

QUÍMICA GERAL

Reações em Soluções Aquosas 1: Ácidos, Bases e Sais



Reações ácido-base

Ácidos

$$\text{H}_2\text{SO}_{4(aq)} \rightarrow \text{H}^+_{(aq)} + \text{HSO}_4^-_{(aq)}$$
$$\text{HSO}_4^-_{(aq)} \leftrightarrow \text{H}^+_{(aq)} + \text{SO}_4^{2-}_{(aq)}$$

Bases

$$\text{NH}_3(aq) + \text{H}_2\text{O}(l) \leftrightarrow \text{NH}_4^+_{(aq)} + \text{OH}^-_{(aq)}$$


Muitos ácidos, bases e sais ocorrem na natureza e servem a uma ampla variedade de propósitos. Por exemplo, seu “suco digestivo” contém aproximadamente 0,10 mol de ácido clorídrico por litro. O sangue humano e os componentes aquosos da maioria das células são levemente ácidos. O líquido na bateria do seu carro é aproximadamente 40% H_2SO_4 em massa. O bicarbonato de sódio é um sal de carbono ácido. O hidróxido de sódio, uma base, é usado na fabricação de sabonetes, papel e muitos outros produtos químicos. “Drano” é NaOH sólido que contém alguns cristais de alumínio. Cloreto de Sódio é usado para temperar alimentos e como conservante de alimentos. O cloreto de cálcio é usado para derreter gelo em rodovias e no atendimento emergencial de parada cardíaca. Vários sais de amônio são usados como fertilizantes. Muitos ácidos orgânicos (ácidos carboxílicos) e seus derivados ocorrem em natureza. O ácido acético está presente no vinagre; a picada de uma picada de formiga é devido ao ácido fórmico. Os aminoácidos são os blocos de construção das proteínas, que são materiais importantes na corpos de animais, incluindo humanos. Os aminoácidos são ácidos carboxílicos que também contêm grupos básicos derivados da amônia. Os odores e sabores agradáveis da fruta madura são devidos em grande parte à presença de ésteres, que são formados a partir dos ácidos da fruta não madura.

5 – REAÇÕES EM SOLUÇÕES AQUOSAS 1: ÁCIDOS, BASES E SAIS

10-1 PROPRIEDADES DAS SOLUÇÕES AQUOSAS DE ÁCIDOS E BASES

Soluções aquosas da maioria dos ácidos protônicos (aqueles que contêm átomos de hidrogênio ácidos) exibem certas propriedades, que são propriedades de íons hidrogênio hidratados em solução aquosa:

1. Eles têm um sabor azedo. Os picles são geralmente conservados em vinagre, uma solução a 5% de ácido acético. Muitos condimentos em conserva contêm grandes quantidades de açúcar, de modo que o sabor do ácido acético é parcialmente mascarado pelo sabor doce do açúcar. Os limões contêm ácido cítrico, que é responsável pelo seu sabor azedo característico.
2. Eles mudam as cores de muitos indicadores (corantes altamente coloridos). Ácidos fazem o tornassol vermelho ficar azul e faz com que o azul de bromotimol mude de azul para amarelo.
3. Ácidos não oxidantes reagem com metais acima do hidrogênio na série de atividades (Seção 4-8, parte 2) para liberar gás hidrogênio, H_2 . (HNO_3 , um ácido oxidante comum, reage com metais para produzir óxidos de nitrogênio, não H_2 .)
4. Eles reagem (neutralizam) com óxidos metálicos e hidróxidos metálicos para formar sais e água (Seção 4-9, parte 1).
5. Eles reagem com sais de ácidos mais fracos ou mais voláteis para formar os mais fracos ou mais ácido volátil e um novo sal.
6. Soluções aquosas de ácidos conduzem corrente elétrica porque são total ou parcialmente ionizado.

As soluções aquosas da maioria das bases também exibem certas propriedades, que se devem aos íons hidróxido hidratado presentes em soluções aquosas de bases:

1. Elas têm um sabor amargo.
2. Elas têm uma sensação escorregadia. Sabonetes são exemplos comuns; eles são levemente básicos. Uma solução de alvejante doméstico parece muito escorregadia porque é bastante básica.
3. Elas mudam as cores de muitos indicadores: o tornassol muda de azul para vermelho e azul de bromotimol muda de amarelo para azul, em bases.
4. Eles reagem com ácidos (neutralizam) para formar sais e, na maioria dos casos, água.
5. Suas soluções aquosas conduzem uma corrente elétrica porque estão dissociadas ou ionizado.

10-2 A TEORIA DE ARRHENIUS

Em 1680, Robert Boyle observou que os ácidos: (1) dissolvem muitas substâncias, (2) mudam as cores de alguns corantes naturais (indicadores), e (3) perdem suas propriedades características quando misturados com álcalis (bases).

Em 1814, J. Gay-Lussac concluiu que os ácidos neutralizam as bases e que as duas classes de substâncias devem ser definidas em termos de suas reações entre si.

Em 1884, Svante Arrhenius (1859-1927) apresentou sua teoria da dissociação eletrolítica, que resultou na teoria de Arrhenius das reações ácido-base. A seu ver:

“um ácido é uma substância que contém hidrogênio e produz H^+ em solução aquosa. Uma base é uma substância que contém o grupo OH (hidroxila) e produz íons hidróxido, OH^- , em solução aquosa”.

A neutralização é definida como a combinação de íons H^+ com íons OH^- para formar moléculas de H_2O :



A teoria de Arrhenius do comportamento ácido-base explicou satisfatoriamente as reações de ácidos protônicos com hidróxidos metálicos (bases hidróxi). Foi uma contribuição significativa para a química e para a teoria no final do século XIX. O modelo de Arrhenius de ácidos e bases, embora limitado em seu

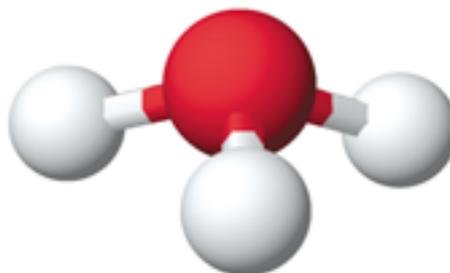
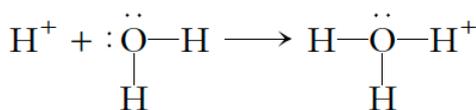
conteúdo, levaram ao desenvolvimento de teorias mais gerais do comportamento ácido-base. Elas serão consideradas em seções posteriores.

10-3 O ÍON HIDRONIO (ÍON HIDROGÊNIO HIDRATADO)

Embora Arrhenius tenha descrito íons H^+ na água como prótons, agora sabemos que eles são hidratados em solução aquosa e existem como $H^+(H_2O)_n$, em que n é um número inteiro pequeno. Isto é devido à atração dos íons H^+ , ou prótons, com o polo negativo do oxigênio (δ^-) das moléculas de água. Embora não saibamos a extensão da hidratação do H^+ na maioria das soluções geralmente representamos o íon hidrogênio hidratado como o hidrônio, H_3O^+ , ou $H^+(H_2O)_n$, em que $n = 1$.

O íon hidrogênio hidratado é a espécie que dá às soluções aquosas de ácidos sua propriedades ácidas características.

Quer usemos a designação $H^+(aq)$ ou H_3O^+ , sempre nos referimos ao íon hidrogênio hidratado.



10-4 A TEORIA DE BRØNSTED-LOWRY

Em 1923, J. N. Brønsted (1879-1947) e T. M. Lowry (1874-1936) independentemente apresentaram extensões lógicas da teoria de Arrhenius. A contribuição de Brønsted foi mais completa do que a de Lowry, e o resultado é conhecido como a teoria de Brønsted ou a teoria de Brønsted-Lowry.

