

Ácidos e Bases

CAPÍTULO

11

Quais são as ideias importantes? Os ácidos de Brønsted são doadores de prótons e as bases de Brønsted são aceitadoras de prótons. A composição de uma solução de um ácido ou de uma base sempre se ajusta para satisfazer os valores das constantes de equilíbrio de todas as reações de transferência de prótons que estão ocorrendo.

Por que precisamos estudar este assunto? O Capítulo 10 desenvolveu os conceitos de equilíbrio químico na fase gás. Este capítulo estende essas ideias aos sistemas em água, que são importantes em química e em biologia. Os equilíbrios entre ácidos, bases e água em células animais e vegetais são essenciais para a sobrevivência dos organismos. Para manter a sociedade humana e proteger nosso ecossistema, é preciso controlar – usando os conceitos introduzidos neste capítulo – a acidez da chuva, das águas naturais dos lagos e rios, e da água corrente fornecida nas cidades.

O que devemos saber para entender o capítulo? Este capítulo desenvolve a introdução a ácidos e bases apresentada na Seção J. Ele utiliza e ilustra, também, os princípios da termodinâmica (Capítulos 7 e 8) e do equilíbrio químico (Capítulo 10). Utiliza em menor grau, ainda, os conceitos de ligação hidrogênio (Seção 5.5), polaridade de ligações (Seção 2.12) e força de ligação (Seções 2.14 e 2.15).

Duas das mais importantes classes de compostos em toda a química são os ácidos e as bases. Eles participam de um número imenso de reações e procedimentos analíticos nos laboratórios, na indústria e nos organismos vivos. Não é exagero dizer que a maior parte das reações que ocorrem em nosso organismo são reações de ácidos e bases: poderíamos até dizer que a vida é uma titulação demorada.

Veremos, neste capítulo, o que são ácidos e bases, e por que suas forças variam. Vamos utilizar a termodinâmica, particularmente as constantes de equilíbrio, para discutir quantitativamente a acidez e a basicidade e, assim, desenvolver nossa compreensão de seu comportamento. A seguir, usaremos nosso conhecimento dos equilíbrios que envolvem ácidos e bases para examinar sistemas em que mais de um equilíbrio ocorre simultaneamente, como é o caso em muitos sistemas naturais de importância ecológica e biológica.

NATUREZA DOS ÁCIDOS E BASES

Quando os químicos percebem que as reações de muitas substâncias têm características comuns, eles formulam uma definição simples que engloba todas essas substâncias. Quando descobrem que uma substância pertence a essa classe, eles inferem imediatamente muito de seu comportamento. Classificações desse tipo abrem a porta para a compreensão, evitando a memorização de propriedades de substâncias individuais. As reações das substâncias que chamamos de “ácidos” e “bases” são uma excelente ilustração dessa abordagem. O comportamento dessas reações foi inicialmente identificado nos estudos de soluções de ácidos e bases em água que levaram às definições de Arrhenius de ácidos e bases (Seção J). Entretanto, os químicos descobriram, posteriormente, que reações entre ácidos e bases também ocorrem em outros solventes e, até mesmo, na ausência de solvente. A definição original teve de ser substituída por uma definição mais ampla que incluísse esse novo conhecimento.

11.1 Ácidos e bases de Brønsted-Lowry

Em 1923, o químico dinamarquês Johannes Brønsted propôs as seguintes definições:

- Um ácido é um doador de prótons.
- Uma base é um aceitador de prótons.



NATUREZA DOS ÁCIDOS E BASES

- 11.1 Ácidos e bases de Brønsted-Lowry
- 11.2 Ácidos e bases de Lewis
- 11.3 Óxidos ácidos, básicos e anfotéricos
- 11.4 Troca de prótons entre moléculas de água
- 11.5 Escala de pH
- 11.6 O pOH de soluções

ÁCIDOS E BASES FRACOS

- 11.7 Constantes de acidez e basicidade
- 11.8 A gangorra da conjugação
- 11.9 Estrutura molecular e acidez
- 11.10 Acidez dos oxoácidos e ácidos carboxílicos

pH DE SOLUÇÕES DE ÁCIDOS E BASES FRACOS

- 11.11 Soluções de ácidos fracos
- 11.12 Soluções de bases fracas
- 11.13 O pH de soluções de sais

ÁCIDOS E BASES POLIPRÓTICOS

- 11.14 O pH de soluções de ácidos polipróticos
- 11.15 Soluções de sais de ácidos polipróticos
- 11.16 As concentrações de solutos
- 11.17 Composição e pH

AUTOPROTÓLISE E pH

- 11.18 Soluções muito diluídas de ácidos e bases fortes
- 11.19 Soluções muito diluídas de ácidos fracos



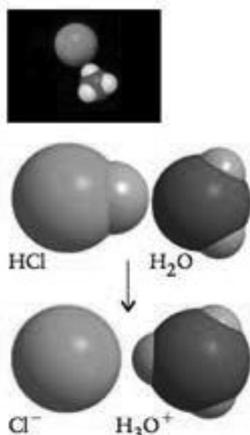


FIGURA 11.1 Quando uma molécula de HCl dissolve-se em água, forma-se uma ligação hidrogênio entre o átomo de H do HCl (o ácido) e o átomo de O de uma molécula de H₂O vizinha (a base). O núcleo do átomo de hidrogênio é arrancado da molécula de HCl e passa a fazer parte de um íon hidrônio.

FIGURA 11.1 Quando uma molécula de HCl dissolve-se em água, forma-se uma ligação hidrogênio entre o

O termo *próton* nessas definições refere-se ao íon hidrogênio, H⁺. Um ácido é uma espécie que contém um átomo de hidrogênio ácido, isto é, um átomo de hidrogênio que pode ser transferido na forma do núcleo, o próton, a outra espécie, que age como base. As mesmas definições foram propostas independentemente pelo químico inglês Thomas Lowry, e a teoria nelas baseada é chamada de teoria de Brønsted-Lowry de ácidos e bases. Um doador de prótons é conhecido como ácido de Brønsted e um aceitador de prótons, como base de Brønsted. Sempre que nos referirmos a um “ácido” ou uma “base”, neste capítulo, queremos dizer ácido de Brønsted ou base de Brønsted.

Uma substância só pode agir como um ácido na presença de uma base que possa aceitar os prótons ácidos. Um ácido não cede, simplesmente, seu hidrogênio ácido, o próton é transferido para a base. Por exemplo, HCl é um ácido de Brønsted. Na fase gás, a molécula de HCl permanece intacta. Quando, entretanto, a água dissolve o cloreto de hidrogênio, cada molécula de HCl transfere imediatamente um íon H⁺ para uma molécula de H₂O vizinha, que, aqui, age como base (Fig. 11.1). Esse processo é uma reação de transferência de próton, uma reação em que um próton se transfere de uma molécula para outra. Dizemos que a molécula de HCl fica desprotonada:



Como, no equilíbrio, praticamente todas as moléculas de HCl doam seus prótons para a água, o HCl é classificado como um *ácido forte*. A reação de transferência de prótons é praticamente completa. O íon H₃O⁺ é chamado de *ion hidrônio*. Ele é fortemente hidratado em solução e existem algumas evidências de que a espécie é mais bem representada por H₃O₄⁺ (ou mesmo conjuntos [clusters] maiores com moléculas de água ligadas a um próton). Um íon hidrogênio em água é algumas vezes representado por H⁺(aq), mas devemos nos lembrar sempre que H⁺ livre não existe em água e que H₃O⁺ é uma representação melhor porque indica que uma base de Brønsted (H₂O) aceitou um próton.

Outro exemplo de ácido é o cianeto de hidrogênio, HCN, que transfere seus prótons para a água ao formar a solução conhecida como ácido cianídrico, HCN(aq). Entretanto, somente uma pequena fração das moléculas de HCN doa seus prótons e, portanto, como vimos na Seção J, classificaremos o HCN como um *ácido fraco* em água. Escreveremos a reação de transferência de próton como um equilíbrio:



Como todos os equilíbrios químicos, esse é dinâmico e deveríamos pensar que os prótons trocam incessantemente de posição entre as moléculas de HCN e de H₂O, fornecendo uma concentração baixa, porém constante, de íons CN⁻ e H₃O⁺. A reação de transferência de próton de um ácido forte, como HCl, para a água também é dinâmica, mas o equilíbrio está tão próximo da formação dos produtos, que podemos representá-lo somente pela reação direta, com uma seta simples.

Vimos na Seção J que um ácido de Arrhenius é um composto que produz íons hidrônio em água e que uma base de Arrhenius é um composto que produz íons hidróxido em água. A definição de Brønsted é mais geral porque ela inclui a possibilidade de que um íon seja um ácido (uma opção não permitida pela definição de Arrhenius). Por exemplo, um íon hidrogenocarbonato, HCO₃⁻, uma das espécies presentes em águas naturais, pode agir como um doador de prótons e doar um próton para uma molécula de H₂O (Fig. 11.2):



Essa reação se completa se os íons CO₃²⁻ forem removidos por precipitação com íons Ca²⁺ para formar carbonato de cálcio sólido. Na ausência de íons que removam os íons CO₃²⁻, entretanto, o equilíbrio fica próximo dos reagentes porque um próton, com carga positiva, é removido do íon HCO₃⁻ com dificuldade.

Na teoria de Brønsted-Lowry, a força de um ácido depende de quanto ele doa prótons ao solvente. Podemos, portanto, resumir a distinção entre ácidos fortes e fracos como:

Um ácido forte está completamente desprotonado em solução.

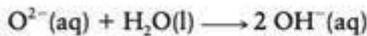
Um ácido fraco está parcialmente desprotonado em solução.



FIGURA 11.2 As estalactites penduram-se no teto das cavernas e as estalagmites crescem no chão. Ambas são formadas por carbonatos a partir de íons hidrogenocarbonato solúveis transportados pelas águas do solo.

A força de um ácido depende do solvente e um ácido que é forte em água pode ser fraco em outro solvente e vice-versa (veja a Seção 11.8). Como, porém, praticamente todas as reações em organismos vivos e muitas reações de laboratório ocorrem em água, a menos que seja especificado o contrário, esse é o solvente a que faremos referência neste capítulo.

Uma base de Brønsted tem um par de elétrons livres a que o próton pode se ligar. Por exemplo, o íon óxido é uma base de Brønsted. Na dissolução de CaO em água, o forte campo elétrico do pequeno íon O^{2-} , com muita carga, retira um próton de uma molécula de H_2O vizinha (Fig. 11.3). Ao aceitar o próton, o íon óxido fica protonado. Cada íon óxido presente aceita um próton da água e, portanto, O^{2-} é um exemplo de uma *base forte* em água, uma espécie totalmente protonada. A seguinte reação ocorre quase completamente:



Outro exemplo de base de Brønsted é a amônia. Quando uma molécula de NH_3 está em água, o par de elétrons do átomo de N aceita um próton da molécula de H_2O :



O fato da molécula de NH_3 ser eletricamente neutra significa que ela tem um poder de retirar elétrons muito menor do que o do íon óxido. Como resultado, somente uma pequena porção das moléculas de NH_3 convertem-se em íons NH_4^{+} (Fig. 11.4). A amônia é, portanto, um exemplo de *base fraca*. Todas as aminas, derivados orgânicos da amônia, como a metilamina, CH_3NH_2 , são bases fracas em água. Como o equilíbrio de transferência de prótons em uma solução de amônia em água é dinâmico, podemos visualizar, em nível molecular, os prótons sendo incessantemente trocados entre as moléculas de NH_3 e H_2O , de forma a manter uma pequena concentração constante de íons NH_4^{+} e OH^{-} . A transferência de próton para a base forte O^{2-} também é dinâmica, mas como o equilíbrio está fortemente deslocado na direção dos produtos, como no caso do ácido forte, nós o representamos pela reação direta, com uma única seta.

Podemos resumir a distinção entre bases fortes e fracas como:

Uma base forte está completamente protonada em solução.

Uma base fraca está parcialmente protonada em solução.

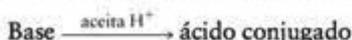
Como no caso dos ácidos, a força da base depende do solvente. Uma base forte em água pode ser fraca em outro solvente ou vice-versa. As bases fortes em água estão listadas na Tabela J.1.

Uma nota em boa prática: Os óxidos e hidróxidos dos metais alcalinos e alcalino-terrosos não são bases de Brønsted: os íons óxido e hidróxido que os formam é que são as bases (os cátions são íons espectadores). Entretanto, por conveniência, e usando as definições de Arrhenius, os químicos, com frequência, se referem a eles como bases.

Os produtos da transferência de prótons em uma solução em água também podem doar ou aceitar um próton da água e serem classificados como ácidos ou bases. Por exemplo, o íon CN^{-} , produzido quando HCN perde um próton, pode aceitar um próton de uma molécula vizinha de H_2O para formar HCN novamente. Assim, de acordo com a definição de Brønsted, CN^{-} é uma base. Ela é chamada de “base conjugada” do ácido HCN. Em geral, a *base conjugada* é a espécie produzida quando um ácido doa um próton:



Como HCN é o ácido que se forma quando um próton se transfere para um íon cianeto, ele é o “ácido conjugado” da base CN^{-} . Em geral, o *ácido conjugado* é a espécie produzida quando uma base aceita um próton:



Uma ligação covalente coordenada é uma ligação em que ambos os elétrons de ligação vêm do mesmo átomo (Seção 2.11).

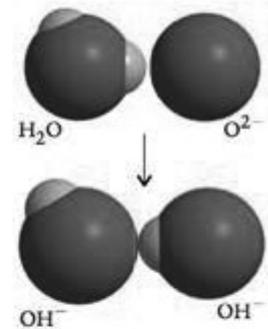


FIGURA 11.3 Quando um íon óxido está em água, ele exerce uma atração tão forte sobre o núcleo do átomo de hidrogênio de uma molécula de água vizinha que o íon hidrogênio é extraído da molécula como próton. Como resultado, o íon óxido forma dois íons hidróxido.

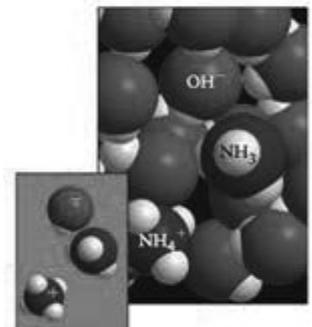


FIGURA 11.4 Nesta representação molecular da estrutura de uma solução de amônia em água em equilíbrio vemos que ainda existem moléculas de NH_3 , porque nem todas elas foram protonadas pela transferência de íons hidrogênio da água. Em uma solução típica, somente cerca de 1 em cada 100 moléculas de NH_3 está protonada. O detalhe acima mostra apenas as espécies de soluto.

Animação 11.4

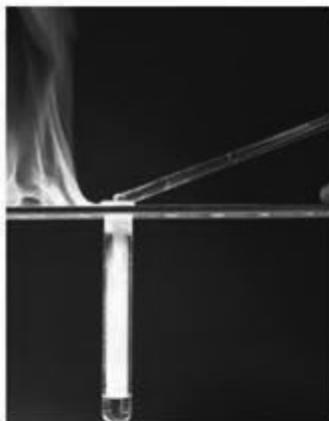


FIGURA 11.5 O pó branco é cloreto de amônio formado na reação entre o gás amônia e o gás cloreto de hidrogênio que escapa de uma solução concentrada de ácido clorídrico.

EXEMPLO 11.1

Escrever as fórmulas de ácidos e bases conjugados

Escreva as fórmulas de (a) a base conjugada de HCO_3^- e (b) o ácido conjugado de O^{2-} .

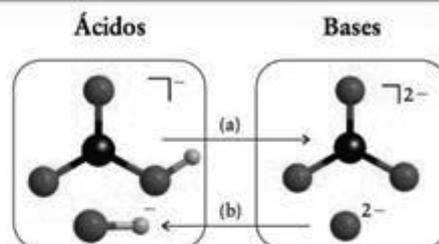
PLANEJE Para proceder de modo sistemático, remova um íon H^+ para formar a base conjugada e adicione um íon H^+ para formar o ácido conjugado.

RESOLVA

A fórmula da base conjugada de um ácido tem um íon H^+ a menos do que o ácido; a fórmula do ácido conjugado de uma base tem um íon H^+ a mais do que a base.

(a) A base conjugada de HCO_3^- é CO_3^{2-} .

(b) O ácido conjugado de O^{2-} é OH^- .



Teste 11.1A Qual é (a) o ácido conjugado de OH^- ; (b) a base conjugada de HPO_4^{2-} ?

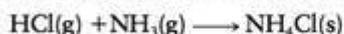
[Resposta: (a) H_2O ; (b) PO_4^{3-}]

Teste 11.1B Qual é (a) o ácido conjugado de H_2O ; (b) a base conjugada de NH_3 ?

As definições de Brønsted de ácidos e bases também se aplicam a espécies em outros solventes que não a água e mesmo à fase gás, em que não há solvente. Por exemplo, quando ácido acético puro é adicionado a amônia líquida, ocorre transferência de prótons e o seguinte equilíbrio é atingido:



(O símbolo “am” indica que a espécie está dissolvida em amônia líquida.) Um exemplo de transferência de próton em fase gás é a reação entre os gases cloreto de hidrogênio e amônia. Eles produzem um pó fino de cloreto de amônio, que é frequentemente encontrado cobrindo superfícies em laboratórios de química (Fig 11.5):



Um ácido de Brønsted é um doador de prótons e uma base de Brønsted é um aceitador de prótons. A base conjugada de um ácido é a base formada quando o ácido doou o próton. O ácido conjugado de uma base é o ácido que se formou quando a base aceitou o próton. Um ácido forte está completamente desprotonado em solução; um ácido fraco está parcialmente desprotonado em solução. Uma base forte está completamente protonada em solução; uma base fraca está parcialmente protonada em solução.

11.2 Ácidos e bases de Lewis

A teoria de Brønsted-Lowry focaliza a transferência de um próton entre duas espécies. Entretanto, os conceitos de ácido e base são mais amplos do que a simples transferência de prótons. Muitas outras substâncias podem ser classificadas como ácidos ou bases pela definição desenvolvida por G. N. Lewis:

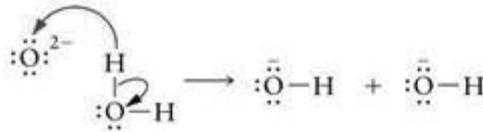
Um ácido de Lewis é um aceitador de par de elétrons.

Uma base de Lewis é um doador de par de elétrons.

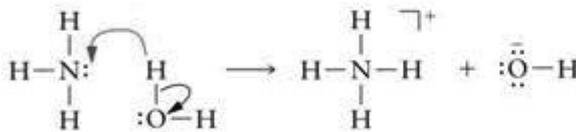
Quando uma base de Lewis doa um par de elétrons a um ácido de Lewis, as duas espécies partilham um par de elétrons a partir de uma ligação covalente coordenada. Um próton (H^+) é um aceitador de par de elétrons e, portanto, um ácido de Lewis, porque ele pode unir-se a (“aceitar”) um par de elétrons isolados de uma base de Lewis. Em outras palavras, um ácido de Brønsted é o fornecedor de um ácido de Lewis particular, o próton.

A teoria de Lewis é mais geral do que a teoria de Brønsted-Lowry. Por exemplo, átomos e íons de metais podem agir como ácidos de Lewis, como na formação de $\text{Ni}(\text{CO})_4$ a partir de átomos de níquel (o ácido de Lewis) e monóxido de carbono (a base de Lewis), mas eles não

são ácidos de Brønsted. Da mesma forma, uma base de Brønsted é um tipo especial de base de Lewis, uma substância que pode utilizar um par de elétrons isolados para formar uma ligação covalente com um próton. Por exemplo, o íon óxido é uma base de Lewis. Ele forma uma ligação covalente coordenada com o próton, um ácido de Lewis, fornecendo o par de elétrons da ligação:



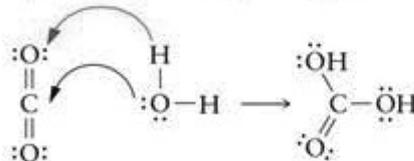
As setas curvas pretas mostram a direção do fluxo imaginário de elétrons; a seta curva vermelha mostra a transferência de próton. De modo semelhante, quando a amônia, NH_3 , uma base de Lewis, dissolve em água, algumas das moléculas aceitam prótons das moléculas de água:



A definição de Lewis para as bases também é mais ampla do que a definição de Brønsted. Todas as bases de Brønsted são também bases de Lewis, mas nem toda base de Lewis é base de Brønsted. Por exemplo, o monóxido de carbono é uma base de Lewis importante por suas reações com metais, mas não é uma base de Brønsted porque não aceita prótons.

