

CCM0114 – Química I

Ácido-Base

Equilíbrio químico, Conceitos de ácido e base, pH e titulação

Evolução dos conceitos sobre ácidos e bases

I) Arrhenius (final do Século XIX)

- Se destaca por seus estudos sobre dissociação iônica
- **Definição:**
 - Ácido = substância que se ioniza em água liberando H⁺ e ânions.
 - Base = substância que se ioniza com a água liberando OH⁻ e cátions.

Exemplos:



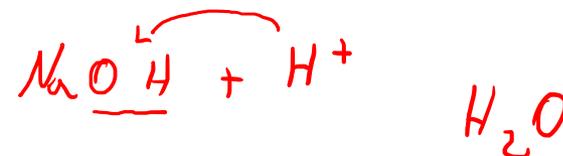
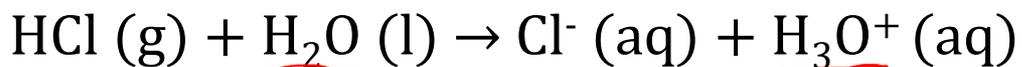
- **Limitações do modelo:**
 - Não explica o comportamento básico de espécies como NH₃.
 - Não explica como poderia ocorrer em outros solventes.

Evolução dos conceitos sobre ácidos e bases

II) Bronsted-Lowry (Século XX)

- Estudos independentes entre esses dois cientistas;
- **Definição:**
 - Ácido = espécie que doa H^+ em uma reação química.
 - Base = espécie que recebe H^+ em uma reação química.

Exemplos:



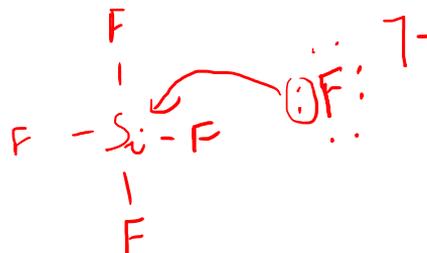
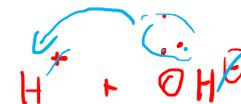
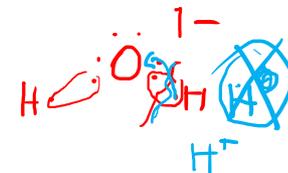
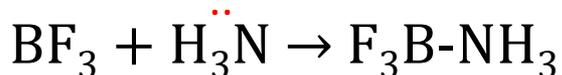
- **Explica situações como NH_3 .**
- **Limitações do modelo:**
 - Vale apenas para soluções aquosas. Não vale para outros solventes.

Evolução dos conceitos sobre ácidos e bases

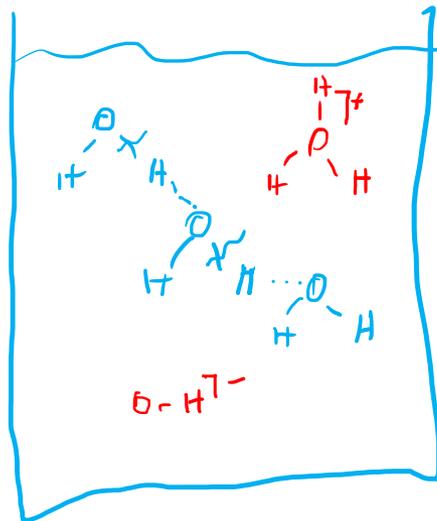
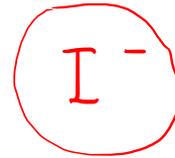
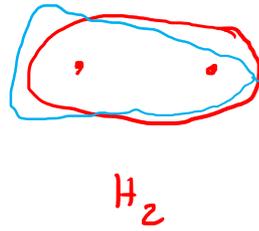
III) Lewis (Século XX)

- Estudos sobre interações entre espécies e ligações químicas.
- **Definição:**
 - Ácido = espécie que recebe um par de elétrons.
 - Base = espécie que doa o par de elétrons.

Exemplos:



- **Modelo mais abrangente sobre ácidos e bases, vale para qualquer sistema, não apenas aquoso.**

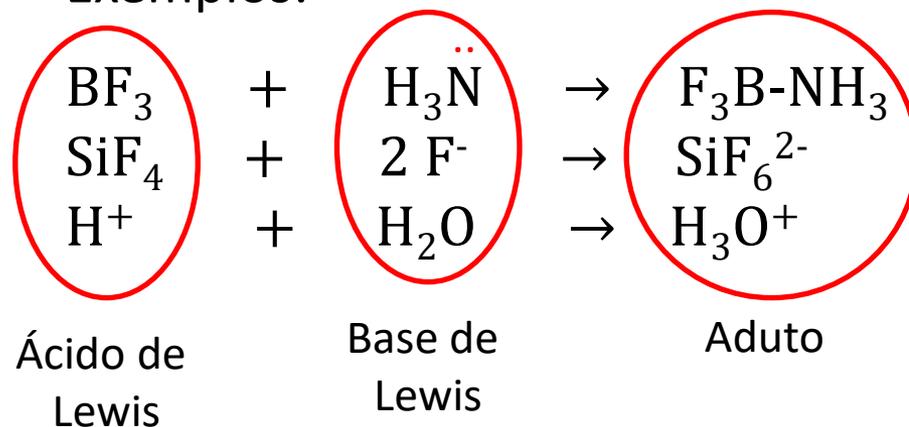


Evolução dos conceitos sobre ácidos e bases

III) Lewis (Século XX)

- Estudos sobre interações entre espécies e ligações químicas.
- **Definição:**
 - Ácido = espécie que recebe um par de elétrons.
 - Base = espécie que doa o par de elétrons.