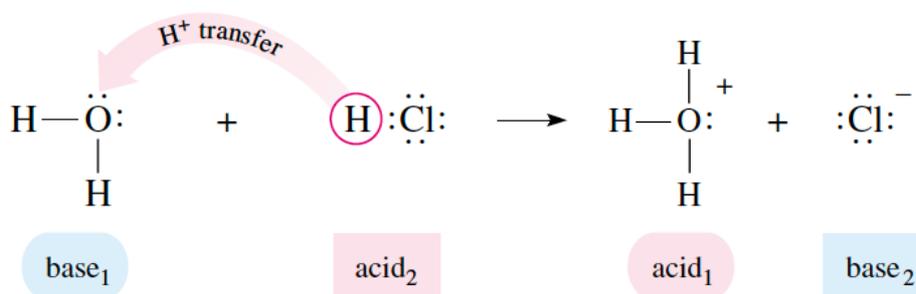
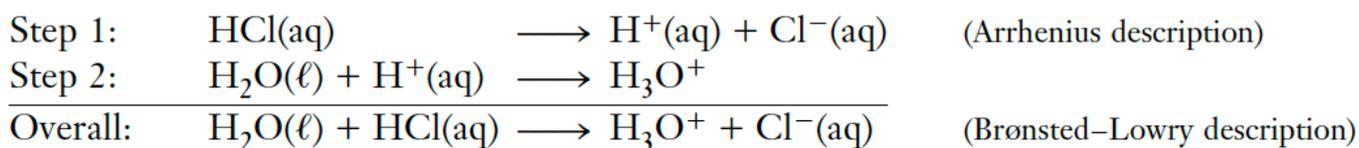
Um ácido é definido como um doador de prótons (H^+) e uma base é definida como um acceptor de prótons.

Essas definições são suficientemente amplas para que qualquer molécula ou íon contendo hidrogênio capaz de liberar um próton, H^+ , seja um ácido, enquanto qualquer molécula ou íon que pode aceitar um próton seja uma base. (Na teoria de

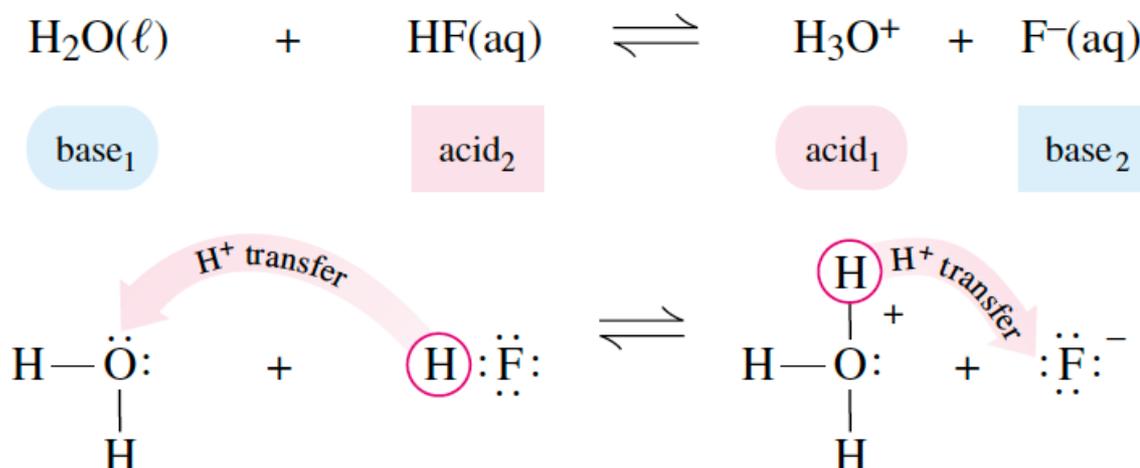
ácidos e bases de Arrhenius, apenas substâncias que contêm o grupo OH⁻ seria chamado de bases.)

Uma reação ácido-base é a transferência de um próton de um ácido para uma base.

Assim, a ionização completa do cloreto de hidrogênio, HCl, um ácido forte, em água é uma reação ácido-base na qual a água atua como base ou acceptor de prótons.

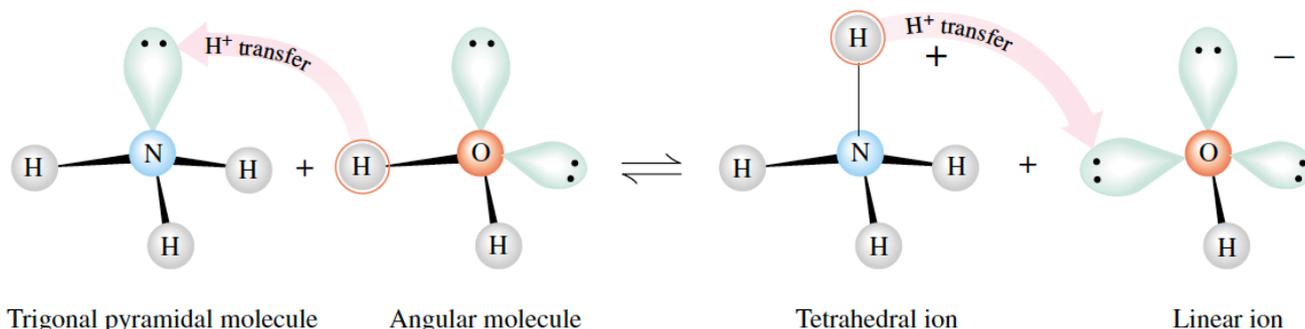


A ionização do fluoreto de hidrogênio, um ácido fraco, é semelhante, mas ocorre apenas um pouco extensão, então usamos uma seta dupla para indicar que é reversível.



Podemos descrever as reações ácido-base de Brønsted-Lowry em termos de pares conjugados ácido-base. Estas são duas espécies que diferem por um próton.

Como vemos na reação inversa, o íon amônio, NH_4^+ , é o ácido conjugado de NH_3 . O íon hidróxido, OH^- , é a base conjugada da água. As estruturas em três dimensões são:

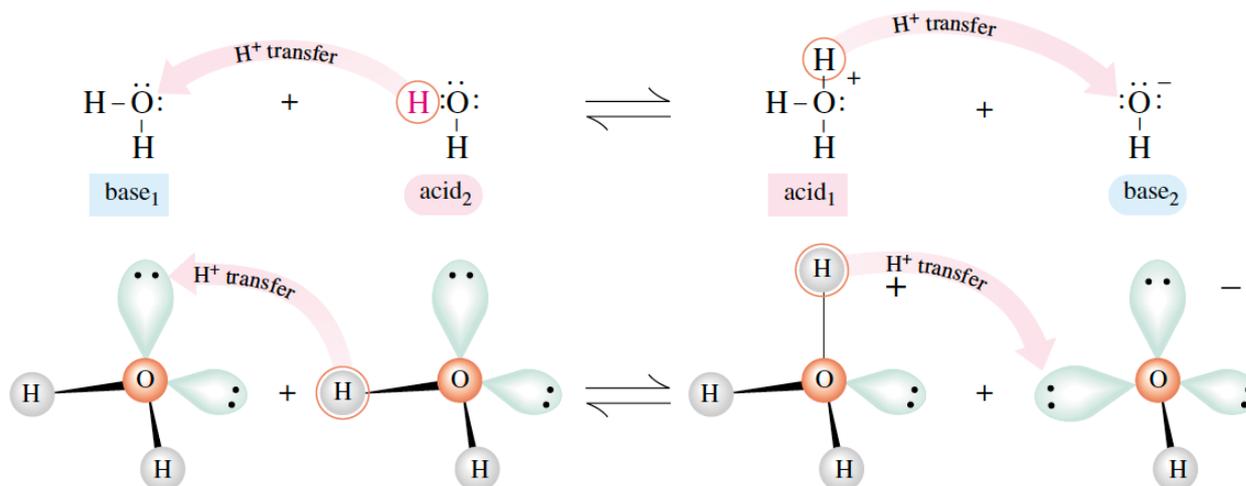


A água atua como um ácido (doador de H^+) em sua reação com NH_3 , enquanto atua como uma base (aceptor de H^+) em suas reações com HCl e com HF .

