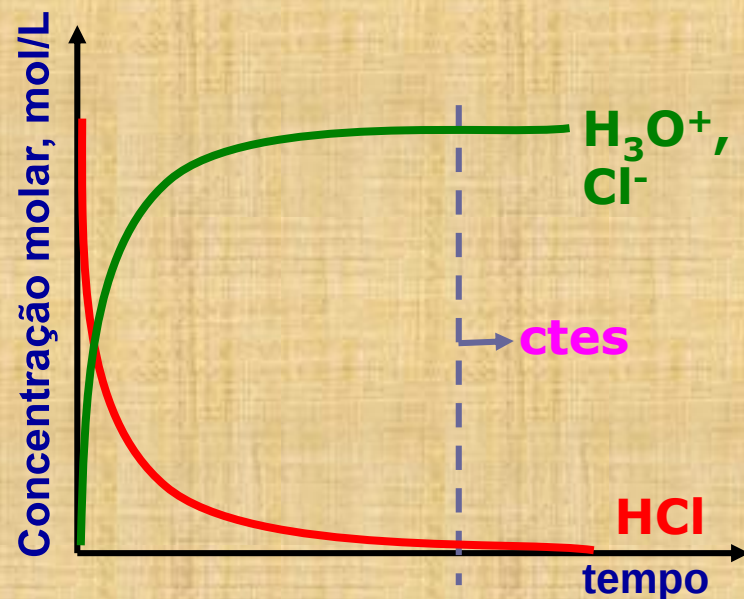
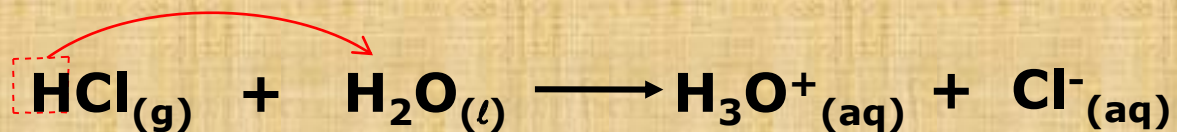
- Esse próton pode ser capturado por uma segunda base, formando um novo ácido:



Assim, o equilíbrio global pode ser escrito:



ÁCIDOS E BASES



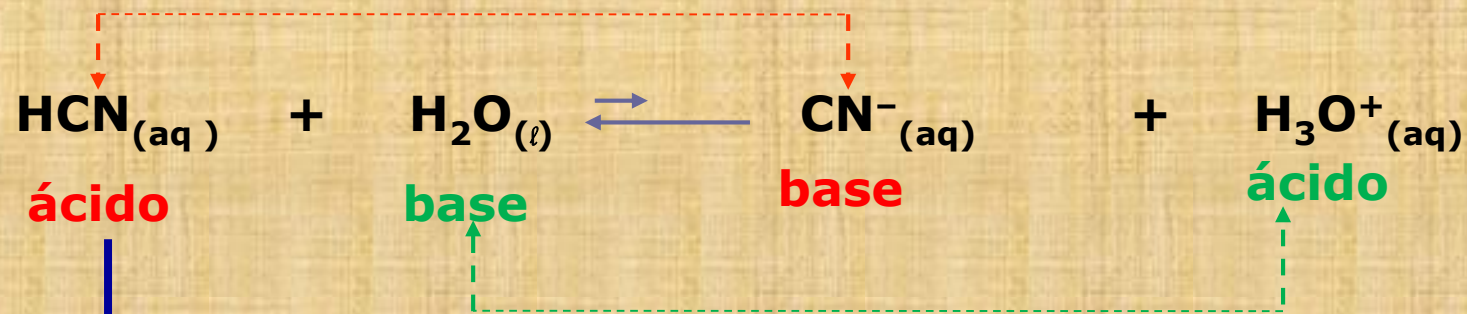
O nº de moléculas ionizadas é grande comparada ao nº de moléculas iniciais. A relação entre eles expressa o grau de ionização (α), que permite encontrar o a constante de ionização do ácido (K_a).

$$\alpha = \frac{\text{nº moléculas ionizadas}}{\text{nº moléculas iniciais}}$$

$$\alpha = \frac{C_{\text{ionizado}}}{C_{\text{inicial}}} \times 100$$

Em soluções diluídas $\Rightarrow$ HCl = totalmente ionizado.

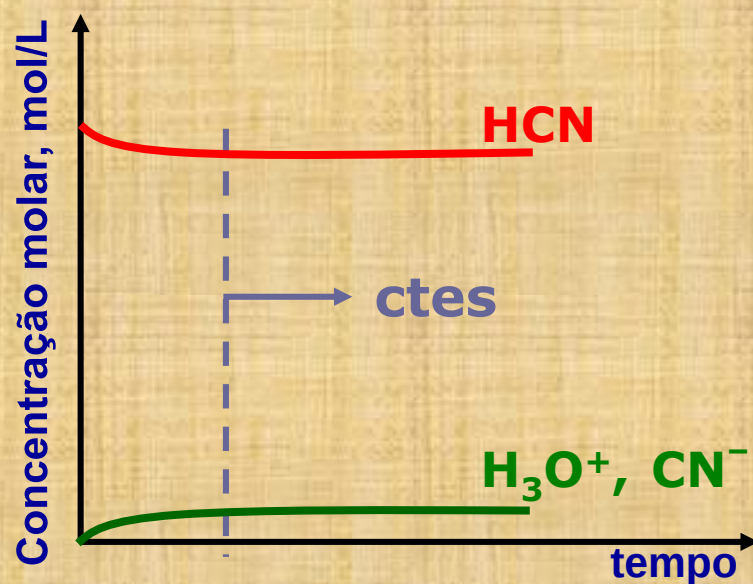
Logo, não tem sentido falar em K_a para ácidos fortes.



FRACO $\Rightarrow$ EQUILÍBRIO DINÂMICO

Mesmo em soluções diluídas $\Rightarrow$ HCN = muito pouco ionizado

α é baixo

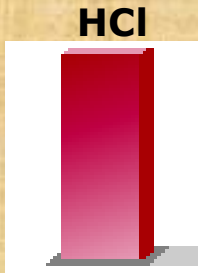


Um ácido fraco é melhor definido em termos da K_a .