Exemplos:



Alphabetical Index

A	B	C	D	E	F
G	H	I	J	K	L
M	N	O	P	Q	R
S	T	U	V	W	XYZ

Additional Indexes

- Physical Constants
- Units of Measure
- Physical Quantities
- SI Prefixes
- Ring Index
- General Formulae
- Exact Formulae
- Source Documents
- Terms by IUPAC Div.

Version 3.0.1 (6465 Terms)

Download Vocabulary
[PDF](#) | [JSON](#) | [XML](#)

ISBN: 0-9678550-9-8

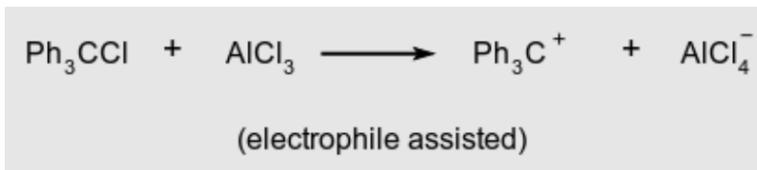
DOI: 10.1351/goldbook

ionization

Online use... ▾


<https://doi.org/10.1351/goldbook.I03183>

The generation of one or more ions. It may occur, e.g. by loss of an electron from a neutral molecular entity, by the unimolecular heterolysis of such an entity into two or more ions, or by a heterolytic substitution reaction involving neutral molecules, such as:



The loss of an electron from a singly, doubly, etc. charged cation is called second, third, etc. ionization. This terminology is used especially in mass spectroscopy.

See also: dissociation, ionization energy

Source:

PAC, 1994, 66, 1077. (*Glossary of terms used in physical organic chemistry (IUPAC Recommendations 1994)*) on page 1127 [[Terms](#)] [[Paper](#)]

Cite as: IUPAC. *Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. (the "Gold Book")*. Compiled by A. D. McNaught and A. Wilkinson. Blackwell Scientific Publications, Oxford (1997). Online version (2019-) created by S. J. Chalk. ISBN 0-9678550-9-8. <https://doi.org/10.1351/goldbook>.

Alphabetical Index

A	B	C	D	E	F
G	H	I	J	K	L
M	N	O	P	Q	R
S	T	U	V	W	XYZ

Additional Indexes

[Physical Constants](#)[Units of Measure](#)[Physical Quantities](#)[SI Prefixes](#)[Ring Index](#)[General Formulae](#)[Exact Formulae](#)[Source Documents](#)[Terms by IUPAC Div.](#)

Version 3.0.1 (6465 Terms)

Download Vocabulary
[PDF](#) | [JSON](#) | [XML](#)

ISBN: 0-9678550-9-8

DOI: 10.1351/goldbook

dissociation

Online use... ▾

<https://doi.org/10.1351/goldbook.D01801>

1. The separation of a molecular entity into two or more molecular entities (or any similar separation within a polyatomic molecular entity). Examples include unimolecular heterolysis and homolysis, and the separation of the constituents of an ion pair into free ions.
2. The separation of the constituents of any aggregate of molecular entities.

In both senses dissociation is the reverse of association.

Source:

PAC, 1994, 66, 1077. (*Glossary of terms used in physical organic chemistry (IUPAC Recommendations 1994)*) on page 1107 [[Terms](#)] [[Paper](#)]

Cite as: IUPAC. *Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. (the "Gold Book").* Compiled by A. D. McNaught and A. Wilkinson. Blackwell Scientific Publications, Oxford (1997). Online version (2019-) created by S. J. Chalk. ISBN 0-9678550-9-8. <https://doi.org/10.1351/goldbook>.

[Div. III](#) [PDF](#) [Text](#) [JSON](#) [History](#) [Feedback](#)

Last revised: February 24, 2014

Alphabetical Index

A	B	C	D	E	F
G	H	I	J	K	L
M	N	O	P	Q	R
S	T	U	V	W	XYZ

Additional Indexes

[Physical Constants](#)[Units of Measure](#)[Physical Quantities](#)[SI Prefixes](#)[Ring Index](#)[General Formulae](#)[Exact Formulae](#)[Source Documents](#)[Terms by IUPAC Div.](#)

Version 3.0.1 (6465 Terms)

Download Vocabulary
[PDF](#) | [JSON](#) | [XML](#)

ISBN: 0-9678550-9-8

DOI: 10.1351/goldbook

solvation

Online use... ▾

<https://doi.org/10.1351/goldbook.S05747>

Any stabilizing interaction of a solute (or solute moiety) and the solvent or a similar interaction of solvent with groups of an insoluble material (i.e. the ionic groups of an ion-exchange resin). Such interactions generally involve electrostatic forces and van der Waals forces, as well as chemically more specific effects such as hydrogen bond formation.