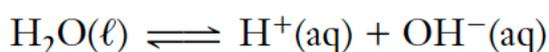
Se a água vai agir como um ácido ou como uma base depende das outras espécies presentes.

10-5 A AUTOIONIZAÇÃO DA ÁGUA

Medições cuidadosas mostram que a água pura ioniza muito levemente para produzir o mesmo número de íons hidrogênio hidratado e íons hidróxido.



Em notação simplificada, representamos essa reação como:



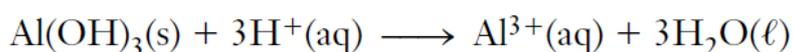
Esta **auto ionização** da água é uma reação ácido-base de acordo com a Teoria de Brønsted-Lowry. Uma molécula de H₂O (o ácido) doa um próton para outra molécula de H₂O (a base). A molécula de H₂O que doa um próton torna-se um íon OH⁻, a base conjugada da água. A molécula de H₂O que aceita um próton torna-se o íon H₃O⁺. O exame da reação inversa (da direita para a esquerda) mostra que H₃O⁺ (um ácido) doa um próton para o OH⁻ (uma base) para formar duas moléculas de H₂O. Uma molécula de H₂O se comporta como um ácido e a outra atua como base na autoionização da água. Diz-se que a água é anfiprótica; isto é, as moléculas de H₂O podem tanto doar quanto aceitar prótons.

Como vimos na Seção 4-9, parte 1, H₃O⁺ e íons OH⁻ se combinam para formar moléculas de água quando ácidos fortes e bases solúveis fortes reagem para formar sais solúveis e água. A reação inversa, a autoionização da água, ocorre muito ligeiramente, como esperado.

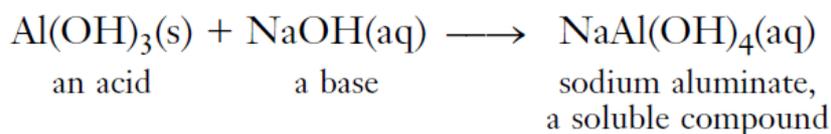
10-6 ANFOTERISMO

Como vimos, se uma determinada substância se comporta como um ácido ou como uma base depende do seu ambiente. Anteriormente descrevemos a natureza anfiprótica da água. **Anfoterismo** é um termo mais geral que descreve a capacidade de uma substância de agir como um ácido ou como base. O *comportamento anfiprótico* descreve os casos em que as substâncias apresentam anfoterismo aceitando e doando um próton, H⁺. Vários hidróxidos metálicos *insolúveis* são anfotéricos; isto é, eles reagem com ácidos para formar sais e água, mas também se dissolvem e reagem com excesso de bases fortes.

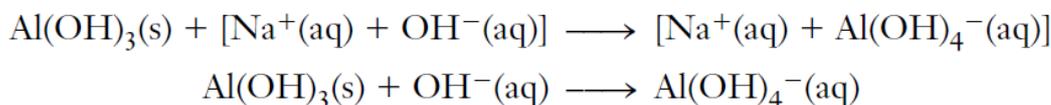
O hidróxido de alumínio é um hidróxido de metal anfotérico típico. Seu comportamento como base é ilustrado por sua reação com ácido nítrico para formar um *sal normal*. A fórmula unitária balanceada, as equações iônicas totais e iônicas líquidas para esta reação são, respectivamente:



Quando um excesso de uma solução de qualquer base forte, como NaOH, é adicionado ao hidróxido de alumínio sólido, o Al(OH)₃ age como um ácido e se dissolve. A equação da reação geralmente é escrita:



As equações iônicas totais e iônicas líquidas são:



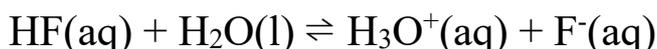
| Tabela 10-1 | Hidróxidos Anfotéricos | |
|------------------------|--------------------------------|---|
| Metal ou Íon Metalóide | Hidróxido Anfotérico Insolúvel | Íon Complexo Formado Num Excesso de Base Forte |
| Be ²⁺ | Be(OH) ₂ | [Be(OH) ₄] ²⁻ |
| Al ³⁺ | Al(OH) ₃ | [Al(OH) ₄] ⁻ |
| Cr ³⁺ | Cr(OH) ₃ | [Cr(OH) ₄] ⁻ |
| Zn ²⁺ | Zn(OH) ₂ | [Zn(OH) ₄] ²⁻ |
| Sn ²⁺ | Sn(OH) ₂ | [Sn(OH) ₃] ⁻ |
| Sn ⁴⁺ | Sn(OH) ₄ | [Sn(OH) ₆] ²⁻ |
| Pb ²⁺ | Pb(OH) ₂ | [Pb(OH) ₄] ²⁻ |
| As ³⁺ | As(OH) ₃ | [As(OH) ₄] ⁻ |
| Sb ³⁺ | Sb(OH) ₃ | [Sb(OH) ₄] ⁻ |
| Si ⁴⁺ | Si(OH) ₄ | SiO ₄ ⁴⁻ and SiO ₃ ²⁻ |
| Co ²⁺ | Co(OH) ₂ | [Co(OH) ₄] ²⁻ |
| Cu ²⁺ | Cu(OH) ₂ | [Cu(OH) ₄] ²⁻ |

Outros hidróxidos de metais anfotéricos sofrem reações semelhantes. A Tabela 10-1 contém listas dos hidróxidos anfotéricos comuns. Três são hidróxidos de metalóides, As, Sb e Si, que estão localizados ao longo da linha que divide os metais e os não metais da tabela periódica.

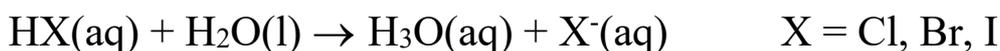
10-7 FORÇAS DOS ÁCIDOS

Ácidos Binários

A facilidade de ionização de ácidos protônicos binários depende tanto (1) da facilidade de quebra ligações H-X e (2) da estabilidade dos íons resultantes em solução. Vamos considerar as forças relativas dos ácidos hidro-hálicos do Grupo VIIA. O fluoreto de hidrogênio ioniza apenas ligeiramente em soluções aquosas diluídas.



HCl, HBr e HI, no entanto, ionizam completamente ou quase completamente em soluções aquosas diluídas porque as ligações H-X são muito mais fracas.



A ordem das *forças de ligação* para os haletos de hidrogênio é

(ligações mais fortes) HF >> HCl > HBr > HI (ligações mais fracas)

Para entender por que o HF é um ácido muito mais fraco do que os outros haletos de hidrogênio, vamos consideremos os seguintes fatores.

1. Em HF, a diferença de eletronegatividade é de 1,9, em comparação com 0,9 em HCl, 0,7 em HBr, e 0,4 em HI. Podemos esperar que a ligação H-F muito polar em HF ionize facilmente. O fato do HF ser o mais fraco desses ácidos sugere que esse efeito deve ser de menor importância.

2. A força de ligação é consideravelmente maior no HF do que nas outras três moléculas. Isso nos diz que a ligação H-F é mais difícil de quebrar do que a H-Cl, H-Br e H-I.

3. O pequeno íon F⁻ altamente carregado, formado quando o HF ioniza, causa aumento na ordenação das moléculas de água. Este aumento é desfavorável ao processo de ionização.

O resultado líquido de todos os fatores é que o HF é um ácido muito mais fraco do que os outros ácidos: HCl, HBr e HI.

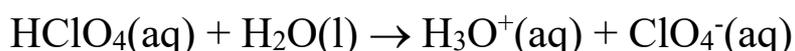
Em soluções aquosas diluídas, os ácidos clorídrico, bromídrico e iodídrico são completamente ionizados, e todos mostram a mesma força ácida aparente. A água é suficientemente básica para não distinguir entre as forças ácidas de HCl, HBr e HI, e, portanto, é referida como um solvente de nivelamento para esses ácidos. Não é possível determinar a ordem das forças desses três ácidos na água porque eles são igualmente completamente ionizados.