Uma nota em boa prática: As entidades que são classificadas como ácidos e bases são diferentes em cada teoria. Na teoria de Lewis, o próton é um ácido; na teoria de Brønsted, a espécie que *fornece* o próton é o ácido. Em ambas as teorias, a espécie que aceita um próton é uma base; na teoria de Arrhenius, o composto que *fornece* o aceitador de prótons é a base (Fig. 11.6).

Muitos óxidos de não metais são ácidos de Lewis que reagem com água para dar ácidos de Brønsted. Um exemplo é a reação de CO_2 com água:



Nesta reação, o átomo de C de CO_2 , o ácido de Lewis, aceita um par de elétrons do átomo de O de uma molécula de água, a base de Lewis, e um próton migra de um átomo de oxigênio de H_2O para um átomo de oxigênio de CO_2 . O produto, a molécula de H_2CO_3 , é um ácido de Brønsted.

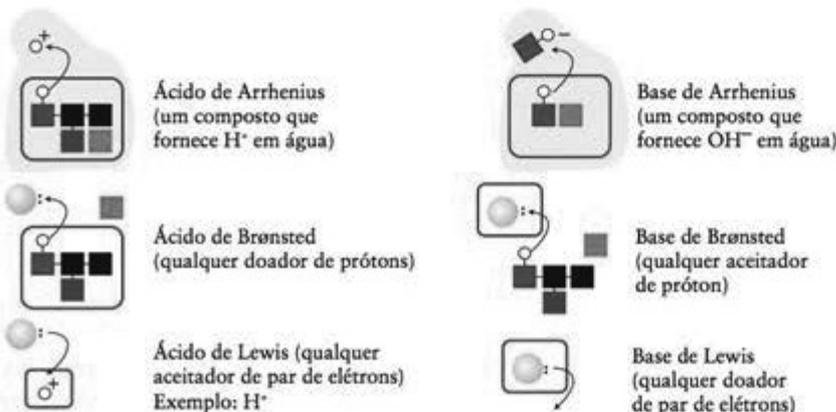


FIGURA 11.6 A coluna da esquerda ilustra a ação dos ácidos nas definições de Arrhenius, Brønsted e Lewis. A coluna da direita mostra a ação das bases correspondentes. Em cada caso, os retângulos abaulados cercam o ácido ou a base e os círculos brancos representam íons hidrogênio. O quadrado verde representa um íon espectador. A definição de Arrhenius inclui os íons espectadores, enquanto a definição de Brønsted pode ser aplicada a um composto ou, como aqui, a um íon. Note que só a definição de Arrhenius exige a presença de água (o fundo azul).

Embora as definições de Lewis sejam extensões naturais das de Brønsted, elas são muito amplas para a maior parte de nossos objetivos no capítulo. Como a transferência de prótons tem um papel muito especial na química, vamos focalizá-lo no resto do capítulo. Veremos no Capítulo 16, porém, que as definições de Lewis têm um papel muito importante e, lá, elas terão preponderância.

Teste 11.2A Identifique (a) os ácidos e as bases de Brønsted nos reagentes e produtos do equilíbrio de transferência de prótons $\text{HNO}_2(\text{aq}) + \text{HPO}_4^{2-}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{NO}_2^-(\text{aq}) + \text{H}_2\text{PO}_4^-(\text{aq})$. (b) Que espécies (não necessariamente explícitas) são ácidos de Lewis e que espécies são bases de Lewis?

[Resposta: (a) Ácidos de Brønsted, HNO_2 , H_2PO_4^- ; bases de Brønsted, HPO_4^{2-} e NO_2^- ; (b) Ácido de Lewis, H^+ ; base de Lewis, HPO_4^{2-} e NO_2^-]

Teste 11.2B Identifique (a) os ácidos e as bases de Brønsted nos reagentes e produtos do equilíbrio de transferência de prótons $\text{HCO}_3^-(\text{aq}) + \text{NH}_4^+(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq}) + \text{NH}_3(\text{aq})$. (b) Que espécies (não necessariamente explícitas) são ácidos de Lewis e que espécies são bases de Lewis?

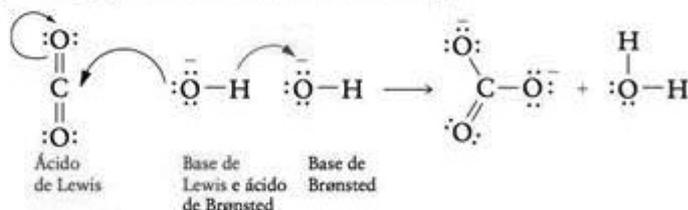
Um ácido de Lewis é um aceitador de par de elétrons. Uma base de Lewis é um doador de par de elétrons. Um próton é um ácido de Lewis que se liga a um par isolado de elétrons fornecido por uma base de Lewis.

11.3 Óxidos ácidos, básicos e anfotéricos

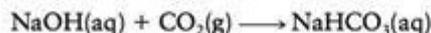
Um **óxido ácido** é um óxido que reage com água para formar um ácido de Brønsted em solução: um exemplo é o CO_2 , que forma H_2CO_3 , como vimos na Seção 11.2. O dióxido de carbono, por exemplo, reage com o OH^- presente nas soluções de hidróxido de sódio em água:



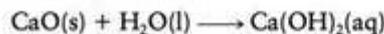
Podemos ter uma ideia da complexidade subjacente desta reação observando que ela envolve o ataque do OH^- , que age como base de Lewis, ao CO_2 e a transferência de próton para outro íon OH^- que age como base de Brønsted (embora estes processos estejam sendo mostrados juntos aqui, eles não ocorrem em uma etapa):



A crosta branca que aparece, às vezes, nas pastilhas de hidróxido de sódio é uma mistura de carbonato de sódio formado dessa maneira e de hidrogenocarbonato de sódio formado em uma reação semelhante:



Um **óxido básico** é um óxido que reage com água para formar uma solução de íons hidróxido, como na reação:



Os óxidos básicos são compostos *iônicos* que reagem com ácidos para dar um sal e água. Por exemplo, o óxido de magnésio, um óxido básico, reage com ácido clorídrico:



Nesta reação, a base O^{2-} aceita dois prótons dos íons hidrônio da solução de ácido clorídrico.

Os metais formam, em geral, óxidos básicos, e os não metais formam óxidos ácidos, mas o que acontece com os elementos que ficam na fronteira diagonal entre os metais e os não

2	13/III	14/IV	15/V	16/VI
BeO	B			
	Al ₂ O ₃	Si		
	Ga ₂ O ₃	GeO ₂	As ₂ O ₃	
	In ₂ O ₃	SnO SnO ₂	Sb ₂ O ₃	Te
		PbO PbO ₂	Bi ₂ O ₃	Po

FIGURA 11.7 Os elementos da linha diagonal dos metaloides e próximos a ela normalmente formam óxidos anfotéricos (indicados pelas letras vermelhas).

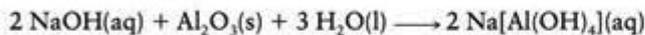
3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Sc +3	Ti +4	V +4	Cr +4	Mn +4	Fe +4,+3	Co +3	Ni +3	Cu +2	Zn +2

FIGURA 11.8 Certos elementos do bloco d formam óxidos anfotéricos, particularmente nos estados de oxidação intermediários (como mostramos aqui para o Período 4).

metais? Nessa região, do berílio ao polônio, o caráter de metal funde-se com o caráter de não metal e os óxidos desses elementos têm caráter ácido e caráter básico (Fig. 11.7). Substâncias que reagem com ácidos e com bases são chamadas de *anfóteras*, da palavra grega para “ambos”. O óxido de alumínio, Al_2O_3 , por exemplo, é anfótero. Ele reage com ácidos:



e, também, com bases:



O produto da segunda reação é o aluminato de sódio, que contém o íon aluminato, $\text{Al}(\text{OH})_4^-$. A Fig. 11.7 mostra outros elementos do grupo principal que formam óxidos anfotéricos. O caráter ácido, anfotérico ou básico dos óxidos dos metais do bloco d dependem de seu estado de oxidação (Fig. 11.8, veja também o Capítulo 16).

Os metais formam óxidos básicos e os não metais formam óxidos ácidos. Os elementos da linha diagonal, do berílio ao polônio, e vários metais do bloco d formam óxidos anfóteros.

11.4 Troca de prótons entre moléculas de água

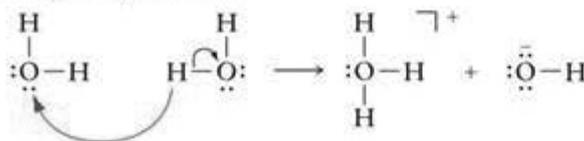
Uma importante consequência das definições de Brønsted de ácidos e bases é que a mesma substância pode funcionar como ácido e como base. Vimos, por exemplo, que uma molécula de água aceita um próton de uma molécula de ácido (como HCl ou HCN) para formar um íon H_3O^+ . Logo, a água é uma base. Entretanto, uma molécula de água pode doar um próton a uma base (como O^{2-} ou NH_3) e tornar-se um íon OH^- . Assim, a água é, também, um ácido. Dizemos, então, que a água é *anfiprótica*, isto é, que ela pode agir como doadora e como aceitadora de prótons.

Uma nota em boa prática: Distinga *anfotérico* de *anfiprótico*. O metal alumínio é anfotérico (reage com ácidos e com bases), mas não tem átomos de hidrogênio para doar como prótons, logo não é anfiprótico.

Como a água é anfiprótica porque funciona como ácido e como base, ocorre transferência de prótons entre moléculas de água até mesmo em água pura, com uma molécula agindo como doador de prótons e outra como aceitador de prótons:



Mais detalhadamente, a reação direta é:



A reação é muito rápida em ambas as direções e o equilíbrio está sempre presente na água e em suas soluções. Em cada copo de água, prótons dos átomos de hidrogênio migram incessantemente de uma molécula para outra. Esse tipo de reação, em que uma molécula transfere um próton para outra molécula igual, é chamado de *autoprotólise* (Fig. 11.9).

A constante de equilíbrio para a reação A é:

$$K = \frac{a_{\text{H}_3\text{O}^+} a_{\text{OH}^-}}{(a_{\text{H}_2\text{O}})^2}$$

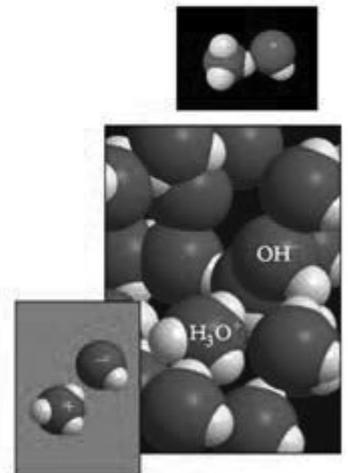


FIGURA 11.9 Como resultado da autoprotólise, a água pura contém, além das moléculas de água, íons hidrônio e íons hidróxido. A concentração dos íons que resultam da autoprotólise é de cerca de $10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, logo, somente 1 molécula em 200 milhões está ionizada. O destaque mostra somente os íons.

K_w também é conhecida como *constante de autoionização da água* e, às vezes, como *constante de produção de íons*.

Em soluções diluídas em água (as únicas que usaremos neste capítulo), o solvente está quase puro, logo, sua atividade pode ser considerada igual a 1. A expressão resultante é chamada de **constante de autoprotólise da água** e é escrita como K_w :

$$K_w = a_{\text{H}_3\text{O}^+} a_{\text{OH}^-} \quad (1a)$$

Como vimos na Seção 10.2, a atividade de um soluto J em uma solução diluída é aproximadamente igual à concentração molar relativa à concentração molar padrão, $[J]/c^\circ$, com $c^\circ = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, logo, uma forma prática dessa expressão é:

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] \quad (1b)^*$$

em que, como no Capítulo 10, simplificamos a expressão pela substituição de $[J]/c^\circ$ por $[J]$, o valor numérico da molaridade em mols por litro, sem as unidades.

Em água pura, em 25°C, as concentrações molares de H_3O^+ e OH^- são iguais e têm o valor experimental $1,0 \times 10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Assim, em 25°C,

$$K_w = (1,0 \times 10^{-7}) \times (1,0 \times 10^{-7}) = 1,0 \times 10^{-14}$$

As concentrações de H_3O^+ e OH^- são muito pequenas em água pura, o que explica por que a água pura é tão má condutora de eletricidade. Para imaginar o grau extremamente baixo da autoprotólise, suponha que cada letra deste livro é uma molécula de água. Precisaríamos procurar em mais de 50 exemplares para encontrar uma molécula de água ionizada. A menos que outra informação seja dada, todos os cálculos deste capítulo se referem a 25°C.

Ponto para pensar: A reação de autoprotólise é endotérmica. Você espera que K_w aumente ou diminua com a temperatura crescente?

É importante lembrar que K_w não é fundamentalmente diferente das constantes de equilíbrio estudadas no Capítulo 10. Como K_w é uma constante de equilíbrio, o produto das concentrações dos íons H_3O^+ e OH^- é sempre igual a K_w . Podemos aumentar a concentração de íons H_3O^+ por adição de ácido, porém, a concentração de íons OH^- decresce para manter o valor de K_w . Alternativamente, podemos aumentar a concentração de íons OH^- por adição de base, mas, então, a concentração de íons H_3O^+ diminui. O equilíbrio de autoprotólise interliga as concentrações de H_3O^+ e OH^- como uma gangorra; quando uma sobe, a outra desce (Fig. 11.10).

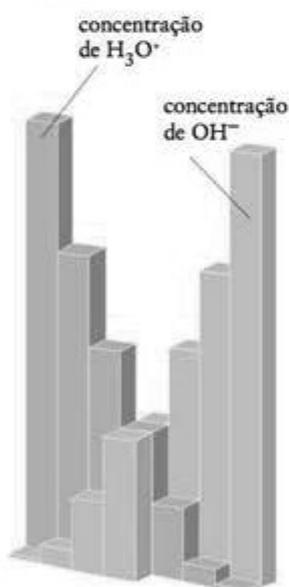
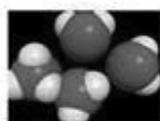


FIGURA 11.10 O produto das concentrações dos íons hidrônio e hidróxido em água (água pura e soluções em água) é constante. Se a concentração de um tipo de íon cresce, a do outro decresce, para manter constante o produto das concentrações.

Animação 11.10

EXEMPLO 11.2

Cálculo da concentração de íons em uma solução de um hidróxido de metal

Quais são as concentrações de íons H_3O^+ e OH^- em uma solução 0,0030 M de $\text{Ba}(\text{OH})_2(\text{aq})$ em 25°C?

Antecipe Como o composto contém íons OH^- , eles estarão presentes em concentração muito elevada mas deve haver uma pequena concentração de íons H_3O^+ para manter o valor de K_w .

PLANEJE A maior parte dos hidróxidos dos Grupos 1 e 2 podem ser considerados como totalmente dissociados em solução. Use a fórmula para decidir quantos íons OH^- são fornecidos por cada fórmula unitária e calcule a concentração desses íons em solução. Para encontrar a concentração de íons H_3O^+ , use a constante de autoprotólise da água, $K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$.

RESOLVA

Decida se o composto está totalmente dissociado em solução.

Como o bário é um metal alcalino-terroso, o $\text{Ba}(\text{OH})_2$ dissocia quase completamente em água para dar íons Ba^{2+} e OH^- .

K	Ca	Sc
Rb	Sr	Y
Cs	Ba	Lu

Encontre a razão molar entre o íon hidróxido e o hidróxido de bário.

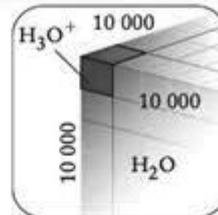


Calcule a concentração de íons hidróxido a partir da concentração de soluto.

$$[\text{OH}^{-}] = 2 \times 0,0030 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} = 0,0060 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

Rearranje $K_w = [\text{H}_3\text{O}^{+}][\text{OH}^{-}]$ para encontrar a concentração de íons H_3O^{+} .

$$[\text{H}_3\text{O}^{+}] = \frac{K_w}{[\text{OH}^{-}]} = \frac{1,0 \times 10^{-14}}{0,0060} = 1,7 \times 10^{-12}$$



Avalie A concentração de íons H_3O^{+} é $1,7 \text{ pmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ($1 \text{ pmol} = 10^{-12} \text{ mol}$), que é muito pequena, como esperado, mas não é zero.

Teste 11.3A Estime as molaridades de (a) H_3O^{+} e de (b) OH^{-} , em 25°C , em uma solução $6,0 \times 10^{-5} \text{ M}$ de HI (aq).

[Resposta: (a) $60. \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$; (b) $0,17 \text{ nmol}\cdot\text{L}^{-1}$]

Teste 11.3B Estime as molaridades de (a) H_3O^{+} e de (b) OH^{-} , em 25°C , em uma solução $2,2 \times 10^{-3} \text{ M}$ de NaOH(aq).

Nas soluções em água, as concentrações dos íons H_3O^{+} e OH^{-} estão relacionadas pelo equilíbrio de autoprotólise. Se uma concentração aumenta, a outra diminui para manter o valor de K_w .

11.5 Escala de pH

Uma dificuldade em descrever quantitativamente as concentrações de ácidos e bases é que a concentração de íons H_3O^{+} pode variar em muitas ordens de grandeza: em algumas soluções pode ser maior do que $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ e, em outras, menor do que $10^{-14} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Os químicos evitam a dificuldade de lidar com essa faixa extensa de valores indicando a concentração do íon hidrônio em termos do pH da solução, isto é, o logaritmo negativo (na base 10) da atividade do íon hidrônio:

$$\text{pH} = -\log a_{\text{H}_3\text{O}^{+}} \quad (2a)$$

em que (para soluções suficientemente diluídas para serem tratadas como ideais) $a_{\text{H}_3\text{O}^{+}} = [\text{H}_3\text{O}^{+}]/c^\circ$. Como no Capítulo 10, simplificamos a expressão fazendo $[\text{H}_3\text{O}^{+}]$ igual à concentração de H_3O^{+} em mols por litro e retirando as unidades. Podemos escrever

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^{+}] \quad (2b)^*$$

Assim, o pH da água pura, em que a concentração dos íons H_3O^{+} é $1,0 \times 10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, em 25°C , é

$$\text{pH} = -\log(1,0 \times 10^{-7}) = 7,00$$

Ponto para pensar: Você espera que o pH da água pura aumente ou diminua com o aumento da temperatura?

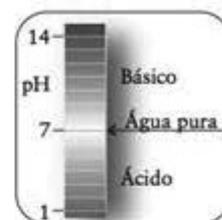
Uma nota em boa prática: Note que o número de dígitos que segue a vírgula do valor numérico de pH é igual ao número de algarismos significativos da concentração molar correspondente, porque os dígitos que precedem a vírgula correspondem simplesmente à potência 10 dos dados (como em $\log 10^5 = 5$).

A escala de pH foi introduzida pelo químico dinamarquês Søren Sørensen, em 1909, em seu trabalho de controle de qualidade da fabricação de cervejas, e é agora usada na ciência, na medicina e na engenharia.

O valor negativo do logaritmo é usado para permitir que a maior parte dos valores de pH sejam números positivos.