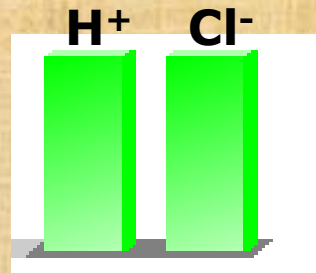
$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{CN}^-]}{[\text{HCN}]} = 4,93 \times 10^{-10}$$

Ácido forte: HCl

Antes da
Dissociação
ou ionização



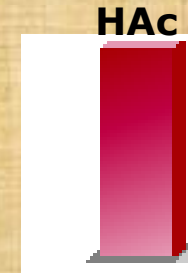
No
equilíbrio



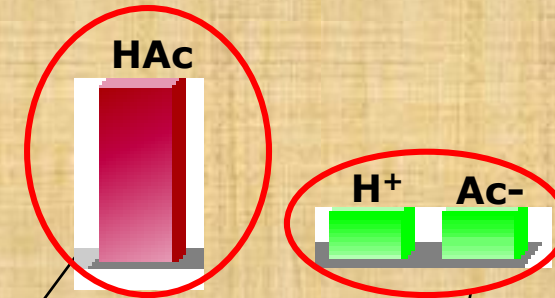
A concentração molar da forma não ionizada { [Cl⁻] e [H⁺] }, no equilíbrio, é muito ↓, praticamente, ocorre **100%** de ionização

Ácido fraco: HAc

Antes da
Dissociação



No equilíbrio



A concentração molar da forma não ionizada { [Ac⁻] e [H⁺] }, no equilíbrio, é ↑. O α é ↓.

$$K_a = \frac{[Ac^-][H^+]}{[HAc]} = 1,75 \times 10^{-5}$$

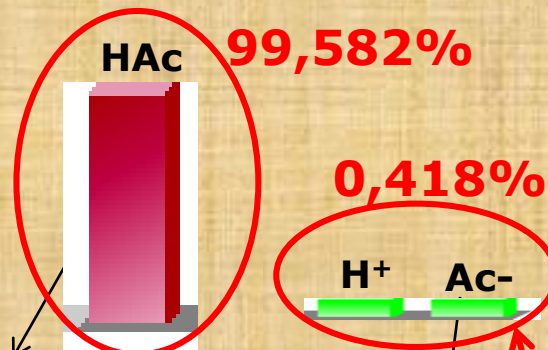
Qual a % de ionização ou grau de ionização (α) da solução 1 mol/L de HAc?

Ácido fraco: HAc

Antes da
Dissociação



No equilíbrio



A concentração molar da forma não ionizada { $[Ac^-]$ e $[H^+]$ }, no equilíbrio, é $\uparrow$. O α é $\downarrow$.

$$K_a = \frac{[Ac^-] [H^+]}{[HAc]} = 1,75 \times 10^{-5}$$

Qual a % de ionização ou grau de ionização (α) da solução 1 mol/L de HAc?

Solução 1 mol/L de HAc

	$HAc \rightleftharpoons Ac^- + H^+$		
início	1	0	0
Dissoc. e forma	x	x	x
$\rightleftharpoons$	1-x	x	x

$$1 - x \sim 1 \text{ e } x = [Ac^-] = [H^+]$$

$$K_a = \frac{x \cdot x}{1} = 1,75 \times 10^{-5}$$

$$x^2 = 1,75 \times 10^{-5}$$

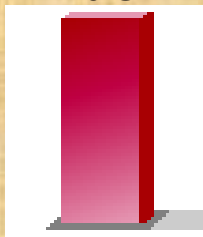
$$x = [Ac^-] = [H^+] = 4,18 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$\alpha = \frac{4,18 \times 10^{-3}}{1} \cdot 100 = 0,418\%$$

Base forte: NaOH

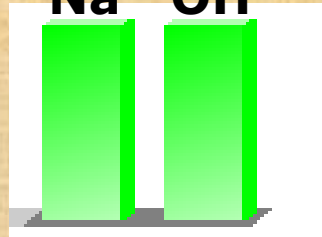
Antes da
Dissociação

NaOH



No
equilíbrio

Na⁺ OH⁻

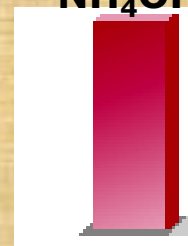


A concentração molar da forma não ionizada { [OH⁻] e [Na⁺] }, no equilíbrio, é muito ↓, praticamente, ocorre 100% de ionização

Base fraca : NH₄OH

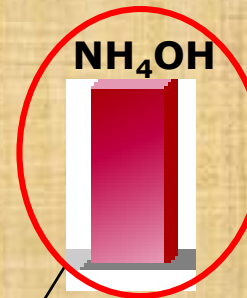
Antes da
Dissociação

NH₄OH

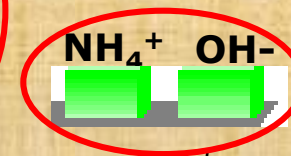


No equilíbrio

NH₄OH



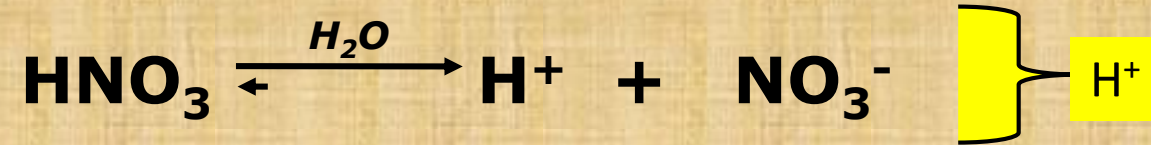
NH₄⁺ OH⁻



A concentração molar da forma não ionizada { [OH⁻] e [NH₄⁺] }, no equilíbrio, é ↑. O α é ↓.

$$K_b = \frac{[\text{OH}^-] [\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_4\text{OH}]} = 1,75 \times 10^{-5}$$

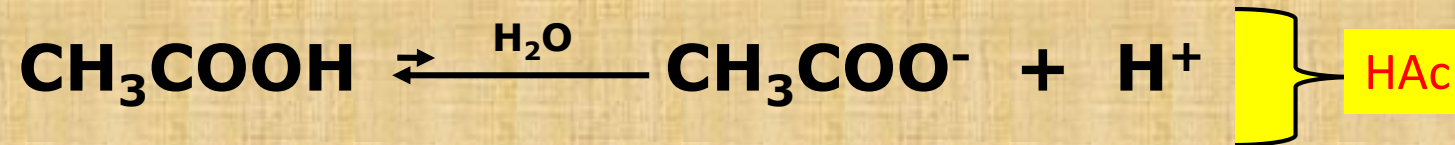
Ácidos Fortes do ponto de vista prático estão completamente ionizados em.