Quando estes compostos se dissolvem em ácido acético anidro ou outros solventes menos básicos do que a água, no entanto, eles exibem diferenças significativas em suas forças ácidas. A ordem observada de forças de ácido é:

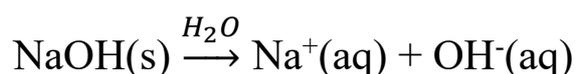


Observamos que o íon hidrônio é o ácido mais forte que pode existir em solução aquosa. Todos os ácidos mais fortes que $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$ reagem completamente com água para produzir $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$ e suas bases conjugadas.

Isso é chamado de **efeito nivelador** da água. Por exemplo, HClO_4 (Tabela 10-2) reage completamente com H_2O para formar $\text{H}^+(\text{aq})$ e $\text{ClO}_4^-(\text{aq})$.

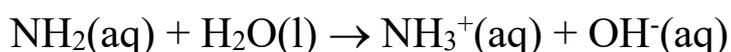


Observações semelhantes foram feitas para soluções aquosas de bases fortes, como NaOH e KOH. Ambas são completamente dissociadas em soluções aquosas diluídas.



O íon hidróxido é a base mais forte que pode existir em solução aquosa. Bases mais fortes que OH^- reagem completamente com H_2O para produzir OH^- e seus ácidos conjugados.

Quando amidas metálicas, como amida de sódio, NaNH_2 , são colocadas em H_2O , o íon amida, NH_2^- , reage completamente com H_2O .



Assim, vemos que H_2O é um solvente de nivelamento para todas as bases mais fortes que OH^- .

As forças ácidas para outras séries verticais de ácidos binários variam da mesma maneira que as dos elementos VIIA. A ordem das forças de ligação para os hidretos VIA é:

(ligações mais fortes) $\text{H}_2\text{O} \gg \text{H}_2\text{S} > \text{H}_2\text{Se} > \text{H}_2\text{Te}$ (ligações mais fracas)

TABLE 10-2 *Relative Strengths of Conjugate Acid–Base Pairs*

| Acid | | Base |
|---|---|---|
| <div style="display: flex; align-items: center;"> <div style="writing-mode: vertical-rl; transform: rotate(180deg); font-size: small; margin-right: 5px;">Acid strength increases</div> <div style="margin-right: 10px;">↑</div> <div style="display: flex; align-items: center;"> <div style="margin-right: 5px;"> HClO_4 HI HBr HCl HNO_3 </div> <div style="font-size: 2em; margin-right: 5px;">}</div> <div> 100% ionized in dilute aq. soln. No molecules of nonionized acid. </div> </div> </div> | <div style="display: flex; align-items: center; justify-content: center;"> <div style="margin-right: 5px;">←</div> <div style="text-align: center; font-size: small;"> acid loses H^+ base gains H^+ </div> <div style="margin-left: 5px;">→</div> </div> | <div style="display: flex; align-items: center;"> <div style="writing-mode: vertical-rl; transform: rotate(180deg); font-size: small; margin-right: 5px;">Base strength increases</div> <div style="margin-right: 10px;">↓</div> <div style="display: flex; align-items: center;"> <div style="margin-right: 5px;"> ClO_4^- I^- Br^- Cl^- NO_3^- </div> <div style="font-size: 2em; margin-right: 5px;">}</div> <div> Negligible base strength in water. </div> </div> </div> |
| <div style="display: flex; align-items: center;"> <div style="writing-mode: vertical-rl; transform: rotate(180deg); font-size: small; margin-right: 5px;">Acid strength increases</div> <div style="margin-right: 10px;">↑</div> <div style="display: flex; align-items: center;"> <div style="margin-right: 5px;"> H_3O^+ HF CH_3COOH HCN NH_4^+ H_2O NH_3 </div> <div style="font-size: 2em; margin-right: 5px;">}</div> <div> Equilibrium mixture of nonionized molecules of acid, conjugate base, and $\text{H}^+(\text{aq})$. Reacts completely with H_2O; cannot exist in aqueous solution. </div> </div> </div> | <div style="display: flex; align-items: center;"> <div style="writing-mode: vertical-rl; transform: rotate(180deg); font-size: small; margin-right: 5px;">Base strength increases</div> <div style="margin-right: 10px;">↓</div> <div style="display: flex; align-items: center;"> <div style="margin-right: 5px;"> H_2O F^- CH_3COO^- CN^- NH_3 OH^- NH_2^- </div> <div style="font-size: 2em; margin-right: 5px;">}</div> </div> </div> | |

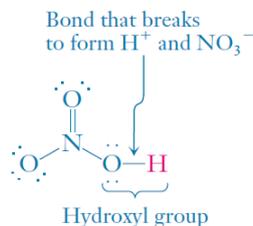
As ligações H-O são muito mais fortes do que as ligações nos outros hidretos do Grupo VI. Como poderíamos esperar, a ordem das forças ácidas para esses hidretos é exatamente o inverso da ordem das forças de ligação.

(ácido mais fraco) $\text{H}_2\text{O} \ll \text{H}_2\text{S} < \text{H}_2\text{Se} < \text{H}_2\text{Te}$ (ácido mais forte)

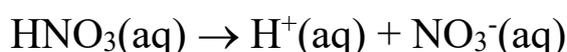
A Tabela 10-2 exibe as forças relativas de ácido e base de uma série de pares conjugados ácido-base.

Ácidos Ternários

A maioria dos ácidos ternários são compostos por hidroxilas de não metais (oxoácidos) que se ionizam para produzir $\text{H}^+(\text{aq})$. A fórmula do ácido nítrico é comumente escrita HNO_3 para enfatizar a presença de um átomo de hidrogênio ácido, mas também pode ser escrito como HONO_2 , como sua estrutura mostra.



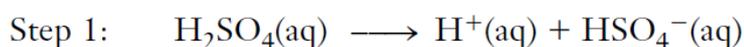
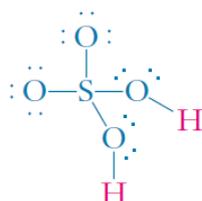
Na maioria dos ácidos ternários, o oxigênio da hidroxila está ligado a uma molécula metalóide bastante eletronegativa. No ácido nítrico, o nitrogênio atrai os elétrons da ligação N-O (hidroxila) para mais próximo de si do que um elemento menos eletronegativo, como o sódio. O oxigênio puxa os elétrons da ligação O-H próximos o suficiente para que o átomo de hidrogênio se ionize como H⁺, deixando o NO₃⁻.



Consideremos os compostos hidroxila dos metais. Chamamos esses compostos de “hidróxidos” porque eles podem produzir íons hidróxido em água para dar soluções básicas. O oxigênio é muito mais eletronegativo do que a maioria dos metais, como o sódio. Ele atrai os elétrons da ligação sódio-oxigênio em NaOH (uma base forte) tão próxima de si que a ligação é iônica. O NaOH, portanto, existe como íons Na⁺ e OH⁻, mesmo no estado sólido, e dissocia-se em íons Na⁺ e OH⁻ quando se dissolve em H₂O.



Voltando à consideração de ácidos ternários, geralmente escrevemos a fórmula para ácido sulfúrico como H₂SO₄ para enfatizar que é um ácido poliprótico. A fórmula também pode ser escrita como (HO)₂SO₂, pois a estrutura do ácido sulfúrico mostra claramente que o H₂SO₄ contém dois grupos O-H ligados a um átomo de enxofre. Como as ligações O-H são mais fáceis de quebrar do que as ligações S-O, o ácido sulfúrico ioniza como um ácido.