O sinal negativo na definição do pH significa que, quanto maior for a concentração molar de H_3O^+ , menor será o pH:

- O pH de uma solução básica é maior do que 7.
- O pH da água pura é 7.
- O pH de uma solução ácida é menor do que 7.



Note que quando a concentração do ácido aumenta, o pH diminui. Como o pH é um logaritmo comum, na base 10, a mudança de uma unidade de pH significa que a molaridade do íon H_3O^+ mudou por um fator igual a 10. Por exemplo, quando a molaridade do íon H_3O^+ cresce por um fator de 10, de $10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ para $10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, o pH diminui de 5 para 4. A maior parte das soluções usadas em química estão na faixa de pH entre 0 e 14, mas valores fora dessa faixa são possíveis.

Ponto para pensar: Um pH pode ser negativo? Se sim, o que isso significaria?

EXEMPLO 11.3
Cálculo do pH a partir de uma concentração

Qual é o pH de (a) o sangue humano, no qual a concentração dos íons H_3O^+ é igual a $4,0 \times 10^{-8} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; (b) uma solução 0,020 M de $\text{HCl}(\text{aq})$; (c) uma solução 0,040 M de $\text{KOH}(\text{aq})$?

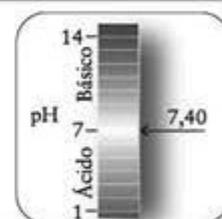
Antecipe A concentração de íons H_3O^+ no sangue é mais baixa do que em água pura, logo devemos esperar $\text{pH} > 7$; em $\text{HCl}(\text{aq})$, um ácido, devemos esperar $\text{pH} < 7$, e em $\text{KOH}(\text{aq})$, uma base, devemos esperar $\text{pH} > 7$.

PLANEJE O pH é calculado pela Eq. 2b. Para ácidos fortes, a concentração dos íons H_3O^+ é igual à molaridade do ácido. No caso de ácidos, espere $\text{pH} < 7$. Para bases fortes, encontre, primeiro, a concentração dos íons OH^- , depois, converta a concentração para $[\text{H}_3\text{O}^+]$ usando $[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = K_w$, como descrito no Exemplo 11.2.

RESOLVA

(a) De $\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+]$,

$$\begin{aligned}\text{pH} &= -\log(4,0 \times 10^{-8}) \\ &= 7,40\end{aligned}$$

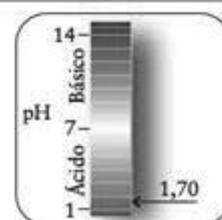


(b) Como o HCl é um ácido forte, ele está completamente desprotonado em água.

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HCl}] = 0,020 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

De $\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+]$,

$$\begin{aligned}\text{pH} &= -\log 0,020 \\ &= 1,70\end{aligned}$$



(c) Como KOH dá um íon OH^- por fórmula unitária,

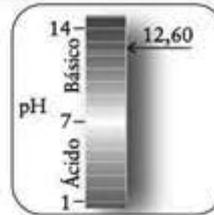
$$[\text{OH}^-] = [\text{KOH}] = 0,040 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

Encontre $[H_3O^+]$ a partir de $[OH^-] = K_w$, na forma $[H_3O^+] = K_w/[OH^-]$.

$$[H_3O^+] = \frac{K_w}{[OH^-]} = \frac{1,0 \times 10^{-14}}{0,040} = 2,5 \times 10^{-13}$$

De $pH = -\log [H_3O^+]$,

$$pH = -\log (2,5 \times 10^{-13}) = 12,60$$



Avalie Os valores de pH calculados concordam com o esperado.

Teste 11.4A Calcule o pH de (a) amônia para a limpeza doméstica, em que a concentração de OH^- é cerca de $3 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; (b) uma solução $6,0 \times 10^{-5} \text{ M}$ de $HClO_4(aq)$.

[Resposta: (a) 11,5; (b) 4,22]

Teste 11.4B Calcule o pH de uma solução 0,077 M de $NaOH(aq)$.

Podemos estimar rapidamente o pH de uma solução em água usando um *papel indicador universal*, que muda de cor em diferentes valores de pH. Medidas mais precisas são feitas com um *medidor de pH* (Fig. 11.11). Este instrumento é um voltímetro ligado a dois eletrodos que mergulham na solução. A diferença de potencial elétrico nos eletrodos é proporcional ao pH (como será explicado na Seção 13.10). Logo, quando a escala do medidor está calibrada, o pH pode ser lido diretamente.

Para converter o pH em concentração de íons H_3O^+ , invertemos o sinal do pH e tomamos o antilogaritmo.

$$[H_3O^+] = 10^{-pH} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \quad (3)$$

EXEMPLO 11.4

Cálculo da concentração de íons hidrônio a partir do pH

Qual é a concentração de íons hidrônio em uma solução cujo pH é 4,83?

Antecipe Como o pH é inferior a 7, o pH da água pura, a solução deve ser ácida e devemos esperar que a concentração de íons H_3O^+ seja superior a $10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

PLANEJE Para calcular o valor preciso da Eq. 3, inverta o sinal do pH e tome o antilogaritmo.

RESOLVA

De $[H_3O^+] = 10^{-pH} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$,

$$[H_3O^+] = 10^{-4,83} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} = 1,5 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

Continua →



(a)



(b)

FIGURA 11.11 Um medidor de pH é um voltímetro que mede o pH eletroquimicamente. As duas amostras são (a) suco de laranja e (b) suco de limão. Observe que o último tem pH menor e, portanto, uma concentração maior de íons hidrônio.

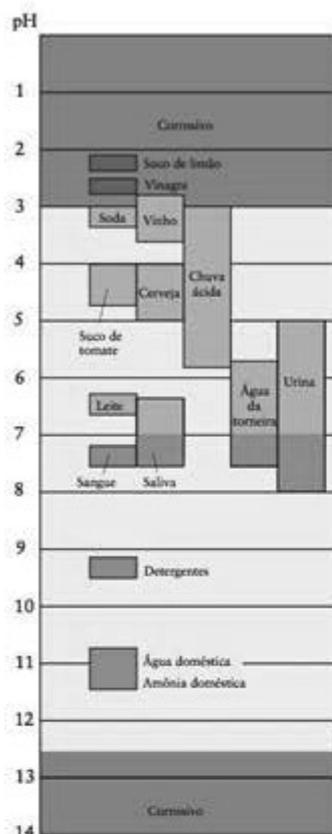


FIGURA 11.12 Valores típicos de pH de soluções comuns em água. As regiões em marrom indicam o pH de líquidos considerados corrosivos.

Avalie Como esperado, a concentração é superior ao da água pura, por um fator de mais de 100.

Teste 11.5A O pH dos fluidos estomacais é cerca de 1,7. Qual é a concentração dos íons H_3O^+ no estômago?

[Resposta: $2 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$]

Teste 11.5B O pH dos fluidos pancreáticos, que ajudam na digestão da comida depois que ela deixou o estômago, é cerca de 8,2. Qual é a concentração aproximada dos íons H_3O^+ nos fluidos pancreáticos?

A Figura 11.12 mostra os resultados de medidas de pH para uma seleção de líquidos e bebidas. O suco fresco de limão tem, como vimos, pH 2,5, que corresponde à concentração de íons H_3O^+ igual a $3 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ (com $1 \text{ mmol} = 10^{-3} \text{ mol}$). A chuva natural (não poluída), cuja acidez é decorrente principalmente do dióxido de carbono dissolvido, tem pH em torno de 5,7. Nos Estados Unidos, a Agência de Proteção Ambiental (EPA) define o rejeito como “corrosivo” se o pH for menor do que 3,0 (muito ácido) ou maior do que 12,5 (muito básico). O suco de limão, cujo pH é cerca de 2,5, seria considerado corrosivo. O mesmo aconteceria com soluções 1 M de $\text{NaOH}(\text{aq})$, em que o pH é 14.

A escala de pH é usada para indicar a molaridade dos íons H_3O^+ : $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$. Um $\text{pH} > 7$ indica que a solução é básica, e um $\text{pH} < 7$ indica que ela é ácida. Uma solução neutra tem $\text{pH} = 7$.

11.6 O pOH de soluções

Muitas expressões quantitativas que envolvem ácidos e bases são extremamente simplificadas e mais facilmente lembradas quando usamos logaritmos. A quantidade pX é uma generalização de pH:

$$\text{pX} = -\log X \quad (4)$$

Por exemplo, pOH é definido como

$$\text{pOH} = -\log a_{\text{OH}^-} \quad (5a)$$

que, pela mesma razão do pH, é simplificada como

$$\text{pOH} = -\log[\text{OH}^-] \quad (5b)^*$$

O pOH é conveniente para expressar as concentrações dos íons OH^- em solução. Por exemplo, na água pura, em que a concentração dos íons OH^- é $1,0 \times 10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, o pOH é 7,00. Do mesmo modo, entendemos, por $\text{p}K_w$, que

$$\text{p}K_w = -\log K_w = -\log(1,0 \times 10^{-14}) = 14,00 \text{ em } 25^\circ\text{C}$$

Os valores de pH e pOH estão relacionados. Para encontrar a relação, começamos com a expressão da constante de autoprotólise da água, $K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$. Então, tomamos o logaritmo de ambos os lados e

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

usamos $\log ab = \log a + \log b$, para obter:

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

Multiplicando os dois lados da equação por (-1) , temos

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

que é o mesmo que

$$\text{pH} + \text{pOH} = \text{p}K_w \quad (6a)^+$$

Como $\text{p}K_w = 14,00$, em 25°C , nesta temperatura

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14,00 \quad (6b)$$

A Equação 6 mostra que o pH e o pOH de uma solução têm valores complementares: se um aumenta, o outro diminui, para que a soma permaneça constante (Figura 11.13).

O pH e o pOH de uma solução estão relacionados pela expressão $\text{pH} + \text{pOH} = \text{p}K_w$.

ÁCIDOS E BASES FRACOS

Soluções de ácidos diferentes com a mesma concentração podem não ter o mesmo pH. Por exemplo, o pH de uma solução $0,10\text{ M}$ de $\text{CH}_3\text{COOH}(\text{aq})$ é próximo de 3. Já o pH de uma solução $0,10\text{ M}$ de $\text{HCl}(\text{aq})$ é próximo de 1. Conclui-se que a concentração de H_3O^+ na solução $0,10\text{ M}$ de $\text{CH}_3\text{COOH}(\text{aq})$ é *menor* do que na solução $0,10\text{ M}$ de $\text{HCl}(\text{aq})$. Do mesmo modo, a concentração de OH^- é menor em uma solução $0,10\text{ M}$ de $\text{NH}_3(\text{aq})$ do que em uma solução $0,10\text{ M}$ de $\text{NaOH}(\text{aq})$. A explicação é que, em água, CH_3COOH não está completamente desprotonado e NH_3 não está completamente protonado. Em outras palavras, o ácido acético e a amônia são, respectivamente, um ácido fraco e uma base fraca. A desprotonação incompleta de CH_3COOH explica por que soluções de HCl e CH_3COOH com a mesma concentração reagem com metais em velocidades diferentes (Fig. 11.14).

A maior parte dos ácidos e bases que existem na natureza são fracos. Por exemplo, a acidez natural das águas dos rios é geralmente decorrente da presença do ácido carbônico (H_2CO_3 , vindo do CO_2 dissolvido), íons hidrogenofosfato, HPO_4^{2-} , e di-hidrogenofosfato, H_2PO_4^- (da degradação dos fertilizantes), ou ácidos carboxílicos provenientes da degradação dos tecidos de plantas. De modo semelhante, a maior parte das bases de ocorrência natural são fracas. Elas vêm, com frequência, da decomposição, na ausência de ar, de compostos que contêm nitrogênio. Por exemplo, o odor de peixe morto é devido a aminas, que são bases fracas.

Nesta parte do capítulo, desenvolveremos uma medida quantitativa das forças dos ácidos e bases fracos. Depois, usaremos essa informação para ver como a força dos ácidos se relaciona com a estrutura molecular.

11.7 Constantes de acidez e de basicidade

Quando pensamos na composição molecular de uma solução de um ácido fraco em água, imaginamos uma solução que contém

- moléculas ou íons ácidos,
- pequenas concentrações de íons H_3O^+ e da base conjugada do ácido formados por transferência de prótons para as moléculas de água, e

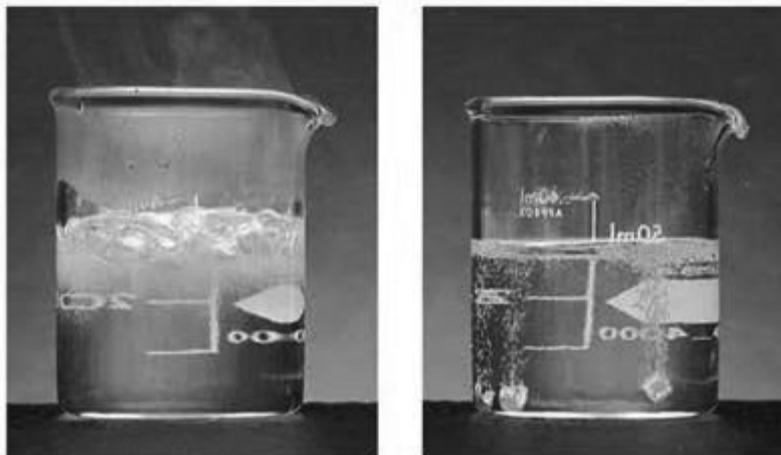


FIGURA 11.13 Os números no topo do retângulo são valores de pH de várias soluções, e os da parte de baixo são os valores de pOH das mesmas soluções. Note que a soma dos valores de pH e pOH é sempre 14. A maior parte dos valores de pH fica no intervalo de 1 a 14, mas os valores de pH e pOH podem ficar fora desse intervalo e até mesmo ser negativos.

O suco de limão, que contém ácido cítrico, é frequentemente adicionado a pratos à base de peixe, para eliminar o cheiro de algumas de suas aminas.

FIGURA 11.14 Massas iguais do metal magnésio foram adicionadas a soluções de HCl , um ácido forte (à esquerda), e de CH_3COOH , um ácido fraco (à direita). Embora os ácidos tenham a mesma concentração, a velocidade da evolução de hidrogênio, que depende da concentração dos íons hidrônio, é muito maior no ácido forte.

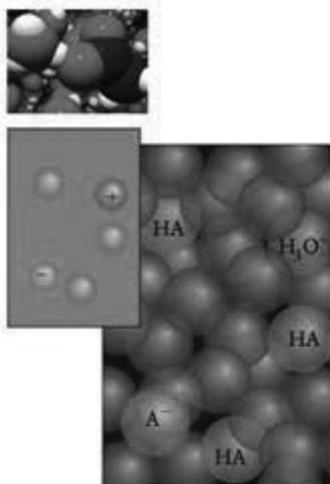


FIGURA 11.15 Em uma solução de ácido fraco, somente alguns átomos de hidrogênio ácido estão presentes como íons hidrônio (as esferas vermelhas), e a solução contém uma alta proporção de moléculas de ácido originais (HA, esferas cinzas). As esferas verdes representam a base conjugada do ácido e as esferas azuis, as moléculas de água. O destaque mostra somente as espécies de soluto.

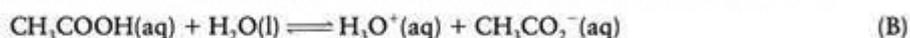
K_a é também amplamente conhecido como *constante de ionização* ou *constante de dissociação do ácido*.

- uma concentração extremamente pequena de íons OH^- , que mantém o equilíbrio de autoprotólise.

Todas essas espécies estão em um equilíbrio dinâmico incessante. Do mesmo modo, no caso de uma solução de base fraca, imaginamos

- as moléculas ou íons básicos,
- pequenas concentrações de íons OH^- e do ácido conjugado da base, formados por transferência de prótons das moléculas de água, e
- uma concentração extremamente pequena de íons H_3O^+ , que mantém o equilíbrio de autoprotólise.

Como os ácidos e bases conjugados estão em equilíbrio em solução, podemos expressar a força de um ácido ou de uma base em termos da constante de equilíbrio da transferência de prótons entre o soluto e o solvente. Por exemplo, para o ácido acético em água,



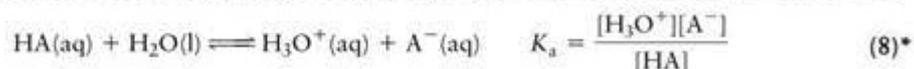
a constante de equilíbrio é

$$K = \frac{a_{\text{H}_3\text{O}^+} + a_{\text{CH}_3\text{CO}_2^-}}{a_{\text{CH}_3\text{COOH}}a_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (7)$$

Como as soluções que estamos examinando são diluídas e a água é quase pura, a atividade de H_2O pode ser considerada igual a 1. A expressão resultante é chamada de **constante de acidez**, K_a . Se fizermos a aproximação de substituir as atividades das espécies de soluto pelos valores numéricos das concentrações molares, podemos expressar a constante de acidez do ácido acético como

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{CH}_3\text{CO}_2^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

O valor experimental de K_a , para o ácido acético, em 25°C , é $1,8 \times 10^{-5}$. Esse valor pequeno indica que só uma pequena parte das moléculas de CH_3COOH doa seus prótons quando dissolvida em água. Dependendo da concentração, cerca de 99 em cada 100 moléculas de CH_3COOH permanecem intactas em 1 M de $\text{CH}_3\text{COOH}(\text{aq})$. Esse valor é típico dos ácidos fracos em água (Fig. 11.15). Em geral, a constante de acidez de um ácido HA é



A Tabela 11.1 lista as constantes de acidez de alguns outros ácidos fracos em água.

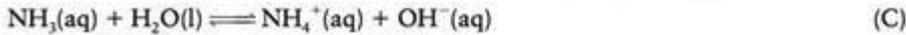
TABELA 11.1 Constantes de acidez em 25°C *

Ácido	K_a	$\text{p}K_a$	Ácido	K_a	$\text{p}K_a$
ácido tricloro-acético, CCl_3COOH	$3,0 \times 10^{-1}$	0,52	ácido fórmico, HCOOH	$1,8 \times 10^{-4}$	3,75
ácido benzenossulfônico, $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{H}$	$2,0 \times 10^{-1}$	0,70	ácido benzoico, $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$	$6,5 \times 10^{-5}$	4,19
ácido iódico, HIO_3	$1,7 \times 10^{-1}$	0,77	ácido acético, CH_3COOH	$1,8 \times 10^{-5}$	4,75
ácido sulfuroso, H_2SO_3	$1,5 \times 10^{-2}$	1,81	ácido carbônico, H_2CO_3	$4,3 \times 10^{-7}$	6,37
ácido cloroso, HClO_2	$1,0 \times 10^{-2}$	2,00	ácido hipocloroso, HClO	$3,0 \times 10^{-8}$	7,53
ácido fosfórico, H_3PO_4	$7,6 \times 10^{-3}$	2,12	ácido hipobromoso, HBrO	$2,0 \times 10^{-9}$	8,69
ácido cloro-acético, CH_2ClCOOH	$1,4 \times 10^{-3}$	2,85	ácido bórico, $\text{B}(\text{OH})_3^\dagger$	$7,2 \times 10^{-10}$	9,14
ácido láctico, $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$	$8,4 \times 10^{-4}$	3,08	ácido cianídrico, HCN	$4,9 \times 10^{-10}$	9,31
ácido nitroso, HNO_2	$4,3 \times 10^{-4}$	3,37	fenol, $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	$1,3 \times 10^{-10}$	9,89
ácido fluorídrico, HF	$3,5 \times 10^{-4}$	3,45	ácido hipiodoso, HIO	$2,3 \times 10^{-11}$	10,64

* Os valores de K_a listados aqui foram calculados a partir de valores de $\text{p}K_a$ com mais algarismos significativos do que os mostrados, de forma a minimizar os erros de arredondamento. Os valores dos ácidos polipróticos – que podem doar mais de um próton – referem-se à primeira desprotonação.