See also: [cybotactic region](#)

Source:

PAC, 1994, 66, 1077. (*Glossary of terms used in physical organic chemistry (IUPAC Recommendations 1994)*) on page 1164 [[Terms](#)] [[Paper](#)]

Cite as: IUPAC. *Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. (the "Gold Book")*. Compiled by A. D. McNaught and A. Wilkinson. Blackwell Scientific Publications, Oxford (1997). Online version (2019-) created by S. J. Chalk. ISBN 0-9678550-9-8. <https://doi.org/10.1351/goldbook>.

Div. III

PDF

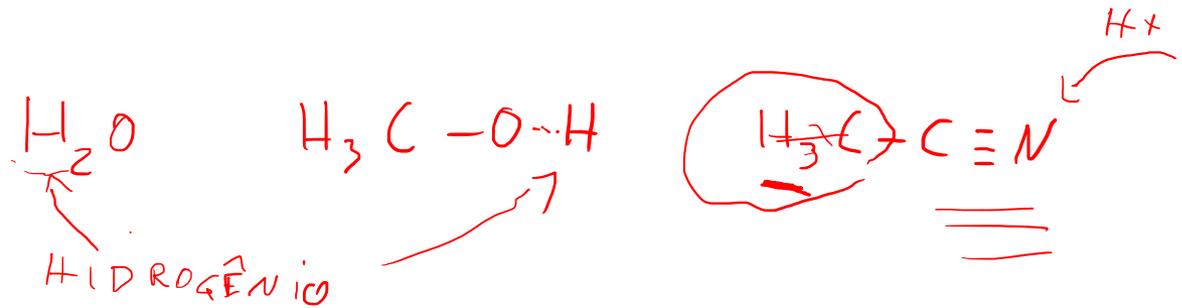
Text

JSON

History

Feedback

Last revised: February 24, 2014



Nesse momento, vamos dar mais ênfase ao modelo de Bronsted-Lowry...



K_w

$$K = \frac{[\text{H}_3\text{C}-\text{O}^-][\text{H}^+]}{[\text{H}_3\text{C}-\text{OH}]}$$

↓

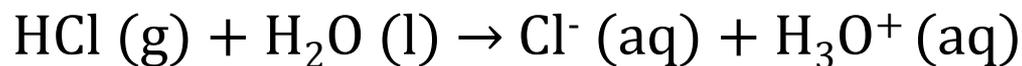
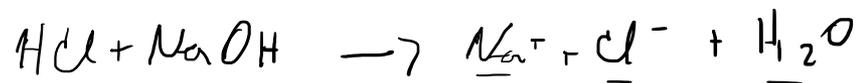
Ácido / Base

Bronsted-Lowry

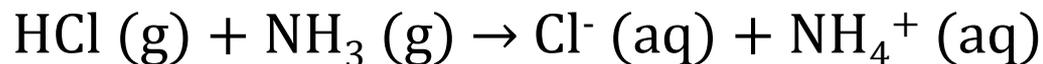
Estudos independentes entre esses dois cientistas;

- **Definição:**

- Ácido = espécie que doa H⁺ em uma reação química.
- Base = espécie que recebe H⁺ em uma reação química.



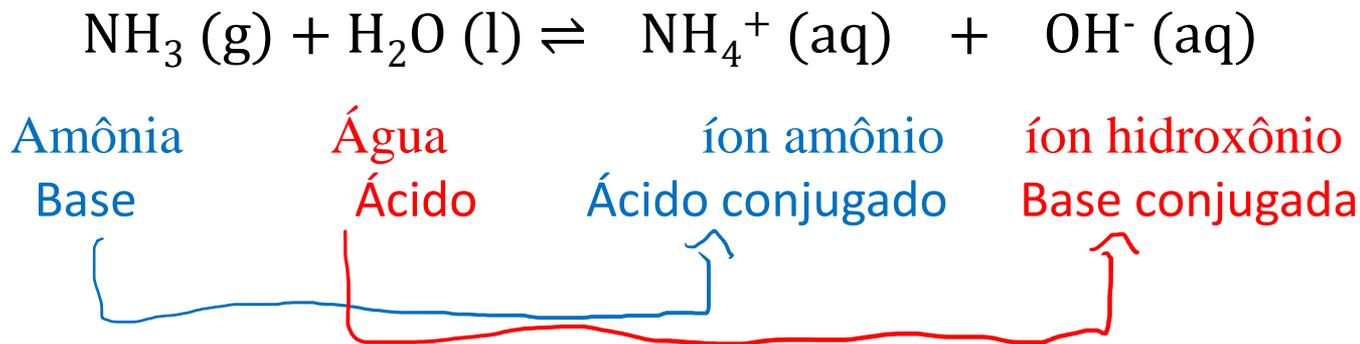
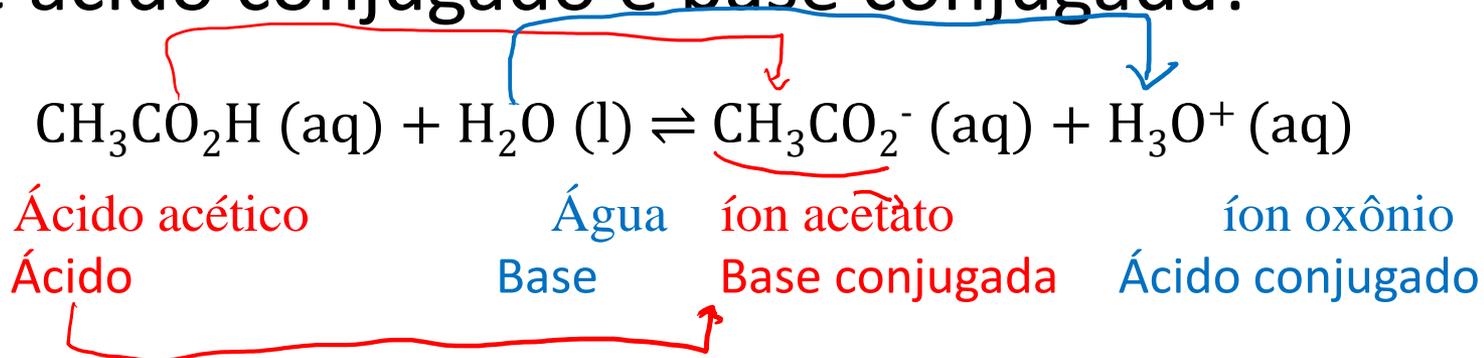
Ácido Base íon cloreto íon oxônio



