

## TEORIA DE ÁCIDOS E BASES

### Proposição de S. Arrhenius (1887)

Substâncias produtoras de **íons hidrogênio** em água fossem chamadas de **ácidos**

Substâncias produtoras de **íons hidroxila** em água fossem chamadas de **bases**.

Desde esta primeira definição, o conceito de um ácido ou base tem sido estendido e redefinido para explicar de uma forma mais completa os **termos acidez e basicidade** e a participação do solvente nos equilíbrios ácido - base

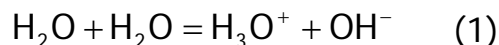
### Proposição de J.N. Brønsted e T.M. Lowry (1923)

**Ácido** como a espécie doadora de prótons

**Base** como receptadora de prótons

Esta definição provou ser mais abrangente e consegue levar em conta a influência do solvente (além da água) em equilíbrio ácido - base.

A dissociação da água é descrita pelo equilíbrio:



$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 1,0 \times 10^{-14} \text{ a } 25^\circ\text{C} \quad (2)$$

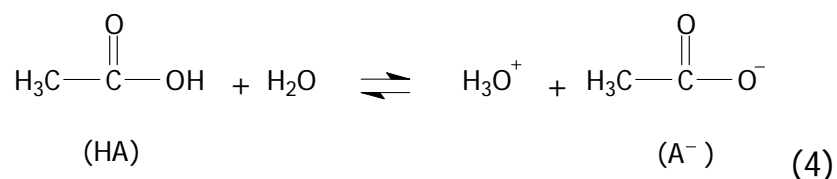
onde  $K_w$  é a constante de auto-dissociação da água. Neste equilíbrio a água tem características tanto de ácido como de base. A água pode ter ambas as características devido a poder formar dois pares ácido/base de Brønsted:  $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-$ .

Em água pura as concentrações de  $\text{H}_3\text{O}^+$  e  $\text{OH}^-$  são iguais:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = \sqrt{K_w} = 1,0 \times 10^{-7} \text{ a } 25^\circ\text{C} \quad (3)$$

Ocorrendo a situação onde  $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-]$ , diz-se que a solução está neutra (nem ácida, nem básica).

A adição de um ácido, como por exemplo do **ácido acético**, à água faz com que haja a criação de um íon  $\text{H}_3\text{O}^+$  adicional pois o ácido orgânico doa um próton à molécula de água.



**Ácido**

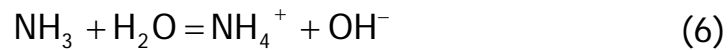
**Base Conjugada**

A expressão da constante de equilíbrio para esta reação é dada por:

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = 1,76 \times 10^{-5} \quad (5)$$

onde  $K_a$  representa a constante de dissociação ácida para o ácido acético (um ácido monoprótico fraco representado pelo símbolo HA). O ânion do ácido, íon acetato, está representado, na Eq. (4), pelo símbolo  $\text{A}^-$ . Assim, o ácido acético age como um doador de prótons e a água age como um receptor de prótons. A concentração de  $\text{H}_3\text{O}^+$  aumenta e a concentração de  $\text{OH}^-$  deve decrescer devido a que as concentrações estão relacionadas pela expressão da constante de equilíbrio como apresentado pela Eq. (2).

Supondo que seja adicionado à água pura um pouco de amônia. A amônia reage com a água como uma base de Brønsted, recebendo um próton da água e deixando íons  $\text{OH}^-$  em solução.



**Base**      **Ác. Conjugado**

A constante de equilíbrio para esta reação é

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} = 1,80 \times 10^{-5} \quad (7)$$

onde  $K_b$  é chamada de constante de dissociação básica. Neste caso, a água age com uma base (receptor de prótons) com respeito a ácidos que são ácidos mais fortes que a água e, como um ácido (doador de prótons), com bases que são bases mais fortes que a água.

As concentrações típicas de  $\text{H}_3\text{O}^+$  e  $\text{OH}^-$  em solução variam de  $10^{-1}$  M a  $10^{-14}$  M. Devido à dificuldade de expressar graficamente de forma linear esta variação de concentração é utilizada uma escala logarítmica que fornece um comprimento igual na escala para cada potência de 10 da concentração de  $\text{H}_3\text{O}^+$ . Assim é definida a variável chamada de pH, onde

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] \quad (8)$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} \quad (9)$$

O ponto de neutralidade na escala de pH aquoso ( $\text{pH} = 7,00$  a  $25^\circ\text{C}$ ) é uma consequência da magnitude da constante de equilíbrio para a dissociação da água. A temperaturas diferentes de  $25^\circ\text{C}$  em água, ou na presença de outros solventes, o ponto de neutralidade pode não ser a  $\text{pH} = 7,00$ .

Se um ácido se dissocia totalmente em solução, a concentração do íon hidrogênio (e o pH) será uma medida da quantidade total de ácido na solução. Para um ácido forte de concentração analítica C temos:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = C \quad (10)$$

$$\text{pH} = -\log C = \text{p}C \quad (11)$$

onde C é a concentração molar do ácido forte em solução. Esta relação é verdadeira para ácidos fortes como  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{HCl}$  e  $\text{HNO}_3$ .