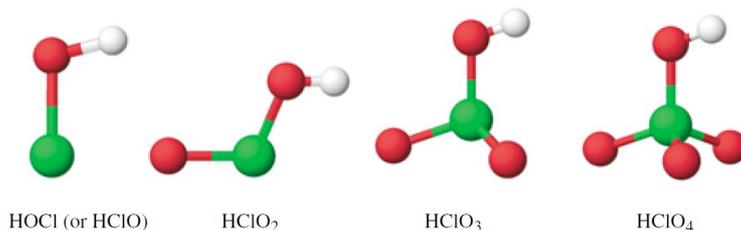
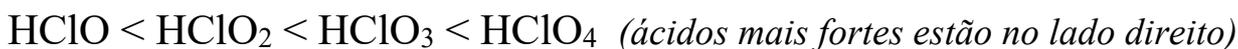
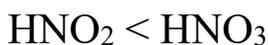
O primeiro passo na ionização do H_2SO_4 é completo em solução aquosa diluída. A segunda etapa é quase completa em soluções aquosas muito diluídas. O primeiro passo na ionização de um ácido poliprótico sempre ocorre em maior extensão do que a segunda etapa, porque é mais fácil remover um próton de uma molécula de ácido neutro do que de ânion com uma carga negativa.

O ácido sulfuroso, H_2SO_3 , é um ácido poliprótico que contém os mesmos elementos que o H_2SO_4 . No entanto, o H_2SO_3 é um ácido fraco, o que nos diz que as ligações H-O no H_2SO_3 são mais fortes do que no H_2SO_4 .

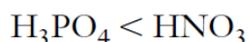
A comparação das forças ácidas de ácido nítrico, HNO_3 , e ácido nitroso, HNO_2 , mostra que o HNO_3 é um ácido muito mais forte que o HNO_2 .

As forças ácidas da maioria dos ácidos ternários contendo o mesmo elemento central aumentam com o aumento do estado de oxidação do elemento central e com o aumento do número de átomos de oxigênio.

As seguintes ordens de aumento da força de ácidos são típicas:



Para a maioria dos ácidos ternários contendo diferentes elementos no mesmo estado de oxidação do mesmo grupo na tabela periódica, as forças dos ácidos aumentam com o aumento da eletronegatividade do elemento central.



Ao contrário do que poderíamos esperar, o H_3PO_3 é um ácido mais forte que o HNO_2 . Cuidado deve ser usado para comparar ácidos que têm estruturas semelhantes. Por exemplo, H_3PO_2 , que tem dois átomos de H ligados ao átomo de P, é um ácido mais forte do que H_3PO_3 , que tem um H átomo ligado ao átomo de

P. H_3PO_3 é um ácido mais forte que H_3PO_4 , que não tem átomos de H ligado ao átomo de P.

10-8 REAÇÕES ÁCIDO-BASE EM SOLUÇÕES AQUOSAS

Na aula anterior introduzimos reações ácido-base clássicas. Definimos a neutralização como a reação de um ácido com uma base para formar um sal e (na maioria dos casos) água. A maioria dos sais são compostos iônicos que contêm um cátion diferente de H^+ e um ânion diferente de OH^- ou O_2 . Os ácidos fortes comuns e as bases fortes comuns estão listados abaixo. Todos os outros ácidos comuns podem ser considerados fracos. Os outros hidróxidos de metais comuns (bases) são insolúveis em água.

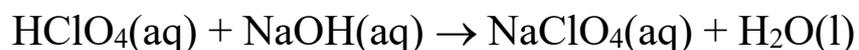
| <i>Common Strong Acids</i> | |
|----------------------------|-------------------------|
| Binary | Ternary |
| HCl | HClO_4 |
| HBr | HClO_3 |
| HI | HNO_3 |
| | H_2SO_4 |

| <i>Strong Bases</i> | |
|---------------------|-------------------|
| LiOH | |
| NaOH | |
| KOH | Ca(OH)_2 |
| RbOH | Sr(OH)_2 |
| CsOH | Ba(OH)_2 |

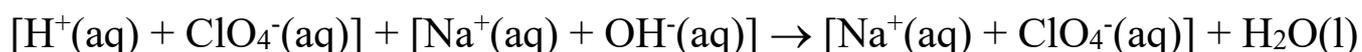
As reações de neutralização ácido-base de Arrhenius e Brønsted-Lowry têm uma coisa em comum. Eles envolvem a reação de um ácido com uma base para formar um sal que contém o cátion característico da base e o ânion característico do ácido. A água também é normalmente formada. Isso é indicado na equação da fórmula unitária. A forma geral da equação iônica líquida, no entanto, é diferente para diferentes reações ácido-base. As equações iônicas totais dependem da solubilidade e extensão da ionização ou dissociação de cada reagente e produto.

Ao escrever equações iônicas, sempre escrevemos as fórmulas das formas predominantes dos compostos em, ou em contato com, solução aquosa. Escrevendo equações iônicas a partir de equações de fórmulas unitárias requer um conhecimento das listas de ácidos fortes e bases fortes, bem como das

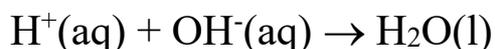
generalizações sobre solubilidades de compostos inorgânicos. Estude as Tabelas 4-8 e 4-9 com cuidado porque elas resumem muitas informações que você está prestes a usar novamente. Na Seção 4-2 examinamos algumas reações de ácidos fortes com bases fortes para formar sais solúveis. Vamos ilustrar um exemplo adicional. O ácido perclórico, HClO_4 , reage com o hidróxido de sódio para produzir perclorato de sódio, NaClO_4 , um sal iônico solúvel.



A equação iônica total para esta reação é:



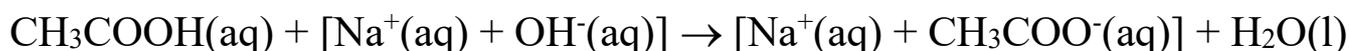
Eliminando os íons espectadores, Na^+ e ClO_4^- , dá a equação iônica líquida:



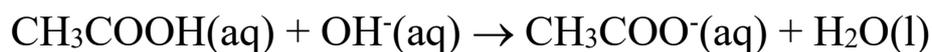
Esta é a equação iônica líquida para a reação de todos os ácidos fortes com bases fortes para formar sais solúveis e água. Muitos ácidos fracos reagem com bases fortes para formar sais solúveis e água. Por exemplo, ácido acético, CH_3COOH , reage com hidróxido de sódio, NaOH , para produzir acetato de sódio, NaCH_3COO .



A equação iônica total para esta reação é:



A eliminação de Na^+ de ambos os lados dá a equação iônica líquida:



Em termos gerais, a reação de um ácido monoprotico fraco com uma base forte para formar um sal solúvel pode ser representado como



EXEMPLO 10-1 Equações para Reações Ácido-Base

Escreva (a) a fórmula unitária, (b) a equação iônica total e (c) as equações iônicas líquidas para a neutralização completa de ácido fosfórico, H_3PO_4 , com hidróxido de potássio, KOH .

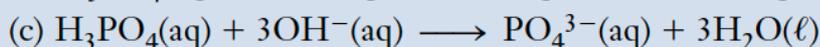
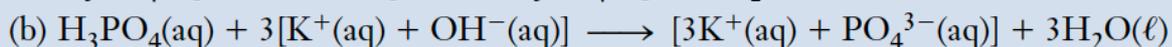
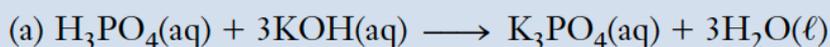
Plano

(a) O sal produzido na reação contém o cátion da base, K^+ , e o ânion PO_4^{3-} do ácido. O sal é o K_3PO_4 .

(b) H_3PO_4 é um ácido fraco – não está escrito na forma iônica. KOH é uma base forte, então é escrito na forma iônica. K_3PO_4 é um sal solúvel e, portanto, é escrito na forma iônica.

(c) Os íons espectadores são cancelados para dar a equação iônica líquida.

Solução



EXEMPLO 10-2 Equações para Reações Ácido-Base

Escreva (a) a fórmula unitária, (b) a equação iônica total e (c) as equações iônicas líquidas para a neutralização de amônia aquosa com ácido nítrico.