Bases Fortes do ponto de vista prático estão completamente ionizadas em H_2O .



Ácidos Fracos ionizam de forma limitada em H_2O .



Bases Fracas ionizam de forma limitada em H_2O .



IONIZAÇÃO DA ÁGUA

Como deduzir que água pura tem
pH=7?

Considere um litro de ÁGUA que na temperatura
de 25°C apresenta $d = 0,997 \text{ g/cm}^3$

$$[\text{H}_2\text{O}] = \frac{m}{M^*} = \frac{997 \text{ g}}{18 \text{ g/mol}} = \underline{55,4 \text{ mol/L}}$$

No equilíbrio tem-se:
 $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$

$$K_{\text{eq}} = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} = 1,81 \times 10^{-16}$$

Cte.

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

Cte. do produto
iônico da H_2O

$$K_{\text{eq}} \times [\text{H}_2\text{O}] = 1,81 \times 10^{-16} \times 55,4 = \underline{1,00 \times 10^{-14} = K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-]}$$

$$K_{eq} \times [H_2O] = 1,81 \times 10^{-16} \times 55,4 = 1,00 \times 10^{-14} = K_w = [H^+] [OH^-]$$

mas no equilíbrio a proporção é 1:1, ou seja, $[H^+] = [OH^-]$

Então, $K_w = [H^+]^2$ ou

$$K_w = [OH^-]^2 = 10^{-14} \text{ (25°C)}$$

→ Kw varia com a Temperatura

Para soluções muito diluída
utiliza-se a notação: $p = -\log$

[Sorensen (1909)]

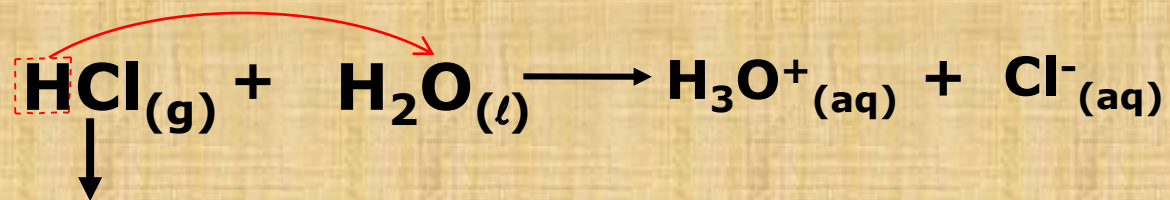
$$[H^+] = \sqrt{K_w} = 10^{-7} \text{ ou } [OH^-] = \sqrt{K_w} = 10^{-7}$$

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

$$pH = pOH = 7$$

Adição de 10^{-8} mols de HCl em 1 L de água. Qual o pH?

ÁCIDOS E BASES



FORTE

HCl Solução
concentrada



%p = 36 – 37% d = 1,19
g/cm³

Como é obtida?

Considere 1 L de Solução:

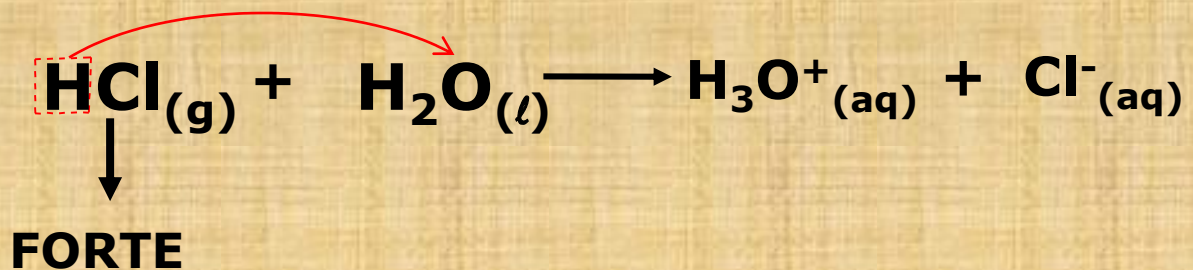
a) Calcule a massa dessa 1 L de solução.

$$d = \frac{m}{V} \longrightarrow m = 1,19 \text{ g/cm}^3 \times 1000 \text{ cm}^3$$
$$m = 1190 \text{ g}$$

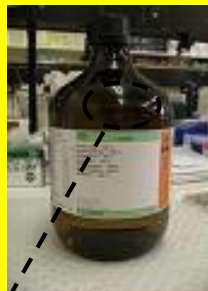
b) Calcule a massa de HCl nessa quantidade de solução.

$$\left. \begin{array}{ll} 1190 \text{ g} & \longrightarrow 100\% \\ m_{\text{HCl}} & \longrightarrow 37\% \end{array} \right\} m_{\text{HCl}} = 440,3 \text{ g}$$

ÁCIDOS E BASES



HCl Solução
concentrada



%p = 36 – 37% d = 1,19
g/cm³

Como é obtida?

Considere 1 L de Solução:

c) Calcule a concentração do HCl em mols/L nessa solução.

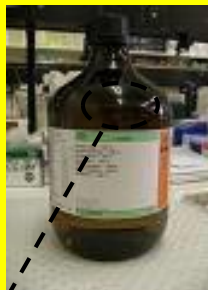
$$M = \frac{m \text{ (g)}}{MM \text{ (g/mol)} \times V \text{ (L)}} = \frac{440,3}{36,5 \times 1} \text{ mol/L}$$

$$M = 12,06 \text{ mol/L}$$

Número de mols

$$\eta = \frac{m \text{ (g)}}{MM \text{ (g/mol)}} \quad \text{ou} \quad \eta = M \text{ (mol/L)} \times V \text{ (L)}$$

HCl Solução
concentrada



%p = 36 – 37% d = 1,19
g/cm³

Como é obtida?