† O equilíbrio de transferência de prótons é $\text{B}(\text{OH})_3 + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + \text{B}(\text{OH})_4^-(\text{aq})$.

Podemos também escrever uma constante de equilíbrio para o equilíbrio de transferência de prótons de uma base em água. No caso da amônia em água, por exemplo,



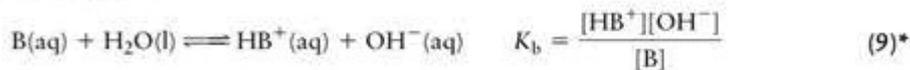
A constante de equilíbrio é

$$K = \frac{a_{\text{NH}_4^+} a_{\text{OH}^-}}{a_{\text{H}_2\text{O}} a_{\text{NH}_3}}$$

Em soluções diluídas, a água é quase pura e sua atividade pode ser considerada como igual a 1. Com essa aproximação, obtemos a constante de basicidade, K_b . Se, por aproximação, substituirmos as atividades das espécies do soluto pelos valores numéricos das concentrações molares, podemos expressar a constante de basicidade da amônia como

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]}$$

Para a amônia em água, em 25°C, o valor experimental de K_b é $1,8 \times 10^{-5}$. Esse valor pequeno indica que só uma pequena fração das moléculas de NH_3 está presente como NH_4^+ . Cálculos de equilíbrio mostram que somente 1 em cada 100 moléculas está protonada em uma solução típica (Fig. 11.16). Em geral, a constante de basicidade de uma base B em água é



O valor de K_b nos diz o quanto a reação avançou para a direita. Quanto menor for o valor de K_b , menor é a capacidade da base de aceitar um próton. A Tabela 11.2 lista as constantes de basicidade de algumas bases fracas em água.

As constantes de acidez e de basicidade são comumente registradas na forma de seus logaritmos negativos. Por definição,

$$\text{p}K_a = -\log K_a \quad \text{p}K_b = -\log K_b \quad (10)^*$$

Ao pensar sobre a força dos ácidos e bases devemos lembrar que:

- Quanto mais fraco for o ácido, menor é o valor de K_a e maior é o valor de $\text{p}K_a$.

Por exemplo, o $\text{p}K_a$ do ácido tricloro-acético é 0,5, enquanto o do ácido acético, um ácido muito mais fraco, é próximo de 5. O mesmo se aplica às bases:

- Quando mais fraca for a base, menor é o valor de K_b e maior é o valor de $\text{p}K_b$.

Os valores de $\text{p}K_a$ e $\text{p}K_b$ estão incluídos nas Tabelas 11.1 e 11.2.

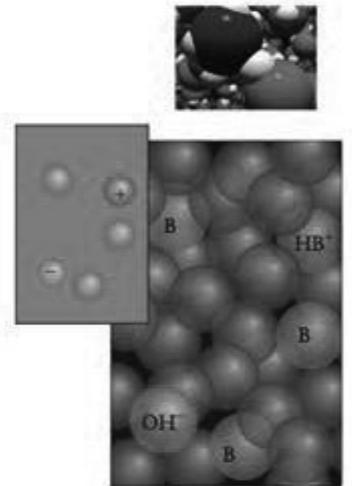
A capacidade de doação de prótons de um ácido é medida por sua constante de acidez. A capacidade de aceitação de prótons de uma base é medida por sua constante de basicidade. Quanto maior for a constante, maior a respectiva capacidade. Quanto maior for o valor de $\text{p}K$, mais fraco será o ácido ou a base.

TABELA 11.2 Constantes de basicidade em 25°C*

Base	K_b	$\text{p}K_b$	Base	K_b	$\text{p}K_b$
ureia, $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	$1,3 \times 10^{-14}$	13,90	amônia, NH_3	$1,8 \times 10^{-5}$	4,75
anilina, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	$4,3 \times 10^{-10}$	9,37	trimetilamina, $(\text{CH}_3)_3\text{N}$	$6,5 \times 10^{-5}$	4,19
piridina, $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	$1,8 \times 10^{-9}$	8,75	metilamina, CH_3NH_2	$3,6 \times 10^{-4}$	3,44
hidroxilamina, NH_2OH	$1,1 \times 10^{-8}$	7,97	dimetilamina, $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$	$5,4 \times 10^{-4}$	3,27
nicotina, $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2$	$1,0 \times 10^{-6}$	5,98	etilamina, $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$	$6,5 \times 10^{-4}$	3,19
morfina, $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{O}_3\text{N}$	$1,6 \times 10^{-6}$	5,79	trietilamina, $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$	$1,0 \times 10^{-3}$	2,99
hidrazina, NH_2NH_2	$1,7 \times 10^{-6}$	5,77			

*Os valores de K_b listados aqui foram calculados a partir de valores de $\text{p}K_b$ com mais algarismos significativos do que os aqui mostrados, de modo a evitar erros de arredondamento.

K_b é também conhecido como constante de ionização da base.



Animacão 11.16

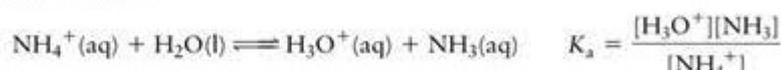
FIGURA 11.16 Em uma solução de uma base fraca, somente uma pequena proporção de moléculas da base (B, representadas aqui pelas esferas cinzas) aceitam prótons das moléculas de água (as esferas azuis) para formar íons HB^+ (as esferas vermelhas) e íons OH^- (as esferas verdes). O detalhe mostra somente as espécies de soluto.

11.8 A gangorra da conjugação

O ácido clorídrico é classificado como um ácido forte, porque está totalmente desprotonado em água. Como resultado, sua base conjugada, Cl^- , deve ser uma aceitadora de prótons extremamente fraca (mais fraca do que a água, na verdade). Reciprocamente, o ácido acético é um ácido fraco. Sua base conjugada, o íon acetato, CH_3CO_2^- , deve ser um aceitador de prótons relativamente bom, porque ele forma facilmente moléculas de CH_3COOH em água. Note igualmente que, como a metilamina, CH_3NH_2 , é uma base mais forte do que a amônia (veja a Tabela 11.2), o ácido conjugado da metilamina – o íon metilamônio, CH_3NH_3^+ – deve ser um doador de prótons mais fraco (em consequência, um ácido mais fraco) do que NH_4^+ . Em geral,

- quanto mais forte for o ácido, mais fraca será sua base conjugada; e
- quanto mais forte for a base, mais fraco será seu ácido conjugado.

Para expressar as forças relativas de um ácido e sua base conjugada (um “par ácido-base conjugados”), examinaremos o caso especial do equilíbrio de transferência de prótons da amônia, a reação C, para a qual a constante de basicidade já foi dada ($K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]}$). O equilíbrio de transferência de prótons do ácido conjugado da amônia, NH_4^+ , em água é:



A multiplicação das duas constantes de equilíbrio, K_a para NH_4^+ e K_b para NH_3 , dá

$$K_a \times K_b = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} \times \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$$

Do lado direito, reconhecemos K_w e podemos escrever

$$K_a \times K_b = K_w \quad (11a)^*$$

Podemos expressar a Eq. 11a de outra maneira, tomando os logaritmos de ambos os lados da equação:

$$\log K_a + \log K_b = \log K_w$$

A multiplicação de todos os termos da equação por -1 dá

$$pK_a + pK_b = pK_w \quad (11b)^*$$

Essa expressão se aplica a qualquer par ácido-base conjugado, com K_a sendo a constante de acidez do ácido e K_b , a constante de basicidade de sua base conjugada.

Teste 11.6A Escreva a fórmula química do ácido conjugado da base piridina, $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, e calcule seu pK_a .

[Resposta: $\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}^+$, 5,25]

Teste 11.6B Escreva a fórmula química da base conjugada do ácido HIO_3 e calcule seu pK_b .

A Eq. 11, em qualquer de suas formas, confirma a relação de “gangorra” entre as forças dos ácidos e as de suas bases conjugadas. Se um ácido tem K_a alto, a base conjugada deve ter K_b baixo. Do mesmo modo, se uma base tem K_b alto, então seu ácido conjugado tem K_a baixo. A Eq. 11b nos diz que se o pK_a de um ácido é alto, então, o pK_b de sua base conjugada é baixo e vice-versa. Essa relação recíproca está resumida na Fig. 11.17 e na Tabela 11.3. Por exemplo, como o pK_b da amônia em água é 4,75, o pK_a de NH_4^+ é

$$pK_a = pK_w - pK_b = 14,00 - 4,75 = 9,25$$

Esse valor mostra que NH_4^+ é um ácido mais fraco do que o ácido bórico ($pK_a = 9,14$), porém, mais forte do que o ácido cianídrico (HCN , $pK_a = 9,31$). Consequentemente, como veremos na Seção 11.13, as soluções de sais de amônio, como NH_4Cl , são ácidas.

Embora a transferência de próton em uma solução de um ácido muito forte seja um equilíbrio, a capacidade de doar prótons do ácido, HA , é tão mais forte do que a de H_3O^+ , que a transferência de prótons para a água é praticamente total. Como resultado, a solução

pK_a	pK_b	
2,00	12,00	Ácido cloroso
4,75	9,25	Ácido acético
7,53	6,47	Ácido hipocloroso
Amônia	9,25	4,75
Metilamina	10,56	3,44

FIGURA 11.17 Como mostrado aqui para cinco pares ácido-base conjugados, a soma do pK_a de um ácido (rosa) e do pK_b de sua base conjugada (azul) é constante, e igual a pK_w , que é 14,00, em 25°C.

TABELA 11.3 Pares ácido-base conjugados na ordem da força

pK_a	Nome do ácido	Fórmula do ácido	Fórmula da base	Nome da base	pK_b
	Ácido forte			Base muito fraca	
	ácido iodídrico	HI	I^-	íon iodeto	
	ácido perclórico	$HClO_4$	ClO_4^-	íon perclorato	
	ácido bromídrico	HBr	Br^-	íon brometo	
	ácido clorídrico	HCl	Cl^-	íon cloreto	
	ácido sulfúrico	H_2SO_4	HSO_4^-	íon hidrogenossulfato	
	ácido clórico	$HClO_3$	ClO_3^-	íon clorato	
	ácido nítrico	HNO_3	NO_3^-	íon nitrato	
	<i>íon hidrônio</i>	H_3O^+	H_2O	<i>água</i>	
1,92	íon hidrogenossulfato	HSO_4^-	SO_4^{2-}	íon sulfato	12,08
3,37	ácido nitroso	HNO_2	NO_2^-	íon nitrito	10,63
3,45	ácido fluorídrico	HF	F^-	íon fluoreto	10,55
4,75	ácido acético	CH_3COOH	$CH_3CO_2^-$	íon acetato	9,25
6,37	ácido carbônico	H_2CO_3	HCO_3^-	íon hidrogenocarbonato	7,63
6,89	ácido sulfídrico	H_2S	HS^-	íon hidrogenossulfeto	7,11
9,25	íon amônio	NH_4^+	NH_3	amônia	4,75
9,31	ácido cianídrico	HCN	CN^-	íon cianeto	4,69
10,25	íon hidrogenocarbonato	HCO_3^-	CO_3^{2-}	íon carbonato	3,75
	íon metilamônio	$CH_3NH_3^+$	CH_3NH_2	metilamina	3,44
	<i>água</i>	H_2O	OH^-	<i>íon hidróxido</i>	
	amônia	NH_3	NH_2^-	íon amida	
	hidrogênio	H_2	H^-	íon hidreto	
	metano	CH_4	CH_3^-	íon metila	
	íon hidróxido	OH^-	O^{2-}	íon óxido	
	Ácido muito fraco			Base forte	

contém somente íons H_3O^+ e íons A^- . Quase não existem moléculas de HA na solução. Em outras palavras, a única espécie ácida presente em uma solução de um ácido forte em água, além das moléculas de H_2O , é o íon H_3O^+ . Como todos os ácidos fortes comportam-se como se fossem soluções do ácido H_3O^+ , dizemos que os ácidos fortes estão **nivelados** à força do ácido H_3O^+ em água.

O ácido sulfúrico é um caso especial, porque a perda de seu primeiro hidrogênio ácido deixa um ácido fraco, o íon HSO_4^- .

EXEMPLO 11.5

Decidir qual de duas espécies é o ácido ou base mais forte

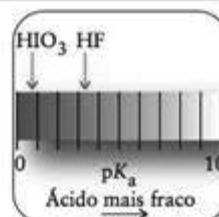
Decida que composto dos seguintes pares é o ácido ou a base mais forte em água: (a) ácido: HF ou HIO_3 ; (b) base: NO_2^- ou CN^- .

PLANEJE Quanto maior for a constante K_a de um ácido fraco, mais forte é o ácido e mais fraca é sua base conjugada. Da mesma forma, quanto mais alta for a constante K_b de uma base fraca, mais forte é a base e mais fraco é seu ácido conjugado.

RESOLVA

Compare os valores relevantes de K_a e K_b (ou pK_a e pK_b) nas Tabelas 11.1 e 11.2.

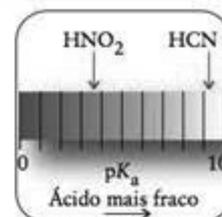
(a) Como $K_a(HIO_3) > K_a(HF)$, ou $pK_a(HIO_3) < pK_a(HF)$, segue-se que HIO_3 é um ácido mais forte do que HF.



Continua →

EXEMPLO 11.5 Continuação

(b) Como $K_a(\text{HNO}_2) > K_a(\text{HCN})$ ou $\text{p}K_a(\text{HNO}_2) < \text{p}K_a(\text{HCN})$ e como o ácido mais forte tem a base conjugada mais fraca, segue-se que NO_2^- é uma base mais fraca do que CN^- . Logo, CN^- é a base mais forte.



Teste 11.7A Use as Tabelas 11.1 e 11.2 para decidir que espécie de cada um dos seguintes pares é o ácido ou a base mais forte: (a) ácido: HF ou HIO; (b) base: $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2^-$ ou $\text{CH}_2\text{ClCO}_2^-$; (c) base: $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ ou $(\text{CH}_3)_3\text{N}$; (d) ácido: $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+$ ou $(\text{CH}_3)_3\text{NH}^+$.

[Resposta: Ácidos mais fortes: (a) HF; (d) $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+$.
Bases mais fortes: (b) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2^-$; (c) $(\text{CH}_3)_3\text{N}$.]

Teste 11.7B Use as Tabelas 11.1 e 11.2 para decidir que espécie de cada um dos seguintes pares é o ácido ou a base mais forte: (a) base: $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ ou NH_2NH_2 ; (b) ácido: $\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}^+$ ou NH_2NH_3^+ ; (c) ácido: HIO₃ ou HClO₃; (d) base: ClO_2^- ou HSO_3^- .

Quanto mais forte for o ácido, mais fraca será sua base conjugada. Quanto mais forte for a base, mais fraco será seu ácido conjugado.

11.9 Estrutura molecular e acidez

Os químicos comumente interpretam as tendências das propriedades dos compostos em termos da estrutura de suas moléculas. Entretanto, as forças relativas dos ácidos e bases são difíceis de prever por duas razões. Primeiro, K_a e K_b são constantes de equilíbrio e, portanto, estão relacionadas à energia livre de Gibbs da reação de transferência de prótons. Seus valores, conseqüentemente, dependem de considerações de entropia e de energia. Segundo, o solvente desempenha um papel importante nas reações de transferência de prótons, logo, não podemos esperar relacionar a acidez somente a suas estruturas moleculares. Entretanto, embora valores absolutos sejam difíceis de prever, podemos procurar tendências em séries de compostos com estruturas semelhantes e no mesmo solvente (normalmente água). Como a acidez em água depende da quebra da ligação H—A e da formação de uma ligação H—OH₂⁺, podemos suspeitar que um fator determinante da acidez é a facilidade com que essas ligações são quebradas e formadas.

Ponto para pensar: Você acha que a entropia do sistema aumenta ou diminui quando uma molécula de ácido perde o próton na água?

Vejamos, primeiro, os ácidos binários, ácidos formados por hidrogênio e outro elemento, como HCl e H₂S e, em geral, HA. Como a entalpia do processo não depende do caminho, podemos quebrar a variação de entalpia para a transferência de um próton de HA para H₂O em solução na seguinte sequência hipotética (Fig. 11.18):

Etapa	Reação	Varição de entalpia
remoção de HA da solução:	$\text{HA}(\text{aq}) \rightarrow \text{HA}(\text{g})$	$-\Delta H_{\text{solv}}(\text{HA})$
dissociação de HA:	$\text{HA}(\text{g}) \rightarrow \text{H}(\text{g}) + \text{A}(\text{g})$	$\Delta H_{\text{B}}(\text{H}-\text{A})$
ionização de H:	$\text{H}(\text{g}) \rightarrow \text{H}^+(\text{g}) + \text{e}^-(\text{g})$	$I(\text{H})$
ligação do elétron a A:	$\text{A}(\text{g}) + \text{e}^-(\text{g}) \rightarrow \text{A}^-(\text{g})$	$-E_a(\text{A})$
hidratação de H ⁺ :	$\text{H}^+(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$	$\Delta H_{\text{hid}}(\text{H}^+)$
hidratação de A ⁻ :	$\text{A}^-(\text{g}) \rightarrow \text{A}^-(\text{aq})$	$\Delta H_{\text{hid}}(\text{A}^-)$

A variação de entalpia para o processo total $\text{HA}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + \text{A}^-(\text{aq})$ é, portanto,

$$\Delta H = -\Delta H_{\text{solv}}(\text{HA}) + \Delta H_{\text{B}}(\text{H}-\text{A}) + I(\text{H}) - E_a(\text{A}) + \Delta H_{\text{hid}}(\text{H}^+) + \Delta H_{\text{hid}}(\text{A}^-)$$

Esta é uma boa oportunidade para você desenvolver uma teoria.

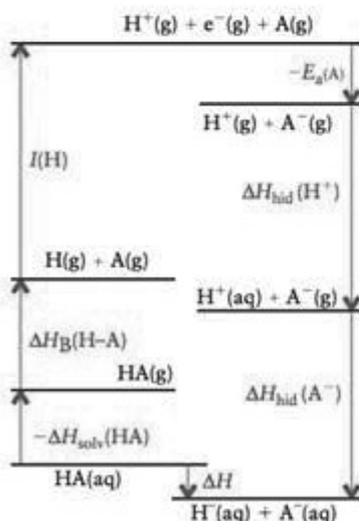


FIGURA 11.18 Ciclo termodinâmico para a análise das contribuições para a acidez.

TABELA 11.4 Contribuições para a entalpia da transferência de prótons de ácidos binários (todos os valores estão em $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)^a

Ácido	$\Delta H_{\text{sol}}(\text{HA})$	$\Delta H_{\text{B}}(\text{H—A})$	$I(\text{H})$	$E_{\text{a}}(\text{A})$	$\Delta H_{\text{hid}}(\text{H}^+)$	$\Delta H_{\text{hid}}(\text{A}^-)$	ΔH
HF	-49	565	1312	328	-1103	-510	-15
HCl	?-35	431	1312	349	-1103	-367	-41
HBr	?-35	366	1312	325	-1103	-336	-51
HI	?-35	299	1312	295	-1103	-291	-43
H ₂ O	-41	492	1312	178	-1103	-520	+44
NH ₃	-34	453	1312	71	-1103	-500	+125

^aColocamos em cor cinza as contribuições que são constantes para todos os ácidos. As cores estão explicadas no texto. Os valores precedidos por ? são estimativas. As afinidades eletrônicas são as dos íons negativos.