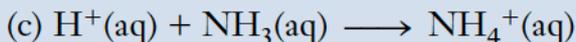
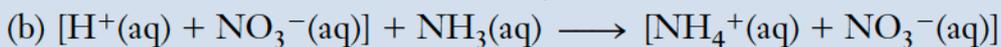
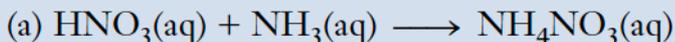
Plano

(a) O sal produzido na reação contém o cátion da base, NH_4^+ , e o ânion do ácido, NO_3^- . O sal é NH_4NO_3 .

(b) HNO_3 é um ácido forte - nós o escrevemos na forma iônica. A amônia é uma base fraca. NH_4NO_3 é um sal solúvel que é completamente dissociado - nós o escrevemos na forma iônica.

(c) Cancelamos os íons espectadores, NO_3^- , e obtemos a equação iônica líquida.

Solução



EXEMPLO 10-3 Preparação de Sais

Escreva a equação da fórmula unitária para a reação de um ácido e uma base que produzirá cada dos seguintes sais: (a) Na_3PO_4 , (b) $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2$, (c) MgSO_4 .

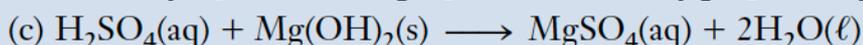
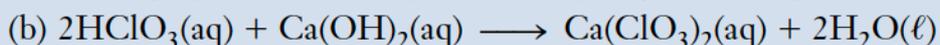
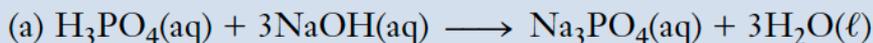
Plano

(a) O sal contém os íons Na^+ e PO_4^{3-} . Na^+ é o cátion da base forte, NaOH . PO_4^{3-} é o ânion do ácido fraco, H_3PO_4 . A reação de NaOH com H_3PO_4 deve portanto, produzir o sal desejado mais água.

(b) O cátion, Ca^{2+} , é da base forte, $\text{Ca}(\text{OH})_2$. O ânion, ClO_3^- , é do ácido forte, HClO_3 . A reação de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ com HClO_3 produzirá água e o sal desejado.

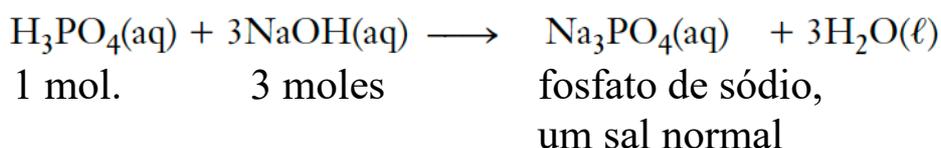
(c) MgSO_4 é o sal produzido na reação de $\text{Mg}(\text{OH})_2(\text{s})$ e $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq})$.

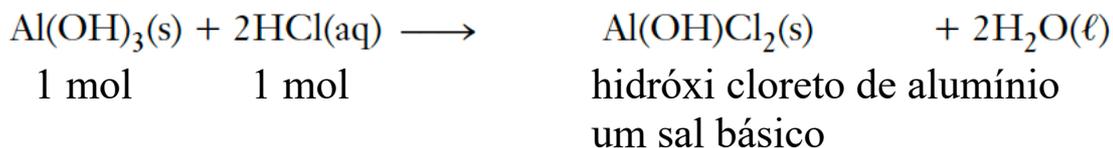
Solução



10-9 SAIS ÁCIDOS E SAIS BÁSICOS

Até este ponto, examinamos reações ácido-base nas quais quantidades estequiométricas de ácidos e bases de Arrhenius foram misturados. Essas reações formam sais normais. Como o nome implica, os sais normais não contêm átomos de H ionizáveis ou grupos OH. A neutralização completa do ácido fosfórico, H_3PO_4 , com hidróxido de sódio, NaOH , produz o sal normal, Na_3PO_4 . A equação para esta neutralização completa é:





Soluções aquosas de sais básicos não são necessariamente básicas, mas podem neutralizar ácidos, tal como,



A maioria dos sais básicos são bastante insolúveis em água.

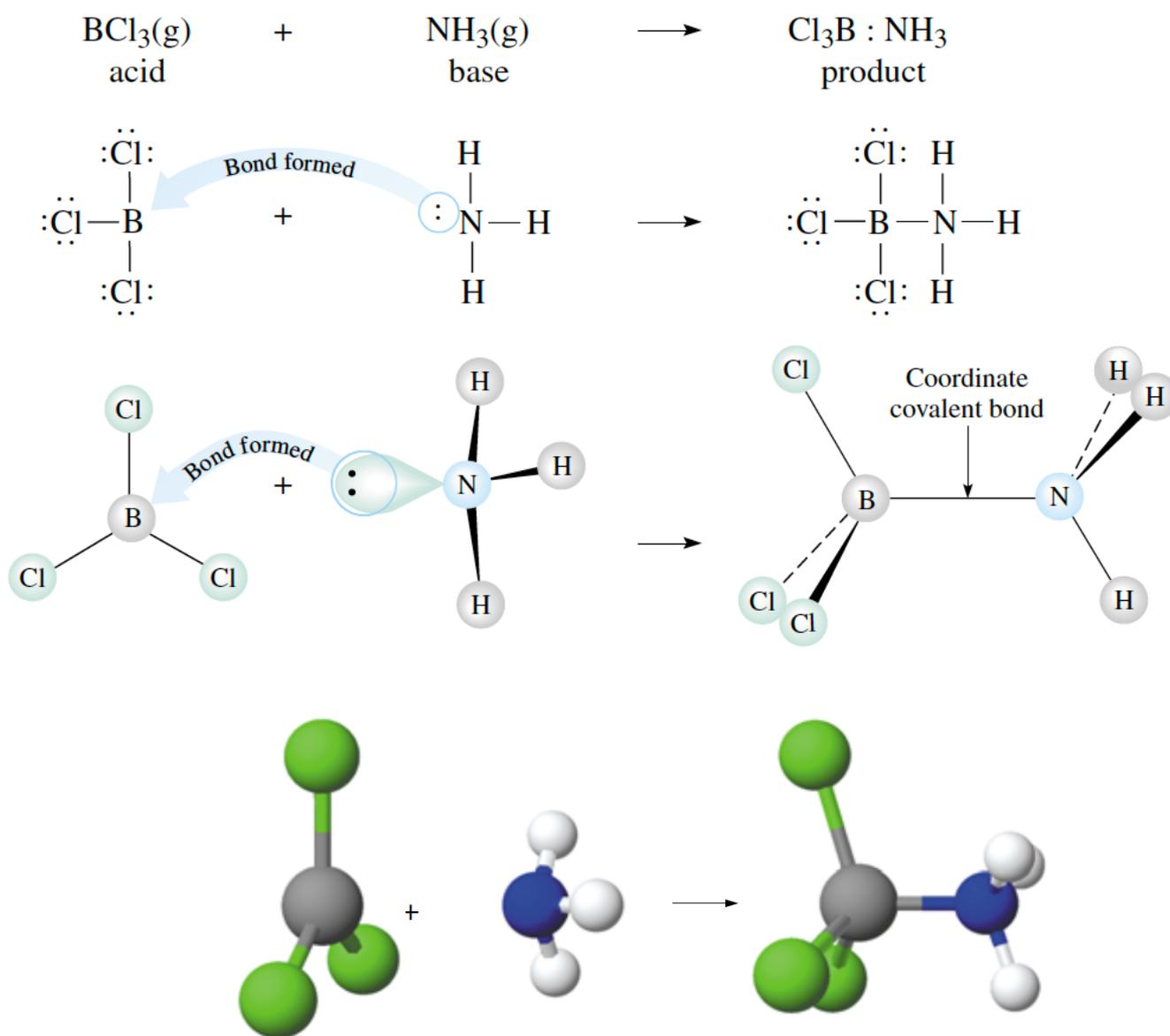
10-10 A TEORIA DE LEWIS

Em 1923, o professor G. N. Lewis (1875-1946) apresentou a mais abrangente das teorias ácido-base clássicas. Seguem as definições de Lewis.