Considere 1 L de Solução:

d) Qual a concentração molar em íons H⁺ quando 1 gota (0,05 mL) dessa solução é adicionada a 1 L de H₂O destilada?

DILUIÇÃO → $\eta_{\text{antes}} = \eta_{\text{após}}$

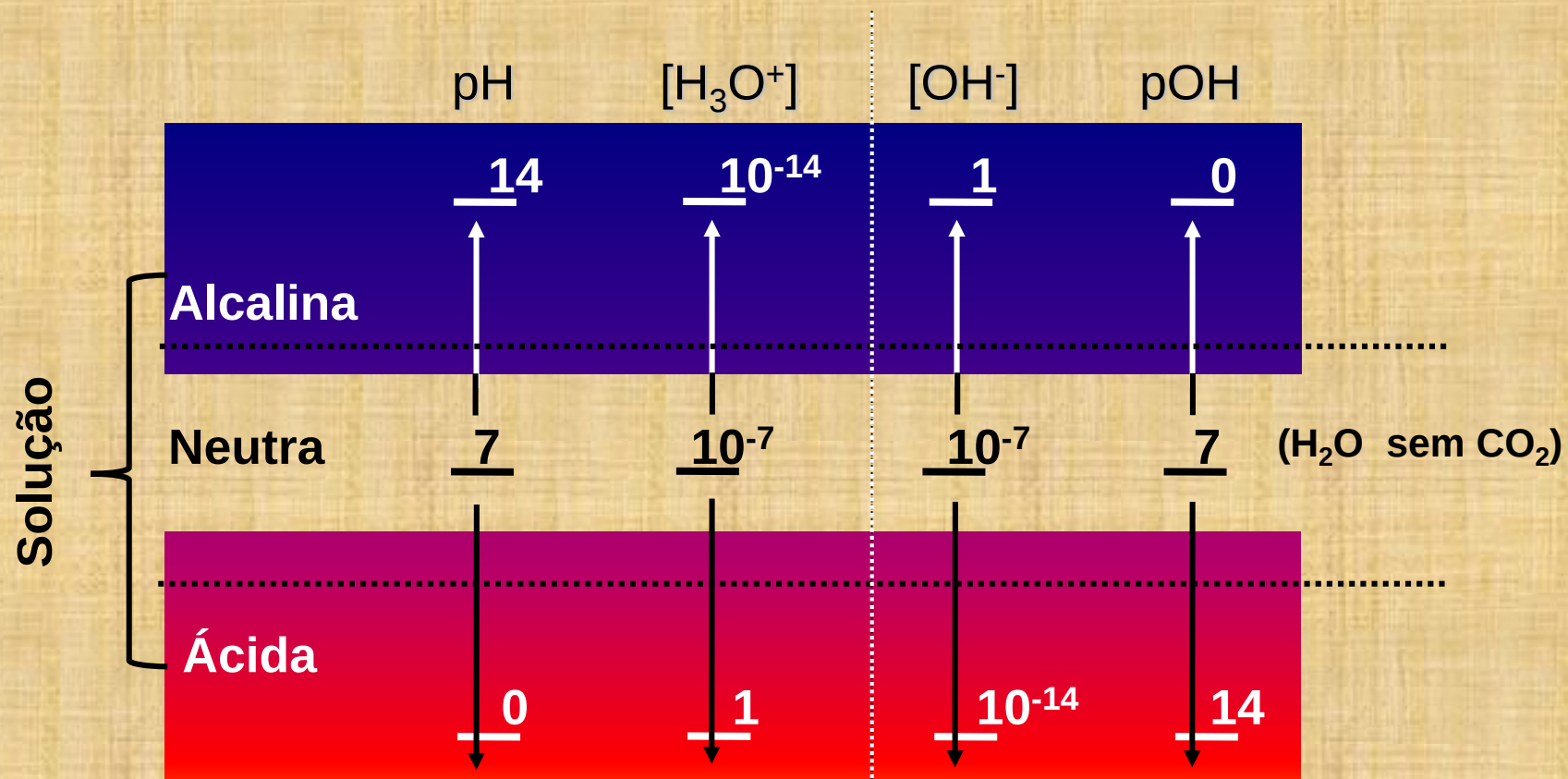
$$0,05 \text{ mL} \times 12,06 \text{ mol/L} = 1000 \text{ mL} \times M_{\text{após}}$$

$$M_{\text{após}} = 6,03 \times 10^{-4} \text{ mols/L}$$

e) Qual o pH dessa solução diluída?

$$\text{pH} = 3,22$$

Relação entre pH e pOH



$$pH + pOH = pK_w$$

$$\text{a } 25^\circ\text{C} \Rightarrow pH + pOH = 14$$

Cálculo de pH

Para calcular o pH de qualquer solução, a 1ª etapa é encontrar a $[H^+]$ ou $[OH^-]$. Para:

Ácidos fortes o H^+ está totalmente ionizado.
De maneira geral a $[H^+] \cong [\text{ácido}]$.

Bases fortes a OH^- está totalmente dissociada.
De maneira geral $[OH^-] \cong [\text{base}]$.

Ácidos fracos e bases fracas, além da $[\text{ácido}]$ ou da $[\text{base}]$, deve-se levar em conta a K_a ou a K_b .

a) Calcular o pH de uma solução de HCl 0,1 mol/L?

HCl é ácido forte, está praticamente 100% ionizado

Logo $[H^+] = [HCl] = 0,1 \text{ mol/L}$. Então:

$$\text{pH} = -\log [H^+] \rightarrow \text{pH} = -\log 0,1 = 1$$

b) Calcular o pH de uma solução de NaOH 0,1 mol/L?