Ácido Base íon cloreto íon amônio

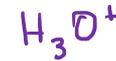
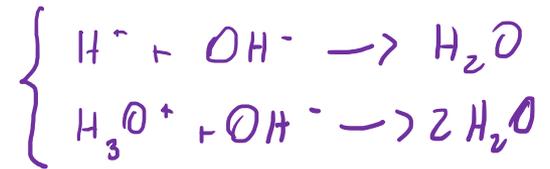
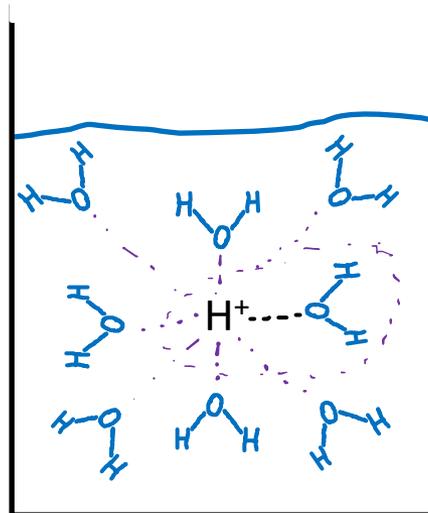
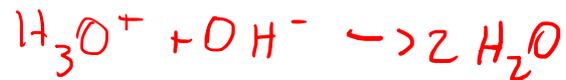
Ácido e base conjugados

- Surge, na teoria de Bronsted-Lowry o conceito de ácido conjugado e base conjugada!



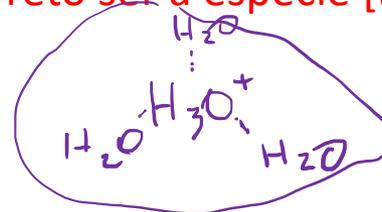
- Uma pausa para tratar de solvatação...

Como um H⁺ estará em solução aquosa?



Na prática ele não estará sozinho!! Veremos a espécie H₃O⁺!!

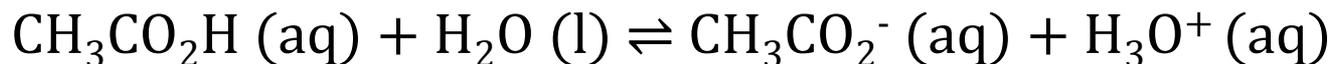
Alguns estudos apontam para o mais correto ser a espécie [(H₃O)(H₂O)₃]⁺ ou [H₉O₄]⁺



Voltando aos pares conjugados

- Todo ácido, ao se dissociar, forma uma base conjugada.
- Toda base, ao se dissociar, forma um ácido conjugado.
- Reações ácido-base formam pares conjugados –ácido – base!
- A água pode ser tanto ácido quanto Base de Brownsted-Lowry!!

Exemplo de ácidos conjugados...



Ácido acético

Ácido

Base

Água

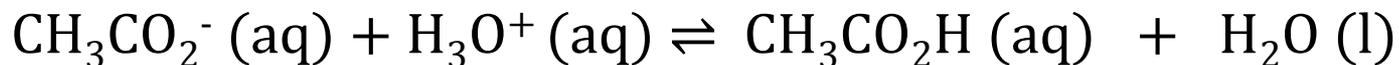
Base conjugada

íon acetato

Ácido conjugado

íon oxo

Reação inversa...



Base

Ácido

Ácido conjugado

Base conjugada

E o que isso nos diz?