Um ácido é qualquer espécie que pode compartilhar em um par de elétrons. Uma base é qualquer espécie que pode disponibilizar, ou “doar”, um par de elétrons.

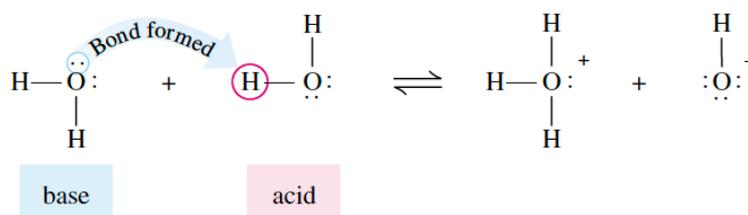
Essas definições não especificam que um par de elétrons deve ser transferido de um átomo para outro - apenas que um par de elétrons, residindo originalmente em um átomo, deve ser compartilhado entre dois átomos. A **neutralização** é definida como a formação de **ligação covalente coordenada**. Isso resulta em uma ligação covalente na qual ambos os elétrons são fornecidos por um átomo ou íon.

A reação do tricloreto de boro com amônia é uma reação ácido-base típica de Lewis.



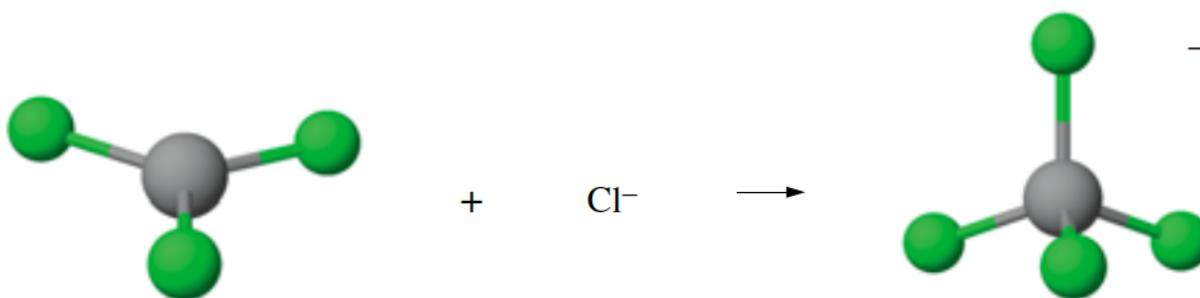
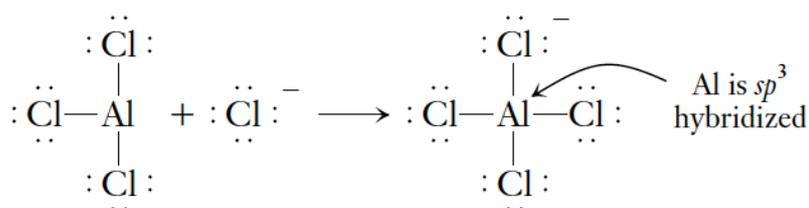
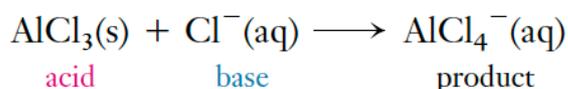
A teoria de Lewis é suficientemente geral para abranger todas as reações ácido-base que as outras teorias incluem, além de muitas reações adicionais, como a formação de complexos.

A autoionização da água (Seção 10-5) foi descrita em termos da teoria de Brønsted-Lowry. Na terminologia da teoria de Lewis, esta também é uma reação ácido-base. A aceitação de um próton, H^+ , por uma base envolve a formação de uma ligação covalente coordenada.

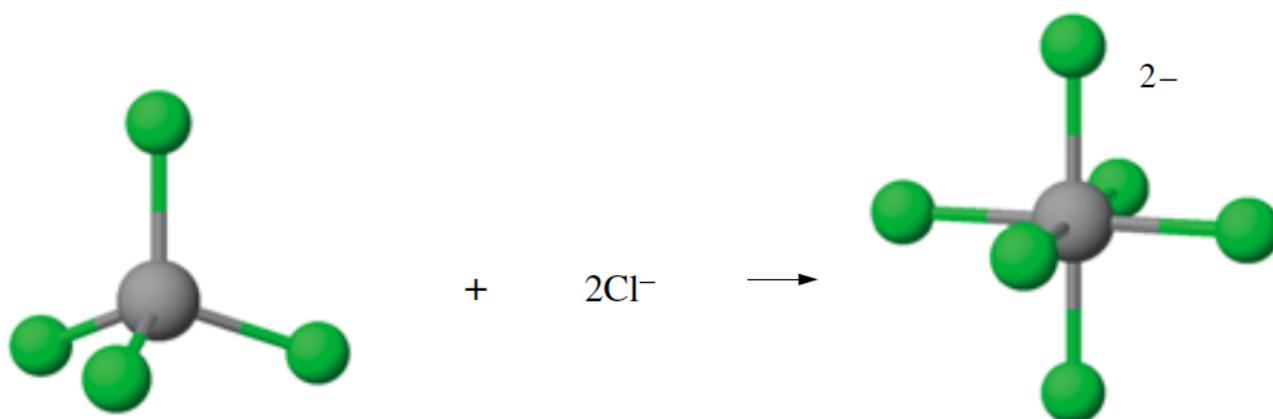
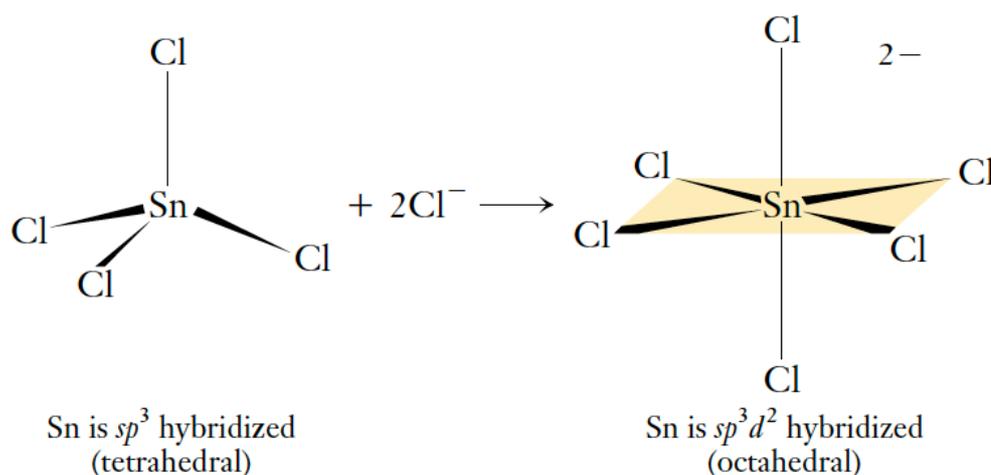
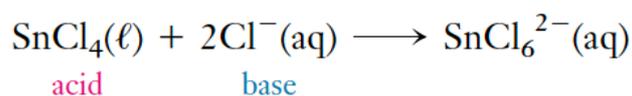


Teoricamente, qualquer espécie que contenha um par de elétrons não compartilhado poderia atuar como base. De fato, a maioria dos íons e moléculas que contêm pares de elétrons não compartilhados sofre algumas reações compartilhando seus pares de elétrons. Por outro lado, muitos ácidos de Lewis contêm apenas seis elétrons no nível de energia ocupado mais alto do elemento central. Eles reagem por aceitar uma participação em um par adicional de elétrons. Diz-se que essas espécies têm um sexteto aberto. Muitos compostos dos elementos do Grupo IIIA são ácidos de Lewis, como ilustrado pela a reação do tricloreto de boro com amônia, apresentada anteriormente.