NaOH é base forte, está praticamente 100% dissociada

Logo $[OH^-] = [NaOH] = 0,1 \text{ mol/L}$. Então:

$$\text{pOH} = -\log [OH^-] \rightarrow \text{pOH} = -\log 0,1 = 1, \text{ logo } \text{pH} = 13$$

c) Como calcular o pH de uma solução de HAc 0,1 mol/L:

$$K_a = 1,75 \times 10^{-5}$$

d) Como Calcular o pH de uma solução de NH_4OH 0,1 mol/L:

$$K_b = 1,76 \times 10^{-5}$$

Solução 0,1 mol/L de HAc

	HAc	$\rightleftharpoons$	Ac⁻	+	H⁺
início	0,1		0		0
Diss. e forma	x		x		x
$\rightleftharpoons$	0,1-x		x		x

$$0,1 - x \sim 0,1 \text{ e } x = [\text{Ac}^-] = [\text{H}^+]$$

$$K_a = \frac{x \cdot x}{0,1} = 1,75 \times 10^{-5}$$

$$x^2 = 1,75 \times 10^{-6}$$

$$x = [\text{Ac}^-] = [\text{H}^+] = 1,32 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$\text{pH} = 2,88$$

Solução 0,1 mol/L de NH₄OH

	NH₄OH	$\rightleftharpoons$	NH₄⁺	+	OH⁻
início	0,1		0		0
Diss. e forma	x		x		x
$\rightleftharpoons$	0,1-x		x		x

$$0,1 - x \sim 0,1 \text{ e } x = [\text{NH}_4^+] = [\text{OH}^-]$$

$$K_b = \frac{x \cdot x}{0,1} = 1,76 \times 10^{-5}$$

$$x^2 = 1,76 \times 10^{-6}$$

$$x = [\text{NH}_4^+] = [\text{OH}^-] = 1,33 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$\text{pOH} = 2,88 \rightarrow \text{pH} = 11,12$$

Hidrólise

pH EM SOLUÇÕES DE CÁTIONS OU ÂNIONS QUE PROVOCAM HIDRÓLISE

Interação entre os íons do sal dissolvido e os íons H^+ e OH^- da H_2O .

Esses íons deslocam o equilíbrio iônico da H_2O .



INTERAGEM

ÂNIONS
Derivados de
ácidos fracos

CÁTIONS
Derivados de
bases fracas

formando o ácido não dissociado correspondente e $\uparrow [OH^-]$ no meio

formando a base não dissociada correspondente e $\uparrow [H^+]$ no meio

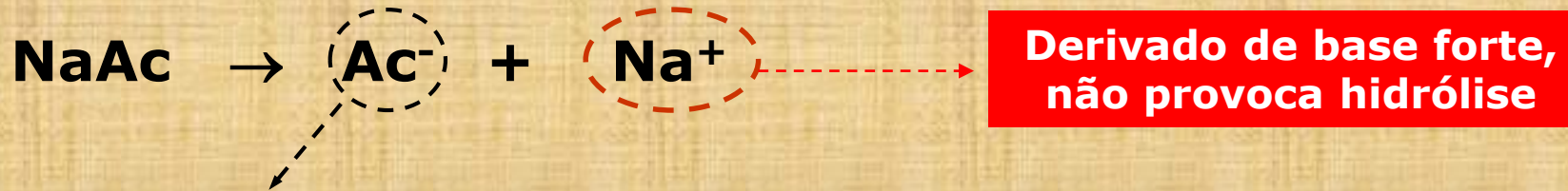
> 7

pH da
solução

< 7

Qual o pH de uma solução de H_3CCOONa (NaAc) $0,1 \text{ mol/L}$?
($K_a = 1,75 \times 10^{-5}$)

O NaAc é um sal totalmente dissociável e portanto é um eletrólito forte. Sua dissolução em água pode ser representada por :



$$K_{\text{eq}} = \frac{K_w}{K_a} = \frac{[\text{HAc}][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}][\text{Ac}^-]} \rightarrow k_{\text{eq}} \times [\text{H}_2\text{O}] = k_h \quad , \text{ mas no } \rightleftharpoons ,$$
$$[\text{HAc}] = [\text{OH}^-]$$

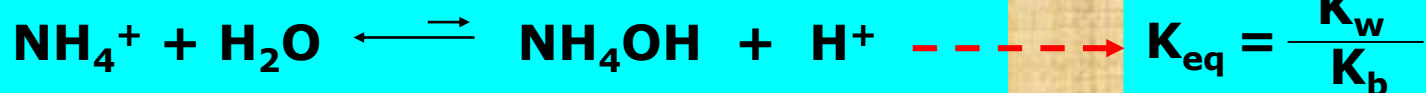
$$\text{Portanto, } K_h = \frac{K_w}{K_a} = \frac{10^{-14}}{1,75 \times 10^{-5}} = \frac{[\text{OH}^-]^2}{0,1} \rightarrow [\text{OH}^-] = 7,5 \times 10^{-6}$$

$$\text{pOH} = 5,1$$
$$\text{pH} = 8,9$$

Sais derivados de ácido fraco provocam hidrólise dando soluções alcalinas

Qual o pH de uma solução de NH_4Cl 0,1 mol/L? ($K_b = 1,76 \times 10^{-5}$)

O NH_4Cl é um sal totalmente dissociável e portanto é um eletrólito forte. Sua dissolução em água pode ser representada por :



$$K_{\text{eq}} = \frac{K_w}{K_b} = \frac{[\text{NH}_4\text{OH}][\text{H}^+]}{[\text{NH}_4^+]}$$

, mas no $\rightleftharpoons$,
 $[\text{NH}_4\text{OH}] = [\text{H}^+]$

$$\text{Portanto, } K_h = \frac{K_w}{K_b} = \frac{10^{-14}}{1,76 \times 10^{-5}} = \frac{[\text{H}^+]^2}{0,1} \rightarrow [\text{H}^+] = 7,5 \times 10^{-6}$$

$$\text{pH} = 5,1$$

$$\text{pOH} = 8,9$$

Sais derivados de base fraca provocam hidrólise dando soluções ácidas

Tampão

Solução Tampão

São aquelas soluções “insensíveis” à adição de ácido ou base (variam relativamente pouco o pH pela adição de um ácido ou uma base). As substâncias que constituem os tampões agem aos pares ou, menos comumente, em grupos, constituindo um sistema protetor.