A Tabela 11.4 lista valores para alguns ácidos binários, inclusive H₂O (o valor da sua remoção da solução, $-\Delta H_{\text{sol}}$, que corresponde à vaporização), e o valor resultante de ΔH para a transferência de prótons para as moléculas de água. Observe que, aqui, NH₃ foi incluído como um ácido que pode perder H⁺ e formar NH₂⁻. Nossa tarefa é tentar identificar as contribuições que explicam as tendências na acidez. Temos de ter em mente que deveríamos estar considerando as energias livres de Gibbs, mas o papel da entropia é difícil de estimar. Qualquer discrepância entre o que vamos identificar e o que podemos observar deve ser atribuída à desconsideração da entropia. Por isso, tomamos cautelosamente o ponto de vista de que quando a entalpia da transferência de próton (o valor de ΔH da tabela) torna-se mais negativa (a transferência de próton fica mais exotérmica), a acidez de HA aumenta.

Vejam as tendências em um período (a primeira e as duas últimas linhas da Tabela 11.4, que se referem a N, O e F, do Período 2). Sabemos que a acidez aumenta na ordem NH₃ < H₂O < HF, e vemos que ΔH segue a mesma tendência:

	NH ₃	H ₂ O	HF
ΔH ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	+125	+44	-15

A contribuição dominante para a acidez relativa dos ácidos em um período parece ser a tendência das afinidades eletrônicas no período (veja os números em azul na tabela). Um modo de interpretar o papel da afinidade eletrônica é lembrar de seu papel na definição da eletronegatividade (Seção 2.12) e na polaridade da ligação. Quanto mais forte for a ligação hidrogênio que HA forma com o átomo de O da molécula de H₂O, mais provavelmente o próton será transferido. Sabemos que quanto mais polar for a ligação H—A, maior será a carga positiva parcial sobre o átomo de H e, portanto, mais forte será a ligação hidrogênio H₂O...H—A e mais facilmente HA perde seu próton. Como a polaridade da ligação H—A cresce com a eletronegatividade de A, podemos prever que *quanto maior for a eletronegatividade de A, mais forte será o ácido HA*. Por exemplo, a diferença de eletronegatividade é 0,8 na ligação N—H e 1,8 em F—H (veja a Fig. 2.12). Portanto, a ligação H—F é acentuadamente mais polar do que a ligação N—H. Esse fato é coerente com a observação de que HF é um ácido em água, o que não acontece com NH₃.

Vejam, agora, a acidez relativa dos ácidos binários do mesmo grupo. Sabemos que no Grupo VII/17 a acidez está na ordem HF < HCl < HBr < HI. Os valores de ΔH quase seguem esta tendência:

	HF	HCl	HBr	HI
ΔH ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	-15	-41	-51	-43

A entalpia da transferência de próton de HI para a água não está coerente com o observado experimentalmente: deve ser consequência da entropia. A contribuição dominante para a acidez relativa dos ácidos em um grupo parece ser a tendência das entalpias de ligação (veja os números em vermelho na tabela). As entalpias de hidratação de A⁻ mudam muito, mas sempre em oposição à tendência da acidez (a hidratação fica menos exotérmica quando descemos no grupo), logo a tendência das entalpias de ligação devem dominar esse efeito também.

A acidez dos ácidos binários em um período se correlaciona com as afinidades eletrônicas; a acidez descendo um grupo se correlaciona com a energia da ligação.

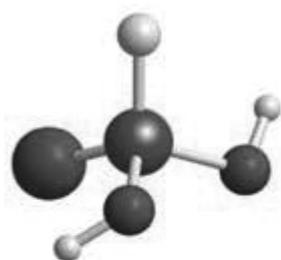
11.10 Acidez dos oxoácidos e ácidos carboxílicos

Podemos aprender mais com os oxoácidos sobre o efeito da estrutura sobre a acidez. Esses ácidos formam famílias estruturalmente relacionadas, o que nos permite examinar o efeito de átomos centrais diferentes com o mesmo número de átomos de O (como em HClO_3 e HBrO_3). Podemos, também, estudar a influência de números diferentes de átomos de O ligados ao mesmo átomo central (como em HClO_3 e HClO_4). No caso dos ácidos binários, examinamos as contribuições para a entalpia de transferência de prótons, mas existem poucos dados sobre as afinidades de espécies poliatômicas e, por isso, desenvolveremos as correlações com as polaridades das ligações encontradas na Seção 11.9.

A alta polaridade da ligação O—H é uma das razões pelas quais o próton de um grupo —OH em uma molécula de oxoácido é ácido. Por exemplo, o ácido fosforoso, H_3PO_3 , tem a estrutura $(\text{HO})_2\text{PHO}$ (1). Ele pode doar os prótons dos dois grupos —OH, mas não o hidrogênio que está ligado diretamente ao átomo de fósforo. A diferença de comportamento pode ser atribuída à eletronegatividade muito mais baixa do fósforo comparada à do oxigênio. Em quase todos os oxoácidos inorgânicos comuns, entretanto, todos os átomos de hidrogênio estão ligados a átomos de oxigênio.

Vamos examinar uma família de oxoácidos na qual o número de átomos de O é constante, como nos ácidos hipo-halogenosos HClO , HBrO e HIO . Observando a Tabela 11.5, vemos que *quanto maior é a eletronegatividade do halogênio, mais forte é o oxoácido*. Uma explicação parcial dessa tendência é que os elétrons são ligeiramente deslocados da ligação O—H quando a eletronegatividade do halogênio aumenta. À medida que esses elétrons de ligação movem-se na direção do átomo central, a ligação O—H fica mais polar, e a molécula torna-se um ácido mais forte. Um halogênio que tem alta eletronegatividade também enfraquece a base conjugada, porque torna os elétrons da molécula menos acessíveis ao ataque de um próton.

Vamos, agora, examinar uma família de oxoácidos em que o número de átomos de oxigênio varia, como nos oxoácidos de cloro, HClO , HClO_2 , HClO_3 e HClO_4 , ou nos oxoácidos de enxofre, H_2SO_3 e H_2SO_4 . Se observarmos a Tabela 11.6, veremos que *quanto maior é o número de átomos de oxigênio ligados ao átomo central, mais forte é o ácido*. Como o número de oxidação do átomo central aumenta quando o número de átomos de O



1 Ácido fosforoso, H_3PO_3

TABELA 11.5 Correlação entre acidez e eletronegatividade

Ácido, HXO	Estrutura*	Eletronegatividade do átomo de X	pKa	
ácido hipocloroso, HClO	$\text{:}\ddot{\text{Cl}}\text{—}\ddot{\text{O}}\text{—H}$	3,2	7,53	
ácido hipobromoso, HBrO	$\text{:}\ddot{\text{Br}}\text{—}\ddot{\text{O}}\text{—H}$	3,0	8,69	
ácido hipoiodoso, HIO	$\text{:}\ddot{\text{I}}\text{—}\ddot{\text{O}}\text{—H}$	2,7	10,64	

*As setas vermelhas indicam a direção do deslocamento da densidade dos elétrons afastando-se da ligação O—H.

TABELA 11.6 Correlação entre acidez e número de oxidação

Ácido	Estrutura*	Número de oxidação do átomo de Cl	pKa	
ácido hipocloroso, HClO	$\text{:}\ddot{\text{Cl}}\text{--}\ddot{\text{O}}\text{--H}$	+1	7,53	
ácido cloroso, HClO ₂	$\begin{array}{c} \text{:O:} \\ \parallel \\ \text{:}\ddot{\text{Cl}}\text{--}\ddot{\text{O}}\text{--H} \end{array}$	+3	2,00	
ácido clórico, HClO ₃	$\begin{array}{c} \text{:O:} \\ \parallel \\ \text{:}\ddot{\text{Cl}}\text{--}\ddot{\text{O}}\text{--H} \\ \parallel \\ \text{:O:} \end{array}$	+5	forte	
ácido perclórico, HClO ₄	$\begin{array}{c} \text{:O:} \\ \parallel \\ \ddot{\text{O}}\text{--}\ddot{\text{Cl}}\text{--}\ddot{\text{O}}\text{--H} \\ \parallel \\ \text{:O:} \end{array}$	+7	forte	

*As setas em vermelho indicam a direção do deslocamento da densidade de elétrons a partir da ligação O–H. As estruturas de Lewis mostradas são as que têm as cargas formais mais favoráveis, porém é pouco provável que as ordens de ligação sejam tão elevadas como estas estruturas sugerem.

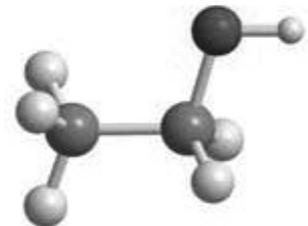
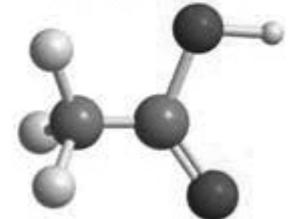
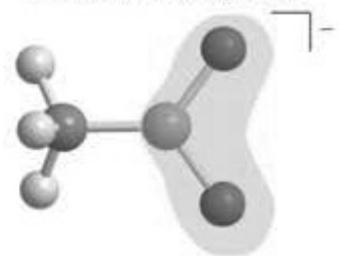
aumenta, podemos também concluir que *quanto maior é o número de oxidação do átomo central, mais forte é o ácido*.

O efeito do número de átomos de O na força dos ácidos orgânicos é semelhante. Vimos (Seção D), por exemplo, que os álcoois são compostos orgânicos nos quais um grupo —OH está ligado a um átomo de carbono, como no etanol (2). Os ácidos carboxílicos, por outro lado, têm dois átomos de O ligados ao mesmo átomo de carbono: um é um átomo de O terminal em ligação dupla e o outro é o átomo de O de um grupo —OH, como no ácido acético (3). Embora os ácidos carboxílicos sejam ácidos fracos, eles são ácidos muito mais fortes do que os álcoois, em parte como resultado do poder de retirar elétrons do segundo átomo de O. Na verdade, os álcoois têm um poder de doação de prótons tão pequeno que normalmente eles não são considerados oxoácidos.

A força de um ácido carboxílico também aumenta em relação à de um álcool pela deslocalização da base conjugada. O segundo átomo de oxigênio do grupo carboxila, —COOH, fornece um átomo eletronegativo adicional pelo qual a carga negativa da base conjugada pode se espalhar. Essa deslocalização do elétron estabiliza o ânion carboxilato, —CO₂[−] (4). Além disso, como a carga está espalhada por vários átomos, ela é menos efetiva em atrair um próton. Um íon carboxilato, é, portanto, uma base muito mais fraca do que a base conjugada de um álcool (por exemplo, o íon etóxido, CH₃CH₂O[−]).

Uma nota em boa prática: A fórmula de um ácido carboxílico é escrita como RCOOH porque os dois átomos de O são diferentes (um deles participa de um grupo OH); a fórmula de um íon carboxilato, porém, é escrita como RCO₂[−] porque os dois átomos de O são equivalentes.

A força dos ácidos carboxílicos também varia de acordo com a capacidade total de atrair elétrons dos átomos ligados ao grupo carboxila. Como o hidrogênio é me-


 2 Etanol, CH₃CH₂OH

 3 Ácido acético, CH₃COOH

 4 Íon acetato, CH₃CO₂[−]

nos eletronegativo do que o cloro (2,2 e 3,2, respectivamente), o grupo $-\text{CH}_3$ ligado a $-\text{COOH}$ no ácido acético atrai menos os elétrons do que o grupo $-\text{CCl}_3$ do ácido tricloro-acético. Portanto, espera-se que CCl_3COOH seja um ácido mais forte do que CH_3COOH . Em concordância com essa previsão, o pK_a do ácido acético é 4,75, e o do ácido tricloro-acético é 0,52.

EXEMPLO 11.6

Decidir qual dentre dois ácidos é o mais forte

Prediga, a partir de suas estruturas, que ácido nos seguintes pares é o mais forte: (a) H_2S e H_2Se ; (b) H_2SO_4 e H_2SO_3 ; (c) H_2SO_4 e H_3PO_4 .

PLANEJE Veja o resumo da Tabela 11.7.

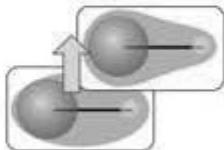
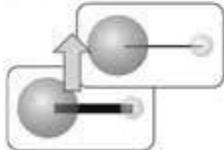
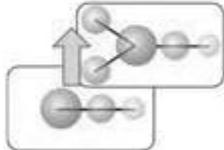
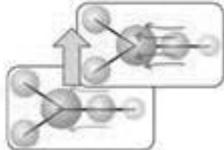
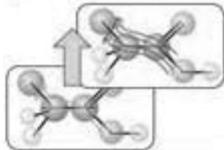
RESOLVA

(a) O enxofre e o selênio estão no mesmo grupo e espera-se que a ligação $\text{H}-\text{Se}$ seja mais fraca do que a ligação $\text{H}-\text{S}$.

Então, espera-se que H_2Se seja o ácido mais forte.

(b) H_2SO_4 tem um número maior de átomos de O ligados ao átomo de S e o número de oxidação do enxofre é +6, enquanto, em H_2SO_3 , o enxofre tem número de oxidação +4.

TABELA 11.7 Correlação entre estrutura molecular e acidez*

Tipo de ácido	Tendência	
Binário	Quanto mais polar é a ligação $\text{H}-\text{A}$, mais forte é o ácido. <i>Este efeito é dominante para ácidos do mesmo período.</i>	
	Quanto mais fraca é a ligação $\text{H}-\text{A}$, mais forte é o ácido. <i>Este efeito é dominante para ácidos do mesmo grupo.</i>	
Oxoácido	Quanto maior é o número de átomos de O ligados ao átomo central (maior é o número de oxidação do átomo central), mais forte é o ácido.	
	Para o mesmo número de átomos de O ligados ao átomo central, quanto maior é a eletronegatividade do átomo central, mais forte é o ácido.	
Carboxílico	Quanto maior é a eletronegatividade dos grupos ligados ao grupo carboxila, mais forte é o ácido.	

*Em cada diagrama, as setas verticais em cor laranja indicam a direção crescente da acidez.

Então, espera-se que o H_2SO_4 seja o ácido mais forte.

(c) Ambos têm quatro átomos de O ligados ao átomo central; mas a eletronegatividade do enxofre é maior do que a do fósforo

Então, espera-se que o H_2SO_4 seja o ácido mais forte.

Teste 11.8A Nos seguintes pares, indique qual deve ser o ácido mais forte: (a) H_2S e HCl ; (b) HNO_2 e HNO_3 ; (c) H_2SO_3 e HClO_3 .

[Resposta: (a) HCl ; (b) HNO_3 ; (c) HClO_3]

Teste 11.8B Liste os seguintes ácidos carboxílicos na ordem crescente de acidez: CHCl_2COOH , CH_3COOH e CH_2ClCOOH .

Quanto maior for o número de átomos de oxigênio e maior a eletronegatividade dos átomos da molécula, mais forte será o ácido. A Tabela 11.7 resume essas tendências.

pH DE SOLUÇÕES DE ÁCIDOS E BASES FRACOS

O restante deste capítulo é uma variação sobre um tema apresentado no Capítulo 10: o uso das constantes de equilíbrio para calcular a composição de equilíbrio de soluções de ácidos, bases e sais. Veremos como prever o pH de soluções de ácidos e bases fracos e como calcular a extensão da desprotonação de um ácido fraco e de protonação de uma base fraca. Veremos, também, como calcular o pH de uma solução em que o cátion ou o ânion de um sal são também um ácido ou base fracos.

11.11 Soluções de ácidos fracos

Nossa primeira tarefa é calcular o pH de uma solução de um ácido fraco, como o ácido acético em água. A concentração inicial do ácido é a concentração em que ele foi preparado, como se as moléculas ácidas não tivessem doado prótons. No caso de um ácido forte, HA, a concentração de H_3O^+ em solução é igual à concentração inicial do ácido forte, porque todas as moléculas do ácido estão desprotonadas. Entretanto, para encontrar a concentração de H_3O^+ nas soluções de ácidos fracos, temos de levar em conta o equilíbrio entre o ácido HA e sua base conjugada A^- e a água (Eq. 8). Espera-se que o pH seja maior do que o de um ácido forte. A técnica, baseada no uso de tabelas de equilíbrio como as descritas no Capítulo 10, é desenvolvida na Caixa de Ferramentas 11.1.

O cálculo resumido na Caixa de Ferramentas 11.1 também permite prever a percentagem de desprotonação, isto é, a percentagem de moléculas HA que estão desprotonadas em solução:

$$\text{Porcentagem desprotonada} = \frac{\text{concentração de } \text{A}^-}{\text{concentração inicial de HA}} \times 100\% \quad (12a)^*$$

Para calcular a percentagem de desprotonação em termos do pH da solução, usamos a igualdade $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{A}^-]$, que vem da relação estequiométrica 1 mol $\text{A}^- \approx 1$ mol H_3O^+ para a reação de desprotonação da Eq. 8. Então,

$$\text{Porcentagem desprotonada} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}]_{\text{inicial}}} \times 100\% \quad (12b)^*$$

Uma percentagem pequena de moléculas desprotonadas indica que o ácido HA é muito fraco.

A concentração inicial é, às vezes, chamada de *concentração analítica* ou de *concentração formal* (F).

CAIXA DE FERRAMENTAS 11.1 Como calcular o pH de uma solução de um ácido fraco

BASE CONCEITUAL

Como o equilíbrio de transferência de prótons se estabelece assim que o ácido fraco se dissolve em água, as concentrações do ácido, do íon hidrônio e da base conjugada do ácido devem sempre satisfazer a constante de acidez do ácido. Pode-se calcular essas quantidades construindo uma tabela de equilíbrio como a da Caixa de Ferramentas 10.1.

PROCEDIMENTO

Etapa 1 Escreva a equação química e K_a do equilíbrio de transferência de prótons. Construa uma tabela com colunas denominadas ácido (HA), H_3O^+ e base conjugada do ácido (A^-). Na primeira linha, coloque as concentrações iniciais de cada espécie.

Nesta etapa, imagine que não houve desprotonação das moléculas do ácido.

Etapa 2 Escreva, na segunda linha, as mudanças de concentração necessárias para que a reação atinja o equilíbrio.

Não conhecemos o número de moléculas de ácido desprotonadas, logo, imaginamos que a concentração do ácido diminuiu de $x \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ como resultado da desprotonação. A estequiometria da reação determina as demais mudanças em termos de x .

Etapa 3 Escreva, na terceira linha, as concentrações de equilíbrio, adicionando a mudança de concentração (etapa 2) aos valores iniciais de cada substância (etapa 1).

	Ácido, HA	H_3O^+	Base conjugada A^-
Etapa 1 Concentração inicial	$[\text{HA}]_{\text{inicial}}$	0	0
Etapa 2 Mudanças de concentração	$-x$	$+x$	$+x$
Etapa 3 Concentração de equilíbrio	$[\text{HA}]_{\text{inicial}} - x$	x	x

Embora uma *mudança* de concentração possa ser positiva (acrécimo) ou negativa (decrécimo), o valor da concentração deve ser sempre positivo.

Etapa 4 Use o valor de K_a para calcular o valor de x .

O cálculo de x pode ser frequentemente simplificado, como vimos na Caixa de Ferramentas 10.1, desprezando-se as mudanças inferiores a 5% da molaridade inicial do ácido. Entretanto, no final do cálculo, é preciso verificar se x é consistente com a aproximação, calculando a percentagem do ácido desprotonado. Se essa percentagem for superior a 5%, então a expressão exata para K_a deverá ser resolvida para x . O cálculo exato envolve, com frequência, a resolução de equações de segundo grau, como explicado na Caixa de Ferramentas 10.1. Se o pH é maior do que 6, o ácido está tão diluído ou é tão fraco que a autoprotólise da água contribui significativamente para o pH. Nesses casos, é preciso usar os procedimentos descritos nas Seções 11.18 e 11.19, que levam em conta a autoprotólise da água. Podemos ignorar a contribuição da autoprotólise da água em uma solução ácida quando a concentração de H_3O^+ calculada é substancialmente (cerca de 10 vezes) maior do que $10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, o que corresponde a um pH de 6, ou menos.

Embora possamos calcular o pH com o número de algarismos significativos apropriados aos dados iniciais, as respostas são, em geral, consideravelmente menos confiáveis do que isso. Uma das razões é que quando usamos concentrações em vez de atividades, estamos ignorando as interações entre os íons em solução.