Força de ácidos e bases...

- O que significa um ácido / base ser forte?

- Ácido forte é um bom doador de H^+ ! $\rightsquigarrow HCl / Cl^-$
 - Base forte é uma boa receptora de H^+ . HA_c / Ac^-

- Portanto, os pares conjugados...

- A Base conjugada do ácido forte tem baixa tendência a receber o próton...
 - O ácido conjugado da base forte tem baixa tendência a doar o próton!



Conclusão...



- Ácido forte gera base conjugada fraca!



- Ácido fraco gera base conjugada forte!

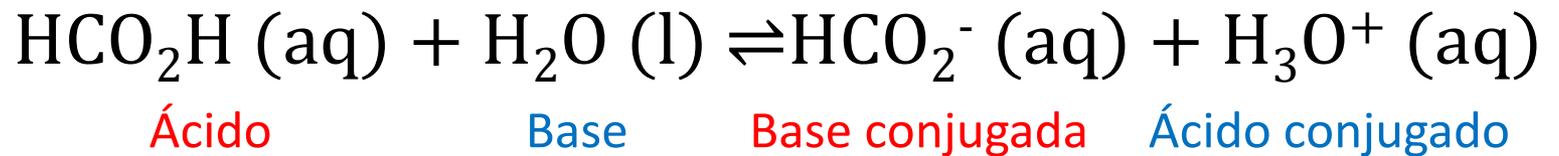
- Base forte gera ácido conjugado fraco!



- Base fraca gera ácido conjugado forte!



E o caso da água?



A água pode ter o comportamento tanto de ácido quanto de base

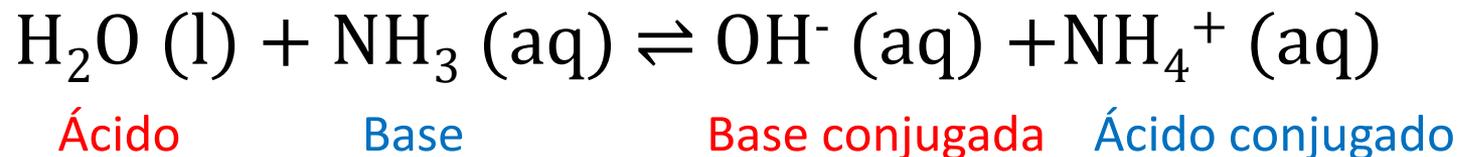


Tabela 6.1 As forças relativas de ácidos e suas bases conjugadas

	Ácido conjugado		Base conjugada	
<p>Força crescente do ácido</p> 	$\text{HClO}_4 (\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} (\text{l}) \rightleftharpoons$ ácido perclórico	\rightleftharpoons	$\text{H}_3\text{O}^+ (\text{aq}) + \text{ClO}_4^- (\text{aq})$ íon perclorato	<p>Força crescente da base</p> 
	$\text{HCl} (\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} (\text{l}) \rightleftharpoons$ ácido clorídrico	\rightleftharpoons	$\text{H}_3\text{O}^+ (\text{aq}) + \text{Cl}^- (\text{aq})$ íon cloreto	
	$\text{H}_2\text{SO}_4 (\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} (\text{l}) \rightleftharpoons$ ácido sulfúrico	\rightleftharpoons	$\text{H}_3\text{O}^+ (\text{aq}) + \text{HSO}_4^- (\text{aq})$ íon hidrogenossulfato	
	$\text{H}_3\text{O}^+ (\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} (\text{l}) \rightleftharpoons$ íon oxônio	\rightleftharpoons	$\text{H}_3\text{O}^+ (\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} (\text{l})$ água	
	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} (\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} (\text{l}) \rightleftharpoons$ ácido etanoico	\rightleftharpoons	$\text{H}_3\text{O}^+ (\text{aq}) + \text{CH}_3\text{CO}_2^- (\text{aq})$ íon etanoato	
	$\text{NH}_4^+ (\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} (\text{l}) \rightleftharpoons$ íon amônio	\rightleftharpoons	$\text{H}_3\text{O}^+ (\text{aq}) + \text{NH}_3 (\text{aq})$ amônia	
	$\text{H}_2\text{O} (\text{l}) + \text{H}_2\text{O} (\text{l}) \rightleftharpoons$ água	\rightleftharpoons	$\text{H}_3\text{O}^+ (\text{aq}) + \text{OH}^- (\text{aq})$ íon hidroxila	
	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} (\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} (\text{l}) \rightleftharpoons$ etanol	\rightleftharpoons	$\text{H}_3\text{O}^+ (\text{aq}) + \text{C}_2\text{H}_5\text{O}^- (\text{aq})$ íon etóxido	
Ácido mais forte			Base mais fraca	
Ácido mais fraco			Base mais forte	

E as constantes de equilíbrio?

Suponha um ácido genérico HA...



$$K_c = \frac{\sigma_{\text{H}_3\text{O}^+} \sigma_{\text{A}^-}}{\sigma_{\text{HA}} \cdot \sigma_{\text{H}_2\text{O}}}$$

$$K_c = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}][\text{H}_2\text{O}]}$$

1

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

- Portanto, K_a ou constante de acidez ou constante ácida, é um caso particular de constante de equilíbrio!