Uma solução tampão é aquela formada por:

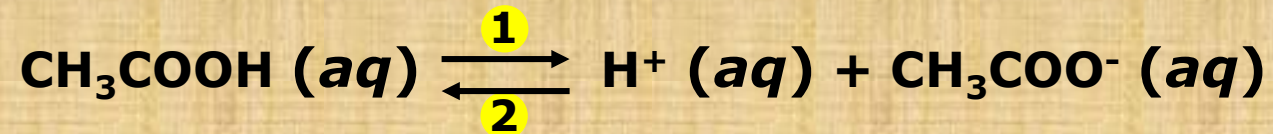
- 1. Um ácido fraco ou uma base fraca e**
- 2. O sal do ácido fraco ou base fraca**

Ambos devem estar presentes!



Uma solução tampão tem a capacidade de resistir a pequenas variações de pH sob pequenas adições de quantidades de ácidos ou bases.

Considere uma mistura equimolar de CH_3COOH e CH_3COONa



Adição de: a) ácido: H^+ reage com $\text{Ac}^- \rightarrow$ deslocamento para 2

b) base: OH^- reage com $\text{HAc} \rightarrow$ deslocamento para 1

O pH permanece praticamente constante.

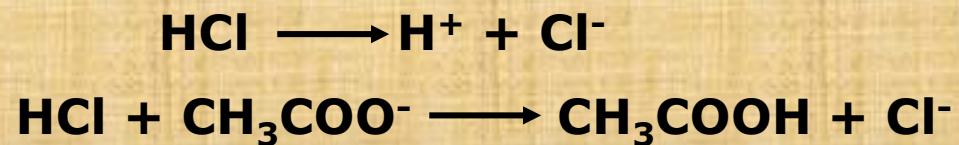
Considere:

HCl 0,1 mol/L

$\eta_{\text{HCl add}} = 0,1 \text{ mols/L} \times V_{\text{total}}(\text{L})$

$\eta_{\text{HAc}} = \eta_{\text{NaAc}} = 0,2 \text{ mols} \times 50 \times 10^{-3} \text{ L} = 0,01 \text{ mols}$

50 mL solução Tampão
0,2 mol/L em HAc/NaAc
ou 50 mL H₂O destilada

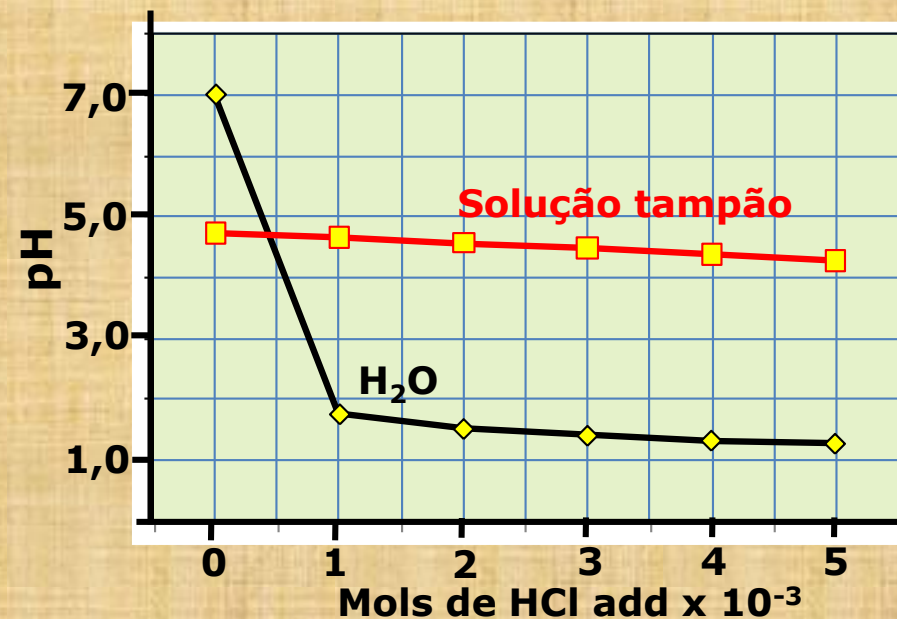


$$K_a = \frac{[\text{Ac}^-] [\text{H}^+]}{[\text{HAc}]} = 1,75 \times 10^{-5}$$

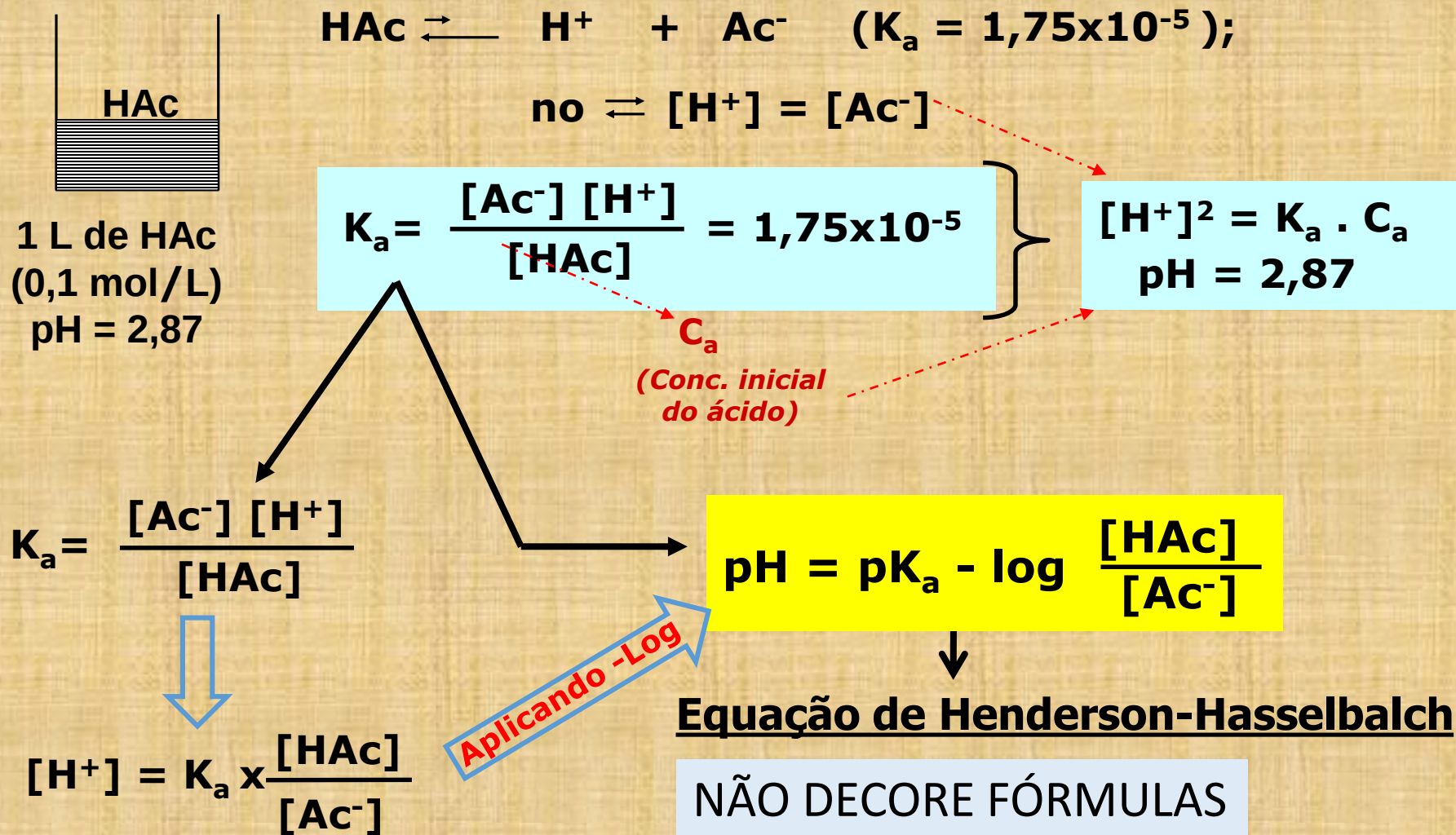
$$[\text{H}^+] = 1,75 \times 10^{-5} \times \frac{[\text{HAc}]}{[\text{Ac}^-]}$$