Este procedimento está ilustrado nos Exemplos 11.7 e 11.8.

EXEMPLO 11.7

Cálculo do pH e da percentagem de desprotonação de um ácido fraco

Calcule o pH e a percentagem de desprotonação das moléculas de CH_3COOH em uma solução $0,080 \text{ M}$ de CH_3COOH em água, sabendo que o K_a do ácido acético é $1,8 \times 10^{-5}$.

Antecipe Como a solução é ácida podemos esperar $\text{pH} < 7$. Como o ácido é fraco, espera-se uma pequena percentagem de desprotonação.

PLANEJE Siga o procedimento da Caixa de Ferramentas 11.1 e escreva o equilíbrio de transferência de prótons,



$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{CH}_3\text{CO}_2^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

e construa a tabela de equilíbrio, com as concentrações em mols por litro.

O que devemos levar em conta? Que existem duas hipóteses. (1) A desprotonação é tão pequena que a concentração de equilíbrio é aproximadamente igual à concentração inicial. (2) A autoprotólise da água não contribui significativamente para o pH.

RESOLVA Primeiro construa a tabela de equilíbrio:

	Espécies		
	CH_3COOH	H_3O^+	CH_3CO_2^-
Etapa 1 Concentração inicial	0,080	0	0
Etapa 2 Mudança de concentração	$-x$	$+x$	$+x$
Etapa 3 Concentração de equilíbrio	$0,080 - x$	x	x

Etapa 4 Substitua as concentrações de equilíbrio em K_a .

$$K_a = 1,8 \times 10^{-5} = \frac{x \times x}{0,080 - x}$$

Suponha que $x \ll 0,080$.

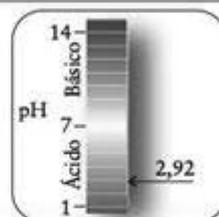
$$1,8 \times 10^{-5} \approx \frac{x^2}{0,080}$$

Resolva para x (que deve ser positivo).

$$x \approx \sqrt{0,080 \times (1,8 \times 10^{-5})} = 1,2 \times 10^{-3}$$

De $x = [\text{H}_3\text{O}^+]$ e $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$;

$$\begin{aligned} \text{pH} &\approx -\log(1,2 \times 10^{-3}) \\ &= 2,92 \end{aligned}$$



Da percentagem de desprotonação = $([\text{H}_3\text{O}^+]/[\text{HA}]_{\text{inicial}}) \times 100\%$
com $[\text{HA}]_{\text{inicial}} = 0,080$,

$$\begin{aligned} \text{Porcentagem de desprotonação} &= \frac{1,2 \times 10^{-3}}{0,080} \times 100\% \\ &= 1,5\% \end{aligned}$$



Avalie Como antecipado, o pH é inferior a 7 e a percentagem de desprotonação é pequena. O quadrado azul na rede representa a percentagem de moléculas de ácido que estão desprotonadas. Vê-se que x é menor do que 5% de 0,10 e a aproximação é válida. Como $\text{pH} < 6$, a hipótese de que a autoprotólise da água pode ser ignorada é válida.

Teste 11.9A Calcule o pH e a percentagem de desprotonação de uma solução 0,50 M de ácido láctico em água. Procure K_a na Tabela 11.1. Verifique se todas as aproximações são válidas.

[Resposta: 1,69; 4,1%]

Teste 11.9B Calcule o pH e a percentagem de desprotonação de uma solução de 0,22 M de ácido cloro-acético em água. Verifique se todas as aproximações são válidas.

EXEMPLO 11.8

Cálculo da constante K_a de um ácido fraco a partir do pH

O pH de uma solução 0,010 M do antisséptico ácido mandélico, em água, é 2,95. Qual é a constante de acidez K_a e o $\text{p}K_a$ do ácido mandélico?

Antecipe O ácido mandélico é um ácido carboxílico, logo é um ácido fraco e podemos esperar $K_a \ll 1$.

PLANEJE Podemos calcular a concentração de íons hidrônio a partir do pH e, então, calcular o valor de K_a a partir da concentração inicial do ácido e da concentração do íon hidrônio.

O que devemos levar em conta? Como no Exemplo 11.7, supomos que a desprotonação é tão pequena que a concentração de equilíbrio do ácido é aproximadamente igual à concentração inicial; também supomos que a autoprotólise da água não contribui significativamente para o pH.

RESOLVA

De $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}}$,

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-2,95} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} = 0,0011 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

Continua →

Anote as relações entre as concentrações de equilíbrio.

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{A}^-]; \quad [\text{HA}] = [\text{HA}]_{\text{inicial}} - [\text{H}_3\text{O}^+]$$

Use K_a na forma $K_a = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]/[\text{HA}] = [\text{H}_3\text{O}^+]^2/([\text{HA}]_{\text{inicial}} - [\text{H}_3\text{O}^+])$ e substitua os dados.

$$K_a = \frac{(0,0011)^2}{0,010 - 0,0011} = 1,4 \times 10^{-4}$$

De $\text{p}K_a = -\log K_a$,

$$\text{p}K_a = -\log 1,4 \times 10^{-4} = 3,85$$

Avalie Como esperado, $K_a \ll 1$.

Teste 11.10A O pH de uma solução 0,20 M de ácido crotônico, $\text{C}_5\text{H}_7\text{COOH}$, em água, que é usado em pesquisa médica e na fabricação de vitamina A sintética, é 2,69. Qual é o K_a do ácido crotônico?

[Resposta: $2,1 \times 10^{-5}$]

Teste 11.10B O pH de uma solução 0,50 M, em água, do ácido homogentísico, um intermediário metabólico, é 2,35. Qual é o K_a do ácido homogentísico, $\text{C}_7\text{H}_5(\text{OH})_2\text{COOH}$?

Para calcular o pH e a percentagem de desprotonação de uma solução de ácido fraco, construa uma tabela de equilíbrio e determine a molaridade de H_3O^+ usando a constante de acidez.

11.12 Soluções de bases fracas

No tratamento dos ácidos fracos, estávamos interessados na percentagem de desprotonação. Da mesma forma, quando descrevemos as bases fracas é importante conhecer a percentagem de protonação, isto é, a percentagem de moléculas de base que foram protonadas:

$$\begin{aligned} \text{Percentagem de protonação} &= \frac{\text{concentração de HB}^+}{\text{concentração inicial de B}} \times 100\% \\ &= \frac{[\text{HB}^+]}{[\text{B}]_{\text{inicial}}} \times 100\% \end{aligned} \quad (13)^*$$

Aqui, $[\text{B}]_{\text{inicial}}$ é a concentração molar inicial da base, isto é, sua concentração, imaginando-se que não ocorreu protonação (concentração “analítica” ou “formal”).

CAIXA DE FERRAMENTAS 11.2

Como calcular o pH de uma solução de base fraca

BASE CONCEITUAL

O equilíbrio de transferência de prótons se estabelece assim que a base fraca se dissolve em água, logo, pode-se calcular a concentração do íon hidróxido a partir da concentração inicial da base e do valor da constante de basicidade. Como os íons hidróxido estão em equilíbrio com os íons hidrônio, pode-se usar pOH e $\text{p}K_b$ para calcular o pH.

PROCEDIMENTO

Etapa 1 Escreva o equilíbrio de transferência de prótons e construa uma tabela com colunas intituladas base B, ácido conjugado BH^+ e OH^- . Na primeira linha, mostre a concentração inicial de cada espécie.

Para os valores iniciais, imagine que não houve protonação das moléculas da base.

Etapa 2 Escreva as mudanças de concentração necessárias para que a reação atinja o equilíbrio.

Suponha que a concentração da base diminuiu $x \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ em consequência da protonação. Use a estequiometria da reação para descrever as demais mudanças em termos de x .

Etapa 3 Escreva as concentrações de equilíbrio adicionando as mudanças de concentração (etapa 2) aos valores iniciais de cada substância (etapa 1).

	B	BH ⁺	OH ⁻
<i>Etapa 1</i> Concentração inicial	[B] _{inicial}	0	0
<i>Etapa 2</i> Mudanças de concentração	-x	+x	+x
<i>Etapa 3</i> Concentração de equilíbrio	[B] _{inicial} - x	x	x

Embora uma mudança de concentração possa ser positiva (acréscimo) ou negativa (decréscimo), o valor da concentração deve ser sempre positivo.

Etapa 4 Use o valor de K_b para calcular o valor de x .

O cálculo de x pode ser frequentemente simplificado, como vimos na Caixa de Ferramentas 11.1. Ignore contribuições da autoprotólise da água se a concentração de íons hidróxido for superior a 10^{-6} mol·L⁻¹.

Etapa 5 Determine o pOH da solução e calcule o pH a partir de pOH usando a Eq. 6b.

Este procedimento está ilustrado no Exemplo 11.9.

Como na Caixa de Ferramentas 11.1, embora nós calculemos o pH até o número de casas decimais apropriadas para os dados, as respostas são frequentemente menos confiáveis do que isso.

EXEMPLO 11.9

Cálculo do pH e da percentagem de protonação de uma base fraca

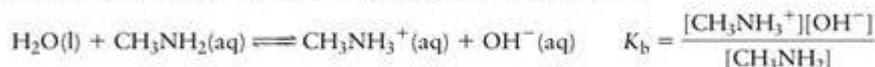
Calcule o pH e a percentagem de protonação de uma solução 0,20 M de metilamina, CH₃NH₂, em água. A constante K_b de CH₃NH₂ é $3,6 \times 10^{-4}$.

Antecipe Como a amina é uma base fraca (como todas as aminas), devemos esperar pH > 7 e uma pequena percentagem de protonação.

PLANEJE Siga o procedimento da Caixa de Ferramentas 11.2.

O que devemos levar em conta? Como no Exemplo 11.7, temos duas hipóteses. (1) A base é tão fraca que sofre pouca protonação, logo a concentração de equilíbrio da base é aproximadamente igual à concentração inicial. (2) A autoprotolização da água não contribui significativamente para o pH.

RESOLVA Primeiro, escreva o equilíbrio de transferência de prótons e a tabela de equilíbrio correspondente, com todas as concentrações em mols por litro:



	CH ₃ NH ₂	CH ₃ NH ₃ ⁺	OH ⁻
<i>Etapa 1</i> Concentração inicial	0,20	0	0
<i>Etapa 2</i> Mudança de concentração	-x	+x	+x
<i>Etapa 3</i> Concentração no equilíbrio	0,20 - x	x	x

Etapa 4 Substitua as concentrações de equilíbrio na expressão de K_b .

$$K_b = 3,6 \times 10^{-4} = \frac{x \times x}{0,20 - x}$$

Suponha que $x \ll 0,20$.

$$3,6 \times 10^{-4} \approx \frac{x^2}{0,20}$$

Resolva para x .

$$x \approx \sqrt{0,20 \times (3,6 \times 10^{-4})} = 8,5 \times 10^{-3}$$

Verifique se $x \ll 0,20$.

$$8,5 \times 10^{-3} \ll 0,20; \text{ logo, a aproximação é válida.}$$

De $\text{pOH} = -\log[\text{OH}^-]$, em que $[\text{OH}^-] = x$,

$$\text{pOH} \approx -\log(8,5 \times 10^{-3}) = 2,07$$

Continua →

Etapa 5 De $\text{pH} = \text{p}K_w - \text{pOH}$,

$$\begin{aligned}\text{pH} &\approx 14,00 - 2,07 \\ &= 11,93\end{aligned}$$



Da Eq. 13, com $[\text{HB}^+] = x$ e $[\text{B}]_{\text{inicial}} = 0,20$,

$$\begin{aligned}\text{Protonado (\%)} &= \frac{8,5 \times 10^{-3}}{0,20} \times 100\% \\ &= 4,2\%\end{aligned}$$



Avalie Como previsto, o pH é superior a 7 e a percentagem de protonação é pequena. Isto é, 4,2% da metilamina está presente na forma protonada, CH_3NH_3^+ . Como o pH é maior do que 8, a hipótese de que o equilíbrio domina o pH e a autoprotólise pode ser ignorada é válida.

Teste 11.11A Estime o pH e a percentagem de base protonada em uma solução 0,15 M de $\text{NH}_2\text{OH}(\text{aq})$, hidroxilamina em água.

[Resposta: 9,61; 0,027%]

Teste 11.11B Estime o pH e a percentagem de base protonada em uma solução 0,012 M de $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2(\text{aq})$, nicotina.

Para calcular o pH de uma solução de base fraca, construa a tabela de equilíbrio e calcule o pOH, a partir do valor de K_b . Converta pOH em pH usando a relação $\text{pH} + \text{pOH} = 14,00$.

11.13 O pH de soluções de sais

Vimos, na Seção J, que a neutralização de um ácido por uma base produz um sal. Entretanto, quando se mede o pH de uma solução de sal, normalmente não se encontra o valor “neutro” ($\text{pH} = 7$). Por exemplo, se neutralizarmos uma solução 0,3 M de $\text{CH}_3\text{COOH}(\text{aq})$ com uma solução 0,3 M de $\text{NaOH}(\text{aq})$, a solução de acetato de sódio resultante terá $\text{pH} = 9,0$. Como isso pode ocorrer? A teoria de Brønsted-Lowry dá uma explicação. De acordo com essa teoria, um íon pode ser um ácido ou uma base. O íon acetato, por exemplo, é uma base e o íon amônio é um ácido. O pH de uma solução de um sal depende da acidez e da basicidade relativas de seus íons.

A Tabela 11.8 lista alguns cátions que são ácidos em água. Eles caem em quatro categorias gerais:

- Todos os cátions que são ácidos conjugados de bases fracas produzem soluções ácidas.

Os ácidos conjugados de bases fracas, como NH_4^+ , agem como doadores de prótons, logo espera-se que eles formem soluções ácidas.

- Cátions de metais, com carga elevada e volume pequeno que podem agir como ácidos de Lewis em água, como, por exemplo, Al^{3+} e Fe^{3+} , produzem soluções ácidas, mesmo que os cátions não tenham íons hidrogênio para doar (Fig. 11.19).

Os prótons vêm das moléculas de água que hidratam esses cátions de metais em solução (Fig. 11.20). As moléculas de água agem como bases de Lewis e compartilham elétrons com o cátion de metal. Essa perda parcial de elétrons enfraquece as ligações O—H e permite que um ou mais íons hidrogênio sejam eliminados das moléculas de água. Cátions pequenos e com carga elevada exercem maior atração sobre os elétrons e formam as soluções mais ácidas.

- Os cátions dos metais dos Grupos 1 e 2, e os de carga +1 de outros grupos, são ácidos de Lewis tão fracos que os íons hidratados não agem como ácidos.



FIGURA 11.19 Estas quatro soluções mostram que os cátions hidratados podem ser significativamente ácidos. Os tubos contêm, da esquerda para a direita, água pura, uma solução 0,1 M de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{aq})$, uma solução 0,1 M de $\text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3(\text{aq})$, e uma solução 0,1 M de $\text{CH}_3\text{COOH}(\text{aq})$. Os quatro tubos contêm algumas gotas de indicador universal, que muda do verde, em soluções neutras, para amarelo até vermelho, com o aumento da acidez. Os números superpostos indicam o pH de cada solução.

TABELA 11.8 Caráter ácido e valores de K_a de cátions comuns em água*

Caráter	Exemplos	K_a	pK_a
Ácido			
ácidos conjugados de bases fracas	íon anilínio, $C_6H_5NH_3^+$	$2,3 \times 10^{-5}$	4,64
	íon piridínio, $C_5H_5NH^+$	$5,6 \times 10^{-6}$	5,24
	íon amônio, NH_4^+	$5,6 \times 10^{-10}$	9,25
	íon metilamônio, $CH_3NH_3^+$	$2,8 \times 10^{-11}$	10,56
cátions de metais, pequenos e com carga elevada	Fe^{3+} como $Fe(H_2O)_6^{3+}$	$3,5 \times 10^{-3}$	2,46
	Cr^{3+} como $Cr(H_2O)_6^{3+}$	$1,3 \times 10^{-4}$	3,89
	Al^{3+} como $Al(H_2O)_6^{3+}$	$1,4 \times 10^{-5}$	4,85
	Cu^{2+} como $Cu(H_2O)_6^{2+}$	$3,2 \times 10^{-8}$	7,49
	Ni^{2+} como $Ni(H_2O)_6^{2+}$	$9,3 \times 10^{-10}$	9,03
	Fe^{2+} como $Fe(H_2O)_6^{2+}$	8×10^{-11}	10,1
Neutro			
Cátions dos Grupos 1 e 2	Li^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+}		
cátions de metal com carga +1	Ag^+		
Básico	nenhum		

*Como na Tabela 11.1, os valores experimentais de pK_a têm mais algarismos significativos do que os dados aqui, e os valores de K_a foram calculados a partir desses dados de melhor qualidade.

Esses cátions de metal são muito grandes e têm carga muito baixa para ter um efeito polarizante apreciável sobre as moléculas de água de hidratação que os rodeiam, logo, as moléculas de água não perdem facilmente seus prótons. Esses cátions são, às vezes, chamados de “cátions neutros”, porque eles têm efeito muito pequeno sobre o pH.

Note que nenhum cátion é básico. Os cátions não aceitam prótons facilmente porque a carga positiva do cátion repele a carga positiva dos prótons que se aproximam.

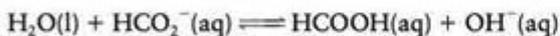
- Pouquíssimos ânions que têm hidrogênio produzem soluções ácidas.

É difícil para um próton, com sua carga positiva, deixar um ânion, com sua carga negativa. As poucas exceções incluem $H_2PO_4^-$ e HSO_4^- .

A Tabela 11.9 resume os tipos de íons que agem como bases em solução.

- Todos os ânions que são bases conjugadas de ácidos fracos produzem soluções básicas.

Por exemplo, o ácido fórmico, $HCOOH$, o ácido do veneno das formigas, é um ácido fraco, logo, o íon formato age como uma base em água:



Os íons acetato e os outros íons listados na Tabela 11.9 agem como bases em água.

- Os ânions de ácidos fortes – que incluem Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- e ClO_4^- — são bases tão fracas que não têm efeito significativo sobre o pH da solução.

Esses ânions são considerados “neutros” em água.

TABELA 11.9 Caráter ácido e básico de ânions comuns em água

Caráter	Exemplos
Ácidos	
muito poucos	HSO_4^- , $H_2PO_4^-$
Neutros	
bases conjugadas de ácidos fortes	Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- , ClO_4^-
Básicos	
bases conjugadas de ácidos fracos	F^- , O^{2-} , OH^- , S^{2-} , HS^- , CN^- , CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , NO_2^- , $CH_3CO_2^-$, outros íons carboxilato

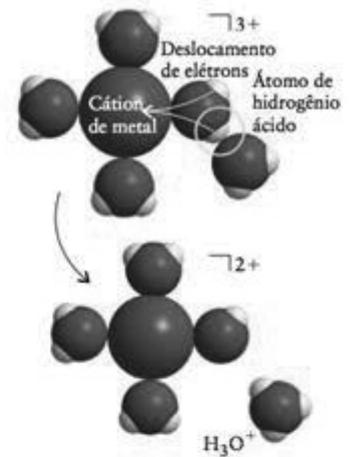


FIGURA 11.20 Em água, os cátions Al^{3+} existem como íons hidratados que podem agir como ácidos de Brønsted. Embora, para maior clareza, somente quatro moléculas de água sejam mostradas aqui, os cátions de metal têm normalmente seis moléculas de H_2O ligadas a eles.

Para determinar se uma solução de um sal é ácida, básica ou neutra, deve-se levar em conta o cátion e o ânion. Primeiramente, examina-se o ânion para ver se ele é a base conjugada de um ácido fraco. Se o ânion não é ácido ou básico, então examina-se o cátion para ver se ele é um íon de metal com caráter ácido ou se é o ácido conjugado de uma base fraca. Se um íon é um ácido e o outro é uma base, como em NH_4F , então o pH é afetado pelas reações dos dois íons com a água e ambos os equilíbrios devem ser levados em conta, como na Seção 11.19.