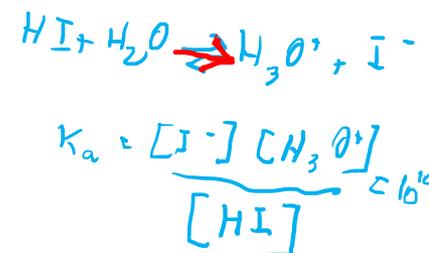
Constante básica

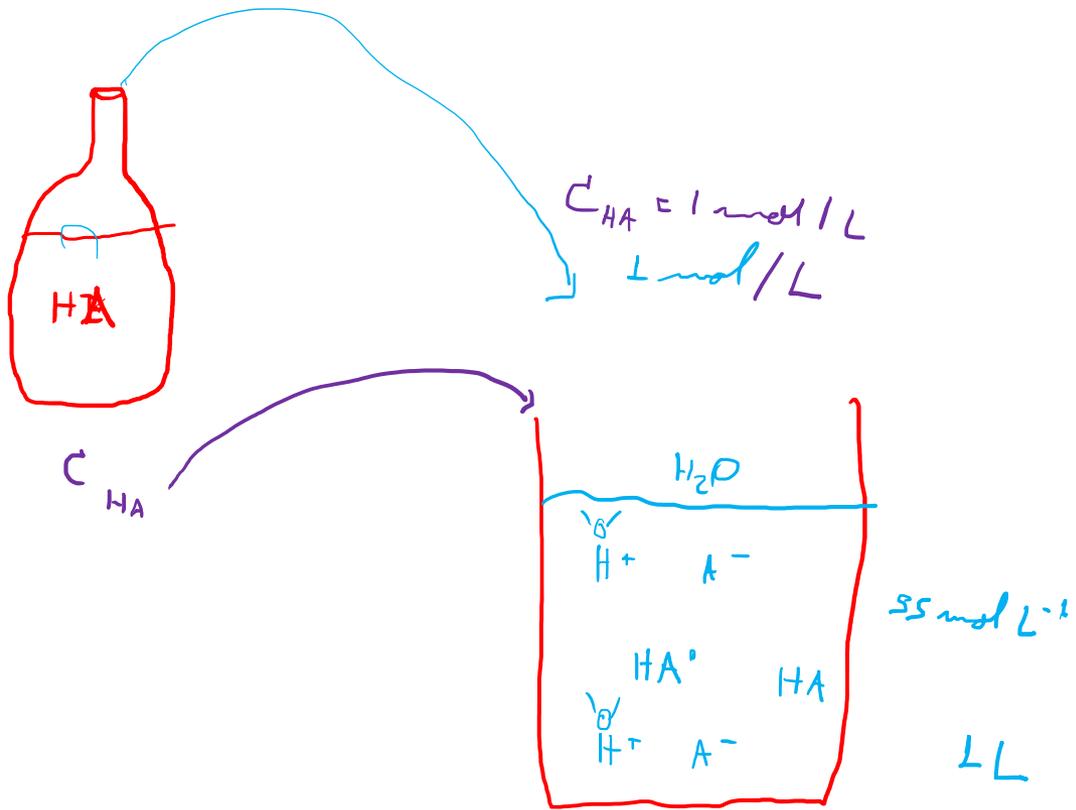
- Para se evitar trabalhar com valores muito pequenos, é comum linearizar essa escala através da aplicação de um logaritmo.

$$pK_a = -\log_{10} K_a$$

Tabela 6.2 Constantes de acidez (K_a) e valores de pK_a para alguns ácidos comuns a 298 K

Ácido		$K_a/\text{mol dm}^{-3}$	pK_a	
Ácido iodídrico	HI	1×10^{10}	-10	 <p>Ácido mais forte</p> <p>Ácidos fortes</p>
Ácido perclórico [ácido clórico(VII)]	HClO ₄	1×10^{10}	-10	
Ácido hidrobromídico	HBr	1×10^9	-9	
Ácido clorídrico	HCl	1×10^7	-7	
Ácido sulfúrico [ácido sulfúrico(VI)]	H ₂ SO ₄	1×10^3	-3	
Ácido nítrico [ácido nítrico(V)]	HNO ₃	25	-1,4	
Ácido tricloroetanoico	CCl ₃ CO ₂ H	$2,2 \times 10^{-1}$	0,66	
Ácido cloroso [ácido clórico(III)]	HClO ₂	$1,1 \times 10^{-2}$	1,94	
Ácido fluorídrico	HF	$6,3 \times 10^{-4}$	3,20	
Ácido nitroso [ácido nítrico(III)]	HNO ₂	$5,6 \times 10^{-4}$	3,25	
Ácido metanoico	HCO ₂ H	$1,8 \times 10^{-4}$	3,75	<p>Ácidos fracos</p> <p>Ácido mais fraco</p>
Ácido benzoico	C ₆ H ₅ CO ₂ H	$6,3 \times 10^{-5}$	4,20	
Ácido etanoico	CH ₃ CO ₂ H	$1,7 \times 10^{-5}$	4,76	
Ácido propanoico	CH ₃ CH ₂ CO ₂ H	$1,3 \times 10^{-5}$	4,87	
Ácido carbônico	H ₂ CO ₃	$4,5 \times 10^{-7}$	6,35	
Ácido hipocloroso [ácido clórico(I)]	HOCl	$4,0 \times 10^{-8}$	7,40	
Ácido cianídrico	HCN	$6,2 \times 10^{-10}$	9,21	
Fenol	C ₆ H ₅ OH	$1,0 \times 10^{-10}$	9,99	