$$\text{pH} = -\log [\text{H}^+]$$

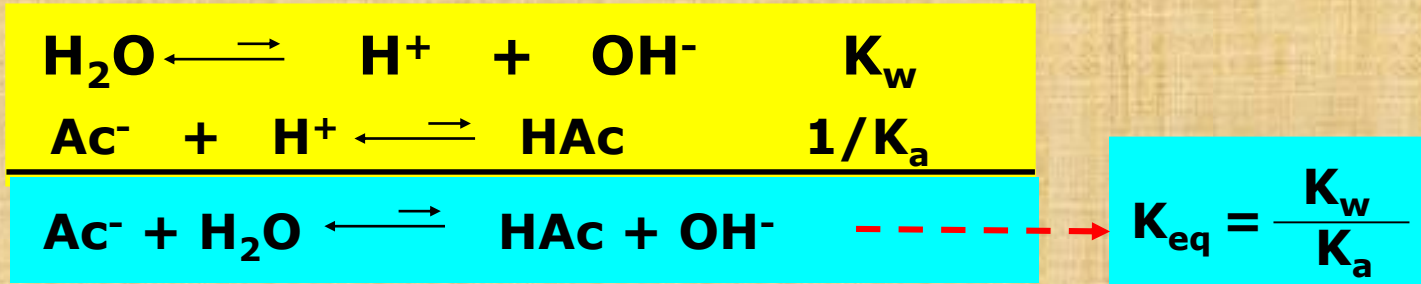
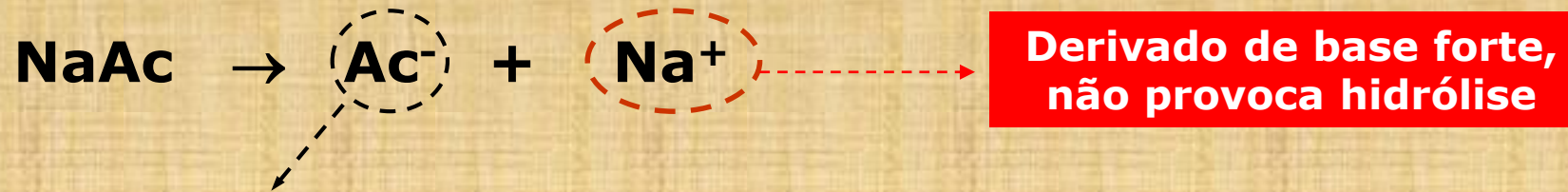
$V_{\text{HCl add}}$ (mL)	$\eta_{\text{HCl add}}$ ($\times 10^{-3}$)	η_{HAc} ($\times 10^{-3}$)	η_{Acetato} ($\times 10^{-3}$)	pH	
				H ₂ O	Solução Tampão
0	0	10	10	7	4,74
10	1	11	9	1,78	4,67
20	2	12	8	1,54	4,58
30	3	13	7	1,43	4,49
40	4	14	6	1,35	4,39
50	5	15	5	1,30	4,28



Ex.: Na preparação da solução tampão de HAc/NaAc 0,1 mol/L pode-se misturar HAc 0,1 mol/L com NaAc 0,1 mol/L. A solução de HAc 0,1 mol/L apresenta pH 2,87, isto é:



**pH de uma solução de H_3CCOONa (NaAc) $0,1 \text{ mol/L} = 8,9$
 ($K_a = 1,75 \times 10^{-5}$)**



$$K_{\text{eq}} = \frac{K_w}{K_a} = \frac{[\text{HAc}][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}][\text{Ac}^-]} \rightarrow k_{\text{eq}}x[\text{H}_2\text{O}] = k_h$$

, mas no $\rightleftharpoons$,
 $[\text{HAc}] = [\text{OH}^-]$

Portanto, $K_h = \frac{K_w}{K_a} = \frac{10^{-14}}{1,76 \times 10^{-5}} = \frac{[\text{OH}^-]^2}{0,1} \rightarrow [\text{OH}^-] = 7,5 \times 10^{-6}$