Teste 11.12A Use as Tabelas 11.8 e 11.9 para decidir se as soluções dos sais (a) $\text{Ba}(\text{NO}_2)_2$; (b) CrCl_3 ; (c) NH_4NO_3 são ácidas, neutras ou básicas.

[Resposta: (a) Básica; (b) ácida; (c) ácida]

Teste 11.12B Decida se as soluções dos sais (a) Na_2CO_3 ; (b) AlCl_3 ; (c) KNO_3 , em água, são ácidas, neutras ou básicas.

Para calcular o pH de uma solução de sal, pode-se usar o procedimento das tabelas de equilíbrio, descrito nas Caixas de Ferramentas 11.1 e 11.2 – um cátion ácido é tratado como um ácido fraco, e um ânion básico é tratado como uma base fraca. Os Exemplos 11.10 e 11.11 ilustram o procedimento.

EXEMPLO 11.10

Cálculo do pH de uma solução de um sal com um cátion ácido

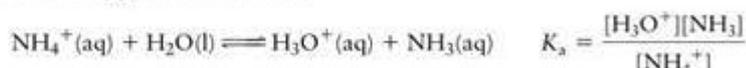
Estime o pH de uma solução 0,15 M de $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{aq})$.

Antecipe Como NH_4^+ é um ácido fraco e Cl^- é neutro, devemos esperar $\text{pH} < 7$.

PLANEJE Trate a solução como a de um ácido fraco e use a tabela de equilíbrio descrita no procedimento da Caixa de Ferramentas 11.1 para calcular a composição e o pH. Primeiro, escreva a equação química de transferência de prótons para a água e a expressão de K_a . Se o valor de K_a não estiver disponível, obtenha-o a partir do K_b da base conjugada, usando $K_a = K_w/K_b$ (Eq. 11a). A concentração inicial do cátion ácido é igual à concentração do cátion que o sal produziria se estivesse completamente dissociado e o cátion retivesse todos os seus prótons ácidos.

O que devemos levar em conta? Temos duas hipóteses. (1) A percentagem de desprotonação é tão fraca que a concentração de NH_4^+ é aproximadamente igual à concentração inicial. (2) A autoprotoneação da água não contribui significativamente para o pH.

RESOLVA O equilíbrio relevante é



Na Tabela 11.2, encontramos $K_b = 1,8 \times 10^{-5}$ para NH_3 . Primeiro, construa a seguinte tabela de equilíbrio, com todas as concentrações em mols por litro:

	Espécie		
	NH_4^+	H_3O^+	NH_3
<i>Etapa 1</i> Concentração inicial	0,15	0	0
<i>Etapa 2</i> Mudança de concentração	-x	+x	+x
<i>Etapa 3</i> Concentração no equilíbrio	0,15 - x	x	x

Etapa 4 De $K_a = K_w/K_b$,

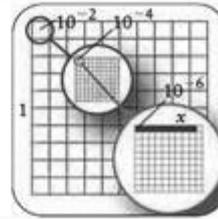
$$K_a = \frac{1,0 \times 10^{-14}}{1,8 \times 10^{-5}} = 5,6 \times 10^{-10}$$

Substitua as concentrações de equilíbrio na expressão de K_a . Suponha que $x \ll 0,15$

$$5,6 \times 10^{-10} = \frac{x \times x}{0,15 - x} \approx \frac{x^2}{0,15}$$

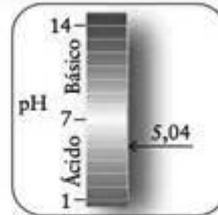
Resolva para x .

$$\begin{aligned} x &\approx \sqrt{0,15 \times (5,6 \times 10^{-10})} \\ &= 9,2 \times 10^{-6} \end{aligned}$$



Calcule o pH a partir de $\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+]$ em que $[\text{H}_3\text{O}^+] = x$.

$$\begin{aligned} \text{pH} &\approx -\log(9,2 \times 10^{-6}) \\ &= 5,04 \end{aligned}$$



Avalie Como predito, o pH é inferior a 7. A aproximação de que x é menor do que 5% de 0,15 é válida (por uma larga margem). Além disso, a concentração de H_3O^+ ($9,2 \times \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) é muito maior do que a gerada pela autoprotólise da água ($0,10 \times \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) e, por isso, desprezar sua contribuição é válido (por pouco).

Teste 11.13A Estime o pH de uma solução 0,10 M de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}(\text{aq})$, cloreto de metilamônio em água. O cátion é CH_3NH_3^+ .

[Resposta: 5,78]

Teste 11.13B Estime o pH de uma solução 0,10 M de $\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{aq})$.

Cálculo do pH de uma solução de um sal com um ânion básico

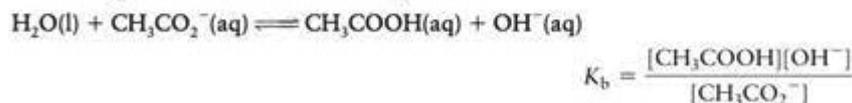
Estime o pH de uma solução 0,15 M de $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2(\text{aq})$.

Antecipe O íon CH_3CO_2^- é a base conjugada de um ácido fraco, logo, a solução será básica e espera-se $\text{pH} > 7$.

PLANEJE Use o procedimento da Caixa de Ferramentas 11.2, obtendo a concentração inicial da base a partir da concentração do sal adicionado. É preciso obter a constante K_b do ânion básico a partir da constante K_a do ácido conjugado. Converta pOH em pH usando $\text{pH} + \text{pOH} = 14,00$.

O que devemos levar em conta? Como no Exemplo 11.10, temos duas hipóteses. (1) A percentagem de desprotonação da base fraca é tão pequena que a concentração dos íons acetato é aproximadamente igual à concentração inicial. (2) A autoprotolização da água não contribui significativamente para o pH.

RESOLVA O equilíbrio de transferência de prótons é



A concentração inicial de CH_3CO_2^- é $2 \times 0,15 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} = 0,30 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, porque cada fórmula unitária do sal fornece dois íons CH_3CO_2^- . A Tabela 11.1 dá a constante K_a de CH_3COOH como $1,8 \times 10^{-5}$. Primeiro, construímos a tabela de equilíbrio:

	CH_3CO_2^-	CH_3COOH	OH^-
Etapa 1 Concentração inicial	0,30	0	0
Etapa 2 Mudança de concentração	-x	+x	+x
Etapa 3 Concentração no equilíbrio	0,30 - x	x	x

Etapa 4 Encontre o K_b do íon CH_3CO_2^- a partir de $K_b = K_w/K_a$.

$$K_b = \frac{1,0 \times 10^{-14}}{1,8 \times 10^{-5}} = 5,6 \times 10^{-10}$$

Continua →

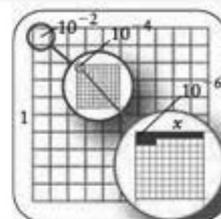
Substitua as concentrações de equilíbrio na expressão de K_b . Suponha que x seja menor do que 5% de 0,30 (isto é, $x < 0,015$).

$$5,6 \times 10^{-10} = \frac{x \times x}{0,30 - x} \approx \frac{x^2}{0,30}$$

Resolva para x .

$$x \approx \sqrt{0,30 \times (5,6 \times 10^{-10})}$$

$$= 1,3 \times 10^{-5}$$



Verifique a hipótese $x < 0,015$.

$$1,3 \times 10^{-5} < 0,015$$

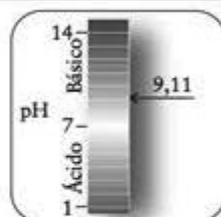
Encontre pOH a partir de $\text{pOH} = -\log[\text{OH}^-]$ em que $[\text{OH}^-] = x$.

$$\text{pOH} \approx -\log(1,3 \times 10^{-5}) = 4,89$$

Calcule o pH a partir de $\text{pH} = \text{p}K_w - \text{pOH}$.

$$\text{pH} \approx 14,00 - 4,89$$

$$= 9,11$$



Avalie Como esperado, o pH é maior do que 7. A concentração de OH^- produzida no equilíbrio de transferência de prótons ($13 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) é muito maior do que da autoprotólise da água ($0,10 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$), assim, desprezar a autoprotólise é válido.

Teste 11.14A Estime o pH de uma solução 0,10 M de $\text{KC}_6\text{H}_5\text{CO}_2(\text{aq})$, benzoato de potássio; veja a Tabela 11.1 para os dados.

[Resposta: 8,59]

Teste 10.14B Estime o pH de uma solução 0,020 M de $\text{KF}(\text{aq})$. Consulte a Tabela 11.1 para os dados.

Os sais que contêm ácidos conjugados de bases fracas produzem soluções ácidas em água. Os mesmos fazem os sais que contêm cátions de metal pequenos e com carga elevada. Os sais que contêm bases conjugadas de ácidos fracos produzem soluções básicas em água.

ÁCIDOS E BASES POLIPRÓTICOS

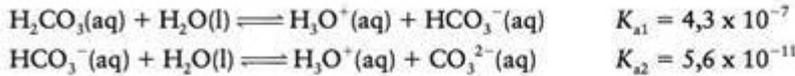
Um ácido poliprótico é um composto que pode doar mais de um próton. Muitos ácidos comuns são polipróticos, entre eles o ácido sulfúrico, H_2SO_4 , e o ácido carbônico, H_2CO_3 , que podem doar dois prótons, e o ácido fosfórico, H_3PO_4 , que pode doar três prótons. Os ácidos polipróticos têm papel importante em sistemas biológicos, já que muitas enzimas podem ser consideradas como ácidos polipróticos que desempenham suas funções vitais doando um próton após o outro. Uma base poliprótica é uma espécie que pode aceitar mais de um próton. Exemplos incluem os ânions CO_3^{2-} e SO_3^{2-} , que podem aceitar dois prótons, e o ânion PO_4^{3-} , que pode aceitar três prótons.

Um ácido poliprótico doa os prótons em etapas sucessivas de desprotonação. Por exemplo, o ácido carbônico pode perder um próton para formar HCO_3^- , que, por sua vez, pode doar o próton remanescente para formar CO_3^{2-} . Veremos como levar em conta as desprotonações sucessivas ao estimar o pH de uma solução de um ácido poliprótico ou de um de seus sais. Além disso, veremos como as concentrações relativas de íons em solução, como PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} e H_2PO_4^- , dependem do pH da solução.

Ponto para pensar: Você acha que as desprotonações sucessivas de um ácido poliprótico resultarão em ácidos mais fortes ou em ácidos mais fracos?

11.14 O pH de soluções de ácidos polipróticos

O ácido carbônico é um componente natural importante do meio ambiente porque ele se forma toda vez que o dióxido de carbono se dissolve na água de lagos ou do mar. Na verdade, os oceanos fornecem um dos mecanismos críticos para a manutenção da concentração constante do dióxido de carbono na atmosfera. O ácido carbônico participa de dois equilíbrios sucessivos de transferência de prótons:



A base conjugada de H_2CO_3 , no primeiro equilíbrio, HCO_3^- , age como um ácido no segundo equilíbrio. Este íon, por sua vez, produz sua própria base conjugada, CO_3^{2-} .

Os prótons são doados sucessivamente pelos ácidos polipróticos e a constante de acidez decresce significativamente, em geral por um fator de cerca de 10^3 , em cada perda de próton (veja a Tabela 11.10):

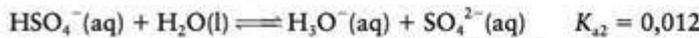
$$K_{a1} \gg K_{a2} \gg K_{a3} \gg \dots$$

Essa diminuição está ligada à atração entre cargas opostas: é mais difícil para um íon de carga negativa (como HCO_3^-) perder um próton, que tem carga positiva, do que para a molécula neutra original (H_2CO_3). O ácido sulfúrico, por exemplo, é um ácido forte, mas sua base conjugada, HSO_4^- , é um ácido fraco.

O ácido sulfúrico é o único ácido poliprótico comum para o qual a primeira desprotonação é completa. A segunda desprotonação aumenta ligeiramente a concentração de H_3O^+ , logo, o pH será ligeiramente menor do que o devido somente à primeira desprotonação. Por exemplo, em em uma solução $0,010 \text{ M}$ de $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq})$ a primeira desprotonação é completa:



Isso faz a concentração de H_3O^+ ser igual à concentração original do ácido, $0,010 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Esse valor corresponde a $\text{pH} = 2,0$. Entretanto, a base conjugada, HSO_4^- , também contribui com prótons para a solução e o segundo equilíbrio de transferência de prótons tem de ser levado em consideração:



Portanto, para calcular o pH de uma solução de ácido sulfúrico, é preciso montar uma tabela de equilíbrio, em que as concentrações iniciais são as da primeira desprotonação [HSO_4^-] = $0,010 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, [H_3O^+] = $0,010 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, [SO_4^{2-}] = 0, e, então, resolver a equação para obter o novo valor da concentração do íon hidrônio:

$$K_{a2} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{HSO}_4^-]} \quad 0,012 = \frac{(0,010 + x) \times x}{0,010 - x}$$

que leva a $x = 4,3 \times 10^{-3}$, [H_3O^+] = $0,014 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ e $\text{pH} = 1,9$, que é ligeiramente menor do que o $\text{pH} = 2,0$ calculado na base da primeira desprotonação somente.

TABELA 11.10 Constantes de acidez de ácidos polipróticos

Ácido	K_{a1}	$\text{p}K_{a1}$	K_{a2}	$\text{p}K_{a2}$	K_{a3}	$\text{p}K_{a3}$
ácido sulfúrico, H_2SO_4	forte		$1,2 \times 10^{-2}$	1,92		
ácido oxálico, $(\text{COOH})_2$	$5,9 \times 10^{-2}$	1,23	$6,5 \times 10^{-5}$	4,19		
ácido sulfuroso, H_2SO_3	$1,5 \times 10^{-2}$	1,81	$1,2 \times 10^{-7}$	6,91		
ácido fosforoso, H_3PO_3	$1,0 \times 10^{-2}$	2,00	$2,6 \times 10^{-7}$	6,59		
ácido fosfórico, H_3PO_4	$7,6 \times 10^{-3}$	2,12	$6,2 \times 10^{-8}$	7,21	$2,1 \times 10^{-13}$	12,68
ácido tartárico, $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2(\text{COOH})_2$	$6,0 \times 10^{-4}$	3,22	$1,5 \times 10^{-5}$	4,82		
ácido carbônico, H_2CO_3	$4,3 \times 10^{-7}$	6,37	$5,6 \times 10^{-11}$	10,25		
ácido sulfídrico, H_2S	$1,3 \times 10^{-7}$	6,89	$7,1 \times 10^{-15}$	14,15		

Teste 11.15A Estime o pH de uma solução 0,050 M de $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq})$.

[Resposta: 1,23]

Teste 11.15B Estime o pH de uma solução 0,10 M de $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq})$.

Se os valores de K_{a1} e K_{a2} de um ácido poliprótico forem muito próximos, os cálculos são mais complicados porque os dois equilíbrios tem de ser considerados.

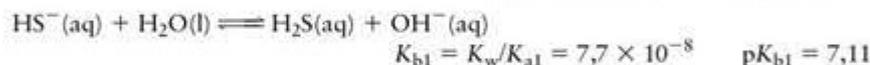
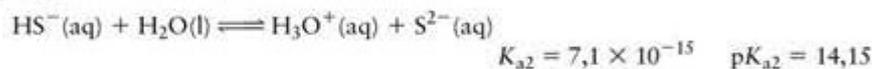
As exceções são HSO_4^- , que é uma base extremamente fraca, e HPO_3^{2-} , que não age como um ácido porque seu próton não é ácido (Seção 11.10).

Os demais ácidos polipróticos, diferentemente do ácido sulfúrico, são ácidos fracos e as constantes de acidez das etapas sucessivas de desprotonação são, normalmente, muito diferentes. Como resultado disso, à exceção do ácido sulfúrico, para calcular o pH de um ácido poliprótico, basta usar K_{a1} e só levar em conta a primeira desprotonação. Em outras palavras, tratar o ácido como se fosse um ácido monoprótico fraco (veja a Caixa de Ferramentas 11.1). As desprotonações subsequentes ocorrem, mas, desde que K_{a2} seja inferior a $K_{a1}/1000$, não afetam significativamente o pH e podem ser ignoradas.

Estime o pH de um ácido poliprótico para o qual todas as desprotonações são fracas usando somente o primeiro equilíbrio de desprotonação, e considere insignificantes as desprotonações posteriores. Uma exceção é o ácido sulfúrico, o único ácido poliprótico comum que é um ácido forte em sua primeira desprotonação.

11.15 Soluções de sais de ácidos polipróticos

A base conjugada de um ácido poliprótico é anfiprótica, isto é, pode agir como um ácido ou como uma base. Ela pode doar seu átomo de hidrogênio ácido ou aceitar um átomo de hidrogênio e voltar ao ácido original. Por exemplo, um íon hidrogenossulfeto, HS^- , em água, age como um ácido ou como uma base:



Como HS^- é anfiprótico, não é imediatamente aparente se uma solução de NaHS em água é ácida ou básica. Entretanto, podemos usar os valores de $\text{p}K_a$ e $\text{p}K_b$ do íon HS^- para concluir que:

- HS^- é um ácido tão fraco que o caráter básico de S^{2-} dominará e $\text{pH} > 7$.
- HS^- é uma base fraca e novamente $\text{pH} > 7$.

A primeira conclusão vem do valor alto de $\text{p}K_{a2}$ do H_2S . A segunda, do fato que $\text{p}K_{b1}$ tem um valor intermediário e, portanto (pela relação da Eq. 11b), o $\text{p}K_{a1}$ do H_2S também terá um valor intermediário. Esse raciocínio sugere que o pH será alto se $\text{p}K_{a1}$ e $\text{p}K_{a2}$ forem ambos relativamente altos. Na verdade, se levarmos em conta algumas hipóteses razoáveis podemos usar

$$\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{p}K_{a1} + \text{p}K_{a2}) \quad (14)^*$$

EXEMPLO 11.12

Estimativa do pH de uma solução de um sal anfiprótico

Estime o pH de (a) uma solução 0,20 M de $\text{NaH}_2\text{PO}_4(\text{aq})$; (b) uma solução 0,20 M de $\text{Na}_2\text{HC}_6\text{H}_5\text{O}_7(\text{aq})$, um sal do ácido cítrico, $\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$. Para o ácido cítrico, $\text{p}K_{a2} = 5,95$ e $\text{p}K_{a3} = 6,39$.

PLANEJE Use a Eq. 14 para determinar o pH dos sais da base conjugada diprótica (H_2A^-) de um ácido triprótico (H_3A) e da base conjugada monoprótica (HA^-) de um ácido diprótico (H_2A). Entretanto, quando o soluto é um sal de um ânion que já perdeu dois prótons, como em $\text{HC}_6\text{H}_5\text{O}_7^{2-}$, ajuste a expressão para usar os $\text{p}K_a$ s vizinhos apropriados:

O que devemos levar em conta? Temos de verificar se $S \gg K_w/K_{a2}$ e $S \gg K_{a1}$.

RESOLVA (a) Para H_2PO_4^- , $K_{a1} = 7,6 \times 10^{-3}$ e $K_{a2} = 6,2 \times 10^{-8}$, então, $\text{p}K_{a1} = 2,12$ e $\text{p}K_{a2} = 7,21$. Logo, para a solução de H_2PO_4^- ,

Verifique se $S \gg K_w/K_{a2}$ e $S \gg K_{a1}$.