$$K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]}$$



$$[H_3O^+][I^-] = 10^{10} \times [HI]$$

$$[HA] =$$

~~~~~  
 $c_{HA} \Rightarrow$  NOMINAL  
 $[HA] \Rightarrow$  APÓS O EQ.

**Tabela 6.2** Constantes de acidez ( $K_a$ ) e valores de  $pK_a$  para alguns ácidos comuns a 298 K

| Ácido                                    |                                | $K_a/\text{mol dm}^{-3}$ | $pK_a$ |                                                                                                                                  |
|------------------------------------------|--------------------------------|--------------------------|--------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Ácido iodídrico                          | HI                             | $1 \times 10^{10}$       | -10    |  <p>Ácido mais forte</p> <p>Ácidos fortes</p> |
| Ácido perclórico<br>[ácido clórico(VII)] | HClO <sub>4</sub>              | $1 \times 10^{10}$       | -10    |                                                                                                                                  |
| Ácido hidrobromídico                     | HBr                            | $1 \times 10^9$          | -9     |                                                                                                                                  |
| Ácido clorídrico                         | HCl                            | $1 \times 10^7$          | -7     |                                                                                                                                  |
| Ácido sulfúrico<br>[ácido sulfúrico(VI)] | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | $1 \times 10^3$          | -3     |                                                                                                                                  |
| Ácido nítrico<br>[ácido nítrico(V)]      | HNO <sub>3</sub>               | 25                       | -1,4   |                                                                                                                                  |

- Efeito de nivelamento: ácidos fortes são completamente ionizados em água e parecem ter forças iguais.
- Usando um solvente pior receptor de H<sup>+</sup>: afeta o  $pK_a$ .

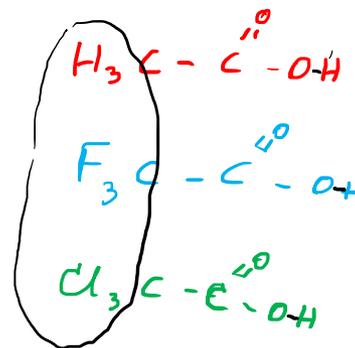
- $pK_a$  do HCl em água = -7
- $pK_a$  do HCl em acetonitrila = 8,9.

$$K_a = \frac{[H_3O^+][Cl^-]}{[HCl]} = 10^7$$

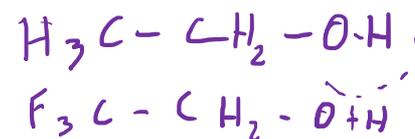
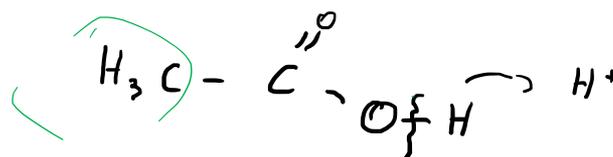


# Visão microscópica do processo...

- Ordene em ordem crescente de pKa entre:
  - ácido acético
  - ácido trifluoroacético
  - ácido tricloroacético

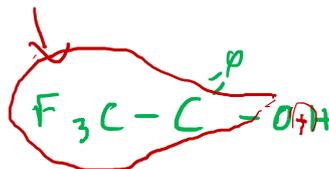


Justifique!



eletronegativo

força da ligação



# Visão microscópica do processo...

- $\text{F}_3\text{C}-\text{C}(=\text{O})\text{OH}$  (ácido trifluoroacético):  $\text{pK}_a = 0,23$
- $\text{Cl}_3-\text{C}(=\text{O})\text{OH}$  (ácido tricloroacético):  $\text{pK}_a = 0,66$
- $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(=\text{O})\text{OH}$  (ácido acético):  $\text{pK}_a = 4,75$

# E as constantes de equilíbrio?

Suponha uma base genérica B...



$$K_c = \frac{[BH^+][OH^-]}{[B][H_2O]}$$

1

$$K_c = K_b = \frac{[BH^+(aq)][OH^-(aq)]}{[B(aq)]}$$

- Portanto,  $K_b$  ou constante de basicidade ou constante básica, é também um caso particular de constante de equilíbrio!

# Constante básica

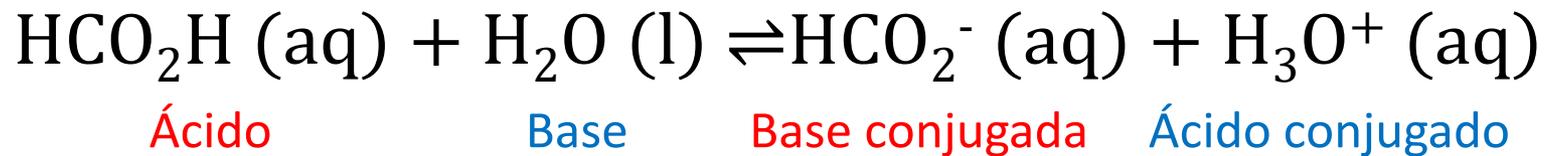
- Novamente, para se evitar trabalhar com valores muito pequenos, é comum linearizar essa escala através da aplicação de um logaritmo.

$$pK_b = -\log_{10} K_b$$

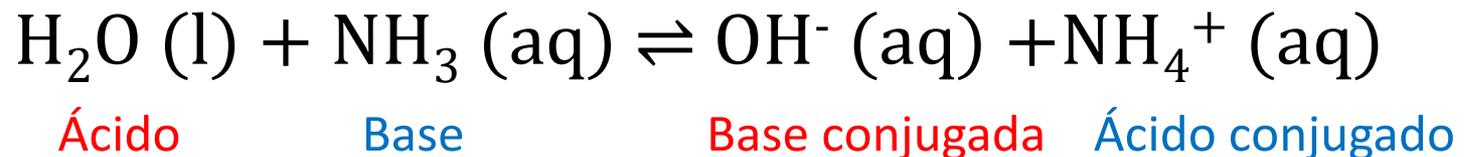
**Tabela 6.4** Constantes de acidez ( $K_a$ ) e valores de  $pK_a$  para os ácidos conjugados de algumas bases fracas a 298 K (25°C). O  $pK_b$  da base também é mostrado

| Base          |                                      | Ácido conjugado                         | $K_a/\text{mol dm}^{-3}$ | $pK_a$ | $pK_b$ |                                                                                                                                   |