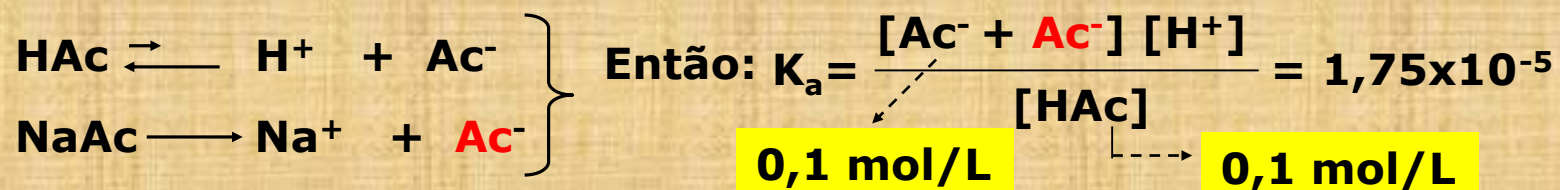
pOH = 5,1
pH = 8,9

A mistura HAc/Ac⁻ 0,1 mol/L apresenta pH 4,74, porque,



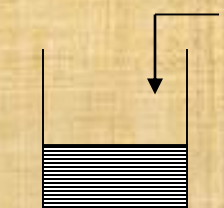
1 L de HAc/NaAc
Ambos 0,1 mol/L

Na mistura de HAc e Ac⁻ em solução temos:
↑[Ac⁻] e, portanto, ↓[H⁺] e ↑[HAc], então o
pH deve ↑. Independente do que ocorra o ⇌
é restabelecido, porém, o valor de K_a não se
altera.



$$\text{Logo, } [\text{H}^+] = K_a = 1,75 \times 10^{-5} \longrightarrow \text{pH} = 4,74$$

Como varia o pH dessa solução tampão quando se
adiciona 0,01 mol/L de HCl ou 0,01 mol/L de NaOH?

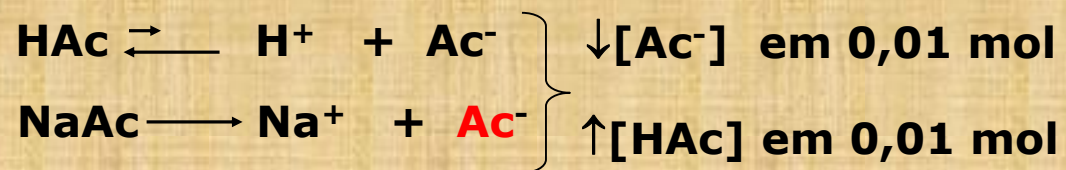


1 L de
HAc/NaAc
Ambos
0,1 mol/L
pH = 4,74

adição de 0,01 mol de HCl ou NaOH

a) adição de HCl:

(reage com Ac^-)



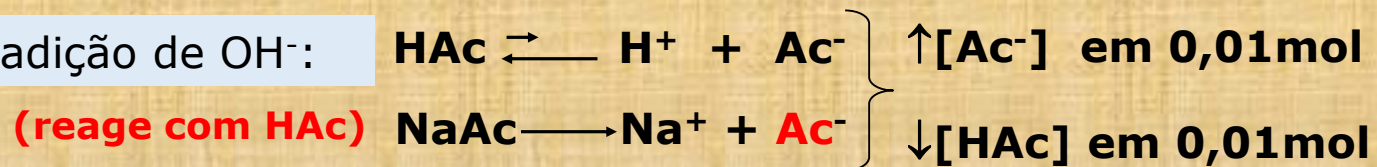
No equilíbrio : $[\text{HAc}] = 0,1 + 0,01 = 0,11$

$[\text{Ac}^-] = 0,1 - 0,01 = 0,09$

$$\text{pH} = \text{pK}_a - \log \frac{[\text{HAc}]}{[\text{Ac}^-]} = 4,74 - \log \frac{0,11}{0,09} = 4,74 = 4,66$$

b) adição de OH^- :

(reage com HAc)

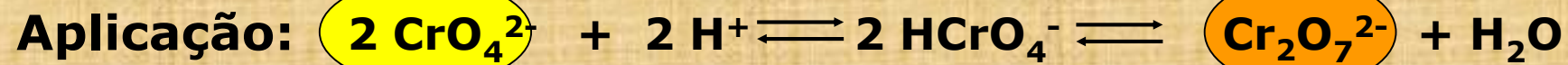


No equilíbrio : $[\text{HAc}] = 0,1 - 0,01 = 0,09$

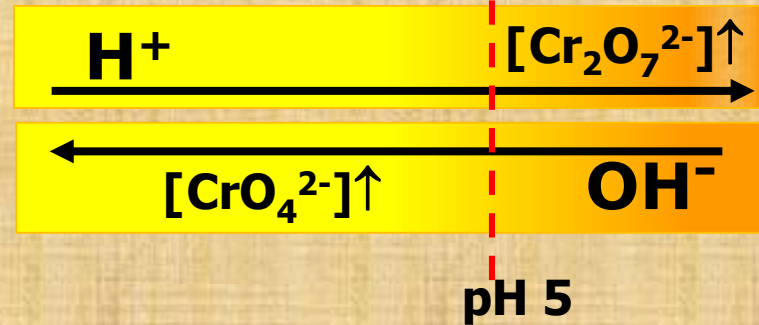
$[\text{Ac}^-] = 0,1 + 0,01 = 0,11$

$$\text{pH} = \text{pK}_a - \log \frac{[\text{HAc}]}{[\text{Ac}^-]} = 4,74 - \log \frac{0,09}{0,11} = 4,74 = 4,84$$

$\Delta \text{pH} = 0,12$



Existe em meio
básico $[\text{CrO}_4^{2-}] \uparrow$



Existe em meio
ácido $[\text{CrO}_4^{2-}] \downarrow$



Os $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ são solúveis, portanto, se ocorrer pptação só pode ser cromato CrO_4^{2-} .



BaCrO_4	K_s	}	O BaCrO_4 para pptar. precisa de uma $[\text{CrO}_4^{2-}] <$ do que aquela existente em pH 5, enquanto o SrCrO_4 não ppta. nessas condições. Então em meio HAc/Ac^- é possível separar quantitativamente o Ba^{2+} do Sr^{2+} .
	10^{-10}		
SrCrO_4	10^{-5}		