O cloreto de alumínio anidro, AlCl_3 , é um ácido de Lewis comum que é usado para catalisar muitas reações orgânicas. AlCl_3 age como um ácido de Lewis quando se dissolve em ácido clorídrico para dar uma solução que contém íons AlCl_4^- .



Outros íons e moléculas se comportam como ácidos de Lewis pela expansão da camada de valência do elemento central. O cloreto de estanho anidro (IV) é um líquido incolor que também é frequentemente usado como catalisador ácido de Lewis. O átomo de estanho (Grupo IVA) pode expandir sua camada de valência utilizando orbitais d vazios. Ele pode aceitar compartilhamentos em dois pares de elétrons adicionais, pois sua reação com ácido clorídrico ilustra.



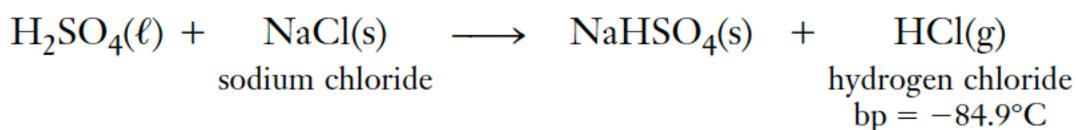
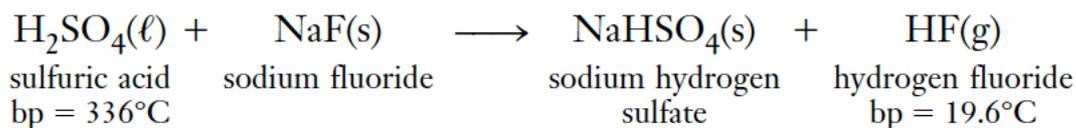
Muitas reações orgânicas e biológicas são reações ácido-base que não se encaixam as teorias de Arrhenius ou de Brønsted-Lowry. Químicos experientes acham que a teoria de Lewis é muito útil porque muitas outras reações químicas são cobertas por ela.

10-11 A PREPARAÇÃO DE ÁCIDOS

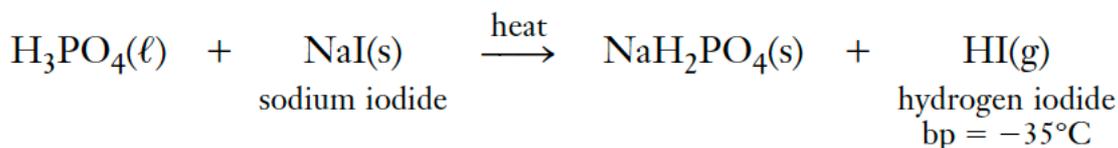
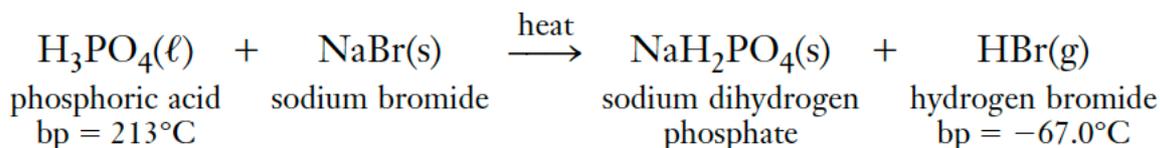
Os ácidos binários podem ser preparados pela combinação de elementos apropriados com hidrogênio.

Pequenas quantidades de haletos de hidrogênio (suas soluções são chamadas de ácidos halídricos) e outros ácidos voláteis são geralmente preparados pela adição de ácidos não voláteis concentrados aos sais apropriados. (Os ácidos sulfúrico e fosfórico são classificados como ácidos não voláteis porque eles têm pontos de ebulição muito mais altos do que outros ácidos comuns.) As reações de

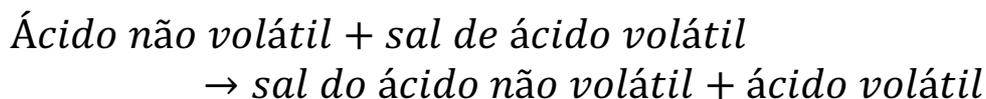
concentrados ácido sulfúrico com fluoreto de sódio sólido e cloreto de sódio produzem gases fluoreto de hidrogênio e cloreto de hidrogênio, respectivamente.



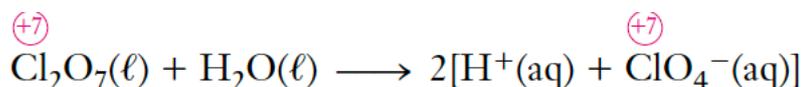
Como o ácido sulfúrico concentrado é um agente oxidante bastante forte, não pode ser usado para preparar brometo de hidrogênio ou iodeto de hidrogênio; em vez disso, são produzidos os halogênios livres. O ácido fosfórico, um ácido não oxidante, é colocado em brometo de sódio ou iodeto de sódio sólidos para produzir brometo de hidrogênio ou iodeto de hidrogênio, como mostram as seguintes equações:



Esse tipo de reação pode ser generalizado como:

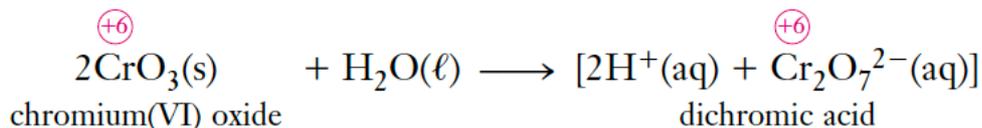
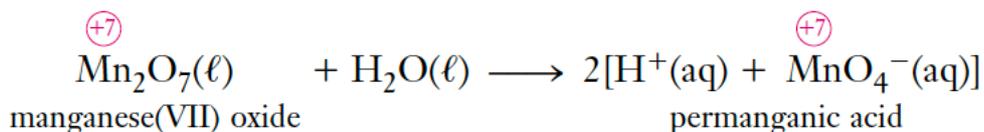


A dissolução de cada um dos haletos de hidrogênio gasosos em água dá o ácido. Na Seção 6-8, parte 2, vimos que muitos óxidos não metálicos, chamados anidridos ácidos, reagem com água para formar ácidos ternários sem alterações nos números de oxidação. Por exemplo, o heptóxido de dicloro, Cl_2O_7 , forma ácido perclórico quando se dissolve em água.



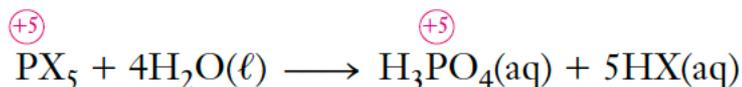
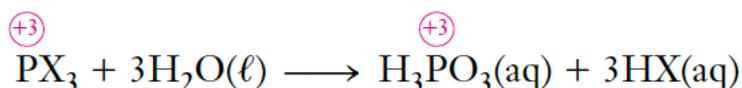
Alguns óxidos de metais de transição de alto estado de oxidação são óxidos ácidos; ou seja, eles se dissolvem em água para dar soluções de ácidos ternários.

Óxido de manganês (VII), Mn_2O_7 e óxido de cromo (VI), CrO_3 , são os exemplos mais comuns.



Nem o ácido permangânico nem o ácido dicrômico foram isolados na forma pura. Muitos sais estáveis de ambos são bem conhecidos.

Os haletos e oxihaleto de alguns não metais hidrolisam (reagem com a água) para produzir dois ácidos: um ácido halídrico (binário) e um oxiácido (ternário) do ametal. Os trihaletos de fósforo reagem com a água para produzir os ácidos halídricos e o ácido fosforoso correspondentes, um ácido diprótico fraco, enquanto os pentahaletos de fósforo dão ácido fosfórico e o ácido halídrico correspondente.



Não há mudanças nos números de oxidação nessas reações. Exemplos incluem as reações de PCl_3 e PCl_5 com H_2O .