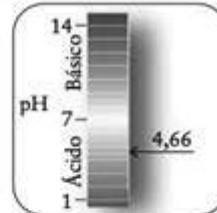
$$S = 0,20, \quad \frac{K_w}{K_{a2}} = \frac{1,0 \times 10^{-14}}{6,2 \times 10^{-8}} = 1,6 \times 10^{-7}, \quad \text{logo } S \gg \frac{K_w}{K_{a2}}$$

$$S = 0,20, \quad K_{a1} = 7,6 \times 10^{-3}, \quad \text{logo } S \gg K_{a1}$$

Portanto, o uso da Eq. 14 é válido.

$$\text{De } \text{pH} = \frac{1}{2}(\text{p}K_{a1} + \text{p}K_{a2}),$$

$$\begin{aligned} \text{pH} &= \frac{1}{2}(2,12 + 7,21) \\ &= 4,66 \end{aligned}$$



(b) Para o ácido cítrico, $\text{p}K_{a2} = 5,95$ e $\text{p}K_{a3} = 6,39$. Logo, para a solução de $\text{HC}_6\text{H}_5\text{O}_7^{2-}$,

Verifique se $S \gg K_w/K_{a3}$ e $S \gg K_{a2}$.

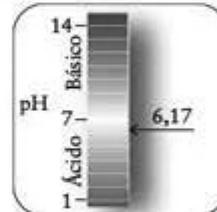
$$S = 0,20, \quad \frac{K_w}{K_{a3}} = \frac{1,0 \times 10^{-14}}{4,1 \times 10^{-7}} = 2,4 \times 10^{-8}, \quad \text{logo } S \gg \frac{K_w}{K_{a3}}$$

$$S = 0,20, \quad K_{a2} = 1,1 \times 10^{-6}, \quad \text{logo } S \gg K_{a2}$$

Portanto, o uso da Eq. 14 é válido.

$$\text{De } \text{pH} = \frac{1}{2}(\text{p}K_{a2} + \text{p}K_{a3}),$$

$$\begin{aligned} \text{pH} &= \frac{1}{2}(5,95 + 6,39) \\ &= 6,17 \end{aligned}$$



Teste 11.16A Estime o pH de uma solução 0,10 M de $\text{NaHCO}_3(\text{aq})$.

[Resposta: 8,31]

Teste 11.16B Estime o pH de uma solução 0,50 M de $\text{KH}_2\text{PO}_4(\text{aq})$.

Essa fórmula é confiável, se $S \gg K_w/K_{a2}$ e $S \gg K_{a1}$, em que S é a concentração inicial (isto é, analítica ou formal) do sal. Se este critério não é satisfeito, uma expressão muito mais complicada tem de ser usada.

Suponha que temos de calcular o pH de uma solução, em água, do ânion de um ácido poliprótico totalmente desprotonado. Um exemplo é uma solução de sulfeto de sódio, na qual íons sulfeto, S^{2-} , estão presentes. Outro exemplo é uma solução de fosfato de potássio, que contém íons PO_4^{3-} . Em soluções desse tipo, os ânions agem como bases, isto é, eles aceitam prótons da água. Para essas soluções, podemos usar a técnica de cálculo do pH de um ânion básico ilustrada no Exemplo 11.11. O K_a a ser usado no cálculo é o da desprotonação que produz o íon estudado. Para S^{2-} , devemos usar o K_{a2} de H_2S , e para PO_4^{3-} , o K_{a3} de H_3PO_4 .

O pH da solução de um sal anfiprótico em água é igual à média dos $\text{p}K_a$ s do sal e de seu ácido conjugado. O pH de uma solução de um sal da base conjugada final de um ácido poliprótico é obtido a partir da reação do ânion com a água.

11.16 As concentrações de solutos

Os químicos ambientais que estudam a poluição causada por fertilizantes arrastados pela água em plantações ou os mineralogistas que estudam a formação de rochas sedimentares pela percolação dos lençóis freáticos a partir de formações rochosas, talvez precisem conhe-

cer, além do pH, as concentrações de cada um dos íons presentes na solução. Por exemplo, eles podem precisar conhecer a concentração do íon sulfito em uma solução de ácido sulfuroso ou as concentrações de íons fosfato e hidrogenofosfato em uma solução de ácido fosfórico. Os cálculos descritos na Caixa de Ferramentas 11.1 nos fornecem o pH – a concentração de íons hidrogênio –, mas não nos dão as concentrações de todos os solutos em solução, que podem incluir H_3PO_4 , H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} e PO_4^{3-} . Para calculá-las, precisamos levar em conta todos os equilíbrios simultâneos de transferência de prótons que ocorrem em solução.

Para simplificar os cálculos, começamos por julgar a concentração relativa de cada espécie em solução, identificando termos que possam ser desprezados. Neste caso, usamos a regra geral de que as concentrações das espécies presentes em grande quantidade não são significativamente afetadas pelas concentrações das espécies presentes em pequena quantidade, especialmente se as diferenças são grandes.

CAIXA DE FERRAMENTAS 11.3

Como calcular as concentrações de todas as espécies de uma solução de um ácido poliprótico

BASE CONCEITUAL

Supomos que o ácido poliprótico é o soluto mais abundante e que somente a primeira desprotonação contribui significativamente para $[\text{H}_3\text{O}^+]$ e que a autoprotólise da água não contribui significativamente para $[\text{H}_3\text{O}^+]$ ou para $[\text{OH}^-]$.

PROCEDIMENTO PARA UM ÁCIDO DIPRÓTICO

Etapa 1 A partir do equilíbrio de desprotonação do ácido (H_2A), determine as concentrações da base conjugada $[\text{HA}^-]$ e de H_3O^+ , como ilustrado no Exemplo 11.7.

Etapa 2 Encontre a concentração de A^{2-} a partir do segundo equilíbrio de desprotonação (o de HA^-) pela substituição das concentrações de H_3O^+ e HA^- da etapa 1 na expressão de K_{a2} .

Etapa 3 Encontre a concentração de OH^- dividindo K_w pela concentração de H_3O^+ .

PROCEDIMENTO PARA UM ÁCIDO TRIPRÓTICO

Etapa 1 A partir do equilíbrio de desprotonação do ácido (H_3A), determine as concentrações da base conjugada (H_2A^-) e H_3O^+ .

Etapa 2 Encontre a concentração de HA^{2-} a partir do segundo equilíbrio de desprotonação (o de H_2A^-) pela substituição das concentrações de H_3O^+ e H_2A^- da etapa 1 na expressão de K_{a2} .

Etapa 3 Encontre a concentração de A^{3-} , a partir do equilíbrio de desprotonação de HA^{2-} pela substituição das concentrações de H_3O^+ e HA^{2-} da etapa 2 na expressão de K_{a3} . A concentração de H_3O^+ é a mesma nos três cálculos, porque somente a primeira desprotonação contribui significativamente para este valor.

Etapa 4 Encontre a concentração de OH^- dividindo K_w pela concentração de H_3O^+ .

Esse procedimento é ilustrado no Exemplo 11.13.

EXEMPLO 11.13

Cálculo das concentrações de todas as espécies de uma solução de um ácido poliprótico

Calcule as concentrações de todos os solutos em uma solução 0,10 M de $\text{H}_3\text{PO}_4(\text{aq})$.

Antecipe Como desprotonações sucessivas resultam em ácidos cada vez mais fracos, esperamos que as concentrações fiquem na ordem $\text{H}_3\text{PO}_4 > \text{H}_2\text{PO}_4^- > \text{HPO}_4^{2-} > \text{PO}_4^{3-}$, com muito pouco da espécie completamente desprotonada.

PLANEJE Siga o procedimento da Caixa de Ferramentas 11.3.

O que devemos levar em conta? Que somente a primeira desprotonação afeta o pH e que a autoprotólise da água não altera significativamente o pH.

RESOLVA

Etapa 1 O primeiro equilíbrio de transferência de prótons é



e a primeira constante de acidez, obtida na Tabela 11.10, é $7,6 \times 10^{-3}$. A tabela de equilíbrio, com as concentrações em mols por litro, é

	H_3PO_4	H_3O^+	H_2PO_4^-
Concentração inicial	0,10	0	0
Mudança de concentração	-x	+x	+x
Concentração no equilíbrio	0,10 - x	x	x

De $K_{a1} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{H}_2\text{A}^-]}{[\text{H}_3\text{A}]}$, considerando que $x \ll 0,10$, decida se é válido aproximar a expressão.

$$K_{a1} = 7,6 \times 10^{-3} = \frac{x \times x}{0,10 - x} \approx \frac{x^2}{0,10}$$

dá como resultado $x \approx 0,028$, que é 28% de 0,10, muito grande para a aproximação.

Como o valor de x é muito maior do que 5% de 0,10, temos de usar a equação do segundo grau.

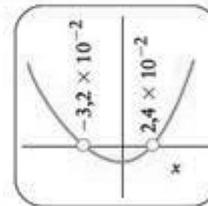
$$(7,6 \times 10^{-3}) \times (0,10 - x) = x^2$$

Rearranje a equação.

$$x^2 + (7,6 \times 10^{-3})x - 7,6 \times 10^{-4} = 0$$

Resolva para x com a fórmula quadrática.

$$x = 2,4 \times 10^{-2} \text{ ou } -3,2 \times 10^{-2}$$

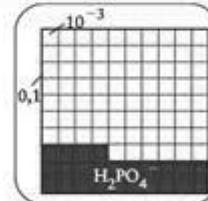


Rejeite a raiz negativa.

$$x = 2,4 \times 10^{-2}; \text{ portanto, } [\text{H}_3\text{O}^+] = 2,4 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

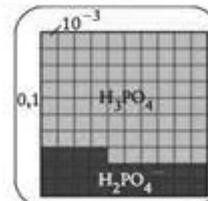
De $[\text{H}_2\text{PO}_4^-] = [\text{H}_3\text{O}^+]$,

$$[\text{H}_2\text{PO}_4^-] = 2,4 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$



Da tabela de equilíbrio, encontramos:

$$\begin{aligned} [\text{H}_3\text{PO}_4] &\approx 0,10 - 0,024 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \\ &= 0,08 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ (0,076 arredondado para 0,08)} \end{aligned}$$



As pequenas ilustrações mostram a composição percentual das espécies em solução: azul para H_2PO_4^- , verde para H_3PO_4 e (embaixo) amarelo para HPO_4^{2-} .

Etapa 2 Use, agora, $K_{a2} = 6,2 \times 10^{-8}$ para encontrar a concentração de HPO_4^{2-} . Como $K_{a2} \ll K_{a1}$, podemos seguramente considerar que a concentração de H_3O^+ calculada na etapa 1 não muda na segunda desprotonação. O equilíbrio de transferência de prótons é



Construa a tabela de equilíbrio com as concentrações em mols por litro, usando os resultados da etapa 1 para as concentrações de H_3O^+ e H_2PO_4^- .

	H_2PO_4^-	H_3O^+	$\text{H}_2\text{PO}_4^{2-}$
Concentração inicial (da etapa 1)	$2,4 \times 10^{-2}$	$2,4 \times 10^{-2}$	0
Mudança de concentração	$-x$	$+x$	$+x$
Concentração no equilíbrio	$2,4 \times 10^{-2} - x$	$2,4 \times 10^{-2} + x$	x

Continua →

De $K_{a2} = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{HA}^{2-}]/[\text{H}_2\text{A}^-]$, considerando que $x \ll 2,4 \times 10^{-2}$,

$$\begin{aligned} K_{a2} &= 6,2 \times 10^{-8} \\ &= \frac{(2,4 \times 10^{-2} + x) \times x}{2,4 \times 10^{-2} - x} \approx \frac{2,4 \times 10^{-2} \times x}{2,4 \times 10^{-2}} \\ &= x \end{aligned}$$

Verifique se $x \ll 2,4 \times 10^{-2}$.

$$6,2 \times 10^{-8} \ll 2,4 \times 10^{-2}$$

De $[\text{HPO}_4^{2-}] = x \approx K_{a2}$,

$$[\text{HPO}_4^{2-}] = 6,2 \times 10^{-8} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$



Etapa 3 A perda do último próton de HPO_4^{2-} produz o íon fosfato, PO_4^{3-} :



A constante de equilíbrio é $K_{a3} = 2,1 \times 10^{-13}$, um valor muito pequeno. Podemos considerar que a concentração de H_3O^+ calculada na etapa 1 e a concentração de HPO_4^{2-} calculada na etapa 2 não são afetadas pela desprotonação adicional. Podemos, então, construir a tabela de equilíbrio com as concentrações em mols por litro:

	HPO_4^{2-}	H_3O^+	PO_4^{3-}
Concentração inicial (da etapa 2)	$6,2 \times 10^{-8}$	$2,4 \times 10^{-2}$	0
Mudança de concentração	-x	+x	+x
Concentração no equilíbrio	$6,2 \times 10^{-8} - x$	$2,4 \times 10^{-2} + x$	x

De $K_{a3} = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^{3-}]/[\text{HA}^{2-}]$, como K_{a3} é muito pequeno, podemos imaginar que $x \ll 6,2 \times 10^{-8}$ e simplificar a equação.

$$K_{a3} = 2,1 \times 10^{-13} = \frac{(2,4 \times 10^{-2} + x) \times x}{6,2 \times 10^{-8} - x} \approx \frac{2,4 \times 10^{-2} \times x}{6,2 \times 10^{-8}}$$

Resolva para x.

$$x \approx \frac{(2,1 \times 10^{-13}) \times (6,2 \times 10^{-8})}{2,4 \times 10^{-2}} = 5,4 \times 10^{-19}$$

De $[\text{PO}_4^{3-}] = x$,

$$[\text{PO}_4^{3-}] \approx 5,4 \times 10^{-19} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

Etapa 4 De $[\text{OH}^-] = K_w/[\text{H}_3\text{O}^+]$,

$$[\text{OH}^-] = \frac{1,0 \times 10^{-14}}{2,4 \times 10^{-2}} = 4,2 \times 10^{-13}$$

Neste ponto, podemos resumir as concentrações de todos os solutos em uma solução 0,10 M de $\text{H}_3\text{PO}_4(\text{aq})$ colocando-as em ordem decrescente de concentração:

Espécie	H_3PO_4	H_3O^+	H_2PO_4^-	HPO_4^{2-}	OH^-	PO_4^{3-}
Concentração (mol·L ⁻¹):	0,08	$2,4 \times 10^{-2}$	$2,4 \times 10^{-2}$	$6,2 \times 10^{-8}$	$4,2 \times 10^{-13}$	$5,4 \times 10^{-19}$

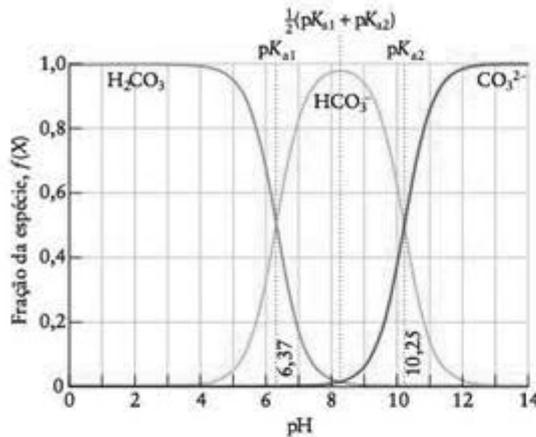


FIGURA 11.21 A composição fracionária das espécies do ácido carbônico em função do pH. Observe que as espécies mais protonadas predominam em pH baixo.

Avalie Podemos concluir que a segunda desprotonação ocorre muito pouco. O íon HPO_4^{2-} é pouquíssimo desprotonado, muito pequeno para ser mostrado em um diagrama, e nossa hipótese de que a concentração de H_3O^+ não é afetada pela terceira desprotonação é justificada.

Teste 11.17A Calcule as concentrações de todos os solutos de uma solução 0,20 M de $\text{H}_2\text{S}(\text{aq})$.

[Resposta: Com as concentrações em $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$: H_2S , 0,20; HS^- , $1,6 \times 10^{-4}$; H_3O^+ , $1,6 \times 10^{-4}$; OH^- , $6,2 \times 10^{-11}$; S^{2-} , $7,1 \times 10^{-15}$]

Teste 11.17B A glicina protonada ($^+\text{NH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$) é um ácido diprótico com $K_{a1} = 4,5 \times 10^{-3}$ e $K_{a2} = 1,7 \times 10^{-10}$. Calcule as concentrações de todos os solutos em uma solução 0,50 M de $\text{NH}_3\text{CH}_2\text{COOHCl}(\text{aq})$.

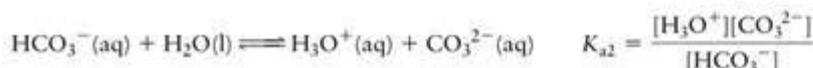
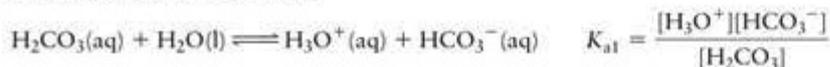
As concentrações de todas as espécies de uma solução de um ácido poliprótico podem ser calculadas imaginando-se que as espécies presentes em pequenas quantidades não afetam as concentrações das espécies presentes em grandes quantidades.

11.17 Composição e pH

Às vezes é necessário saber como as concentrações dos íons de uma solução de um ácido poliprótico variam de acordo com o pH. Essa informação é particularmente importante no estudo das águas naturais, como as de rios e lagos (Quadro 11.1). Por exemplo, se estivermos examinando o ácido carbônico na água da chuva, poderemos esperar que, em pH baixo, a espécie totalmente protonada (H_2CO_3) predomine. Já em pH alto, podemos esperar que a espécie completamente desprotonada (CO_3^{2-}) predomine, e que em pH intermediário, a espécie intermediária (HCO_3^- , neste caso) predomine (Fig. 11.21). Podemos verificar quantitativamente essas expectativas.

COMO FAZEMOS ISSO?

Para mostrar como as concentrações das espécies presentes em uma solução variam de acordo com o pH, usaremos, como exemplo, o sistema do ácido carbônico. Considere os seguintes equilíbrios de transferência de prótons:



Podemos expressar a composição da solução em termos da fração, $f(X)$, de cada espécie X presente, em que X pode ser H_2CO_3 , HCO_3^- ou CO_3^{2-} , e

$$f(X) = \frac{[X]}{[\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}]}$$

QUADRO 11.1 O que isso tem a ver com... o meio ambiente?**Chuva ácida e o poço genético**

O impacto humano no ambiente afeta muitas áreas da nossa vida e do nosso futuro. Um exemplo é o efeito da chuva ácida sobre a *biodiversidade*, a diversidade das coisas vivas. Nos campos que se estendem pelas áreas centrais da América do Norte e da Ásia, evoluíram plantas nativas capazes de sobreviver em solo seco e pobre em nitrogênio. Ao estudar as plantas desses campos, os cientistas esperam criar plantas comestíveis que servirão como fonte de alimentos em tempos de seca. Entretanto, a chuva ácida está colocando essas plantas em perigo de extinção.

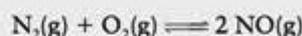


A grama do oeste, *gama*, é uma planta dos campos que produz sementes ricas em proteínas. Ela é objeto de pesquisa em agricultura sustentável porque produz sementes em abundância e é uma planta perene, resistente à seca.

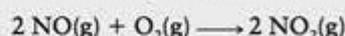
A chuva ácida é um fenômeno regional. As áreas de cores diferentes do mapa abaixo indicam valores de pH constantes

das chuvas. Observe que o pH da chuva decresce na direção do vento (geralmente, a leste) a partir de áreas altamente povoadas. O baixo pH das áreas densamente industrializadas e povoadas é causado pela acidez do dióxido de enxofre, SO_2 , e dos óxidos de nitrogênio, NO e NO_2 .

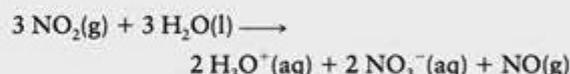
A chuva que não foi afetada pelas atividades humanas contém principalmente ácidos fracos e tem pH 5,7. O ácido mais importante presente é o ácido carbônico, H_2CO_3 , formado quando o dióxido de carbono da atmosfera dissolve