Contudo, se o ácido é monoprotico fraco, ele não estará totalmente dissociado e a concentração do íon hidrogênio (ou pH) da solução é dado em uma primeira aproximação pela expressão:

$$[\text{H}^+] \approx \sqrt{K_a C} \quad (12)$$

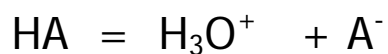
$$\text{pH} \approx -\log(\sqrt{K_a C}) = \frac{1}{2} \text{p}K_a + \frac{1}{2} \text{p}C \quad (13)$$

onde  $K_a$  é a constante de dissociação do ácido fraco e C é a concentração molar do ácido. Como pode ser observado, para ácidos fracos monoproticos a concentração do íon hidrogênio não é igual a C e o pH não é igual a pC.

A concentração C de um ácido fraco não pode ser determinada apenas através da medida do pH. A Eq. (13) mostra que se deve também conhecer a constante de dissociação,  $K_a$ , do ácido. Contudo, é possível determinar C medindo a quantidade de uma base forte (p. ex.:  $\text{NaOH}$ ) que é necessária para reagir totalmente com uma amostra do ácido. Isto é chamado de uma **titulação ácido - base**.

## EQUAÇÃO DE HENDERSON-HASSELBALCH

Considere a dissociação de um ácido fraco HA com constante de equilíbrio  $K_a$



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

Rearranjando os termos e aplicando log temos:

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

Usando as definições obtemos finalmente:

$$pH = pK_a + \log \frac{[base\ conj.]}{[ácido]}$$

**Questão:** Quando o pH se iguala o pKa?

Quando a conc. do ácido for igual a conc. da base conjugada.

## Aplicação da Equação de Henderson – Hasselbalch

### Cálculo de pH em soluções tampões:

Ácido fraco + sal do ácido fraco

Ex: ácido acético + acetato de sódio

Base fraca + sal da base fraca

Ex:  $\text{NH}_3$  (amônia) +  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (cloreto de amônio)

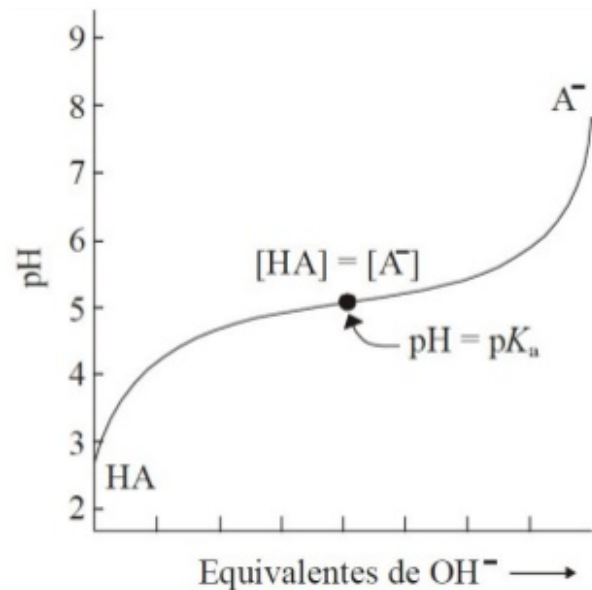
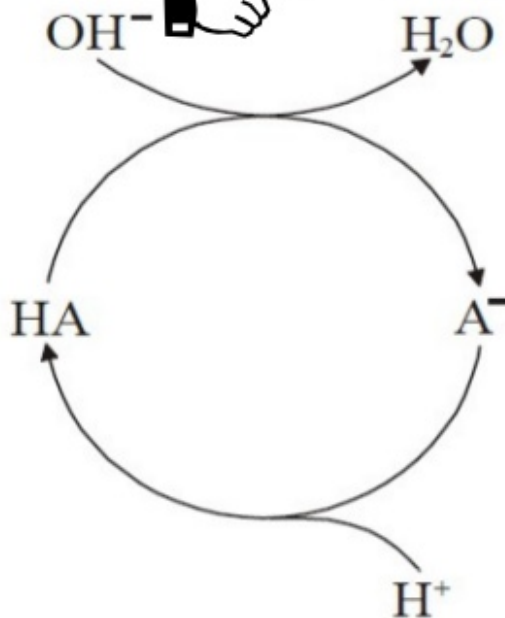
## Tampões



✓ Solução que evita mudanças bruscas de pH mesmo quando um ácido ou uma base forte são adicionados



✓ É composto por um sistema ácido fraco / base conjugada



**QUESTÃO:** O QUE ACONTECE QUANDO DILUÍMOS UM TAMPÃO  
(ADIÇÃO DE ÁGUA)?

O pH não se altera pois a razão da concentração entre a base conjugada e o ácido permanece a mesma e na Equação HH vemos isto claramente

$$pH = pK_a + \log \frac{[base\ conj.]}{[ácido]}$$