|---------------|--------------------------------------|-----------------------------------------|--------------------------|--------|--------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Ureia         | $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$           | $\text{CO}(\text{NH}_2)(\text{NH}_3)^+$ | $7,8 \times 10^{-1}$     | 0,11   | 13,89  |  <p>Base mais fraca</p> <p>Base mais forte</p> |
| Fenilamina    | $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$    | $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+$     | $1,3 \times 10^{-5}$     | 4,87   | 9,13   |                                                                                                                                   |
| Piridina      | $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$       | $\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}^+$       | $5,9 \times 10^{-6}$     | 5,23   | 8,77   |                                                                                                                                   |
| Hidrazina     | $\text{NH}_2\text{NH}_2$             | $\text{NH}_2\text{NH}_3^+$              | $7,9 \times 10^{-9}$     | 8,1    | 5,9    |                                                                                                                                   |
| Amônia        | $\text{NH}_3$                        | $\text{NH}_4^+$                         | $5,6 \times 10^{-10}$    | 9,25   | 4,75   |                                                                                                                                   |
| Trimetilamina | $(\text{CH}_3)_3\text{N}$            | $(\text{CH}_3)_3\text{NH}^+$            | $1,6 \times 10^{-10}$    | 9,80   | 4,20   |                                                                                                                                   |
| Metilamina    | $\text{CH}_3\text{NH}_2$             | $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$              | $2,2 \times 10^{-11}$    | 10,66  | 3,34   |                                                                                                                                   |
| Trietilamina  | $(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3\text{N}$ | $(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3\text{NH}^+$ | $1,8 \times 10^{-11}$    | 10,75  | 3,25   |                                                                                                                                   |

# E o caso da água?



A água pode ter o comportamento tanto de ácido quanto de base



# Ionização da água

- Em sua maioria, a água pura encontra-se na forma neutra (H<sub>2</sub>O). Há entretanto, uma pequena taxa de autoionização:



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

1

$$K_c = K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$$

**Tabela 6.3** O efeito da temperatura no  $K_w$  e no pH da água pura

| Temperatura/°C | Temperatura/K | $K_w/\text{mol}^2\text{dm}^{-6}$ | pH   |
|----------------|---------------|----------------------------------|------|
| 0              | 273           | $1,5 \times 10^{-15}$            | 7,41 |
| 10             | 283           | $3,0 \times 10^{-15}$            | 7,26 |
| 20             | 293           | $6,8 \times 10^{-15}$            | 7,08 |
| 25             | 298           | $1,0 \times 10^{-14}$            | 7,00 |
| 30             | 303           | $1,5 \times 10^{-14}$            | 6,91 |
| 40             | 313           | $3,0 \times 10^{-14}$            | 6,76 |
| 50             | 323           | $5,5 \times 10^{-14}$            | 6,63 |
| 60             | 333           | $9,5 \times 10^{-14}$            | 6,51 |

# A escala de pH

- pH é uma escala conveniente para se medir valores da concentração de  $H^+$  em um sistema!

$$pH = -\log_{10}[H_3O^+ (aq)]$$

- A escala varia de 0 a 14, mas podem existir valores menores que zero e maiores que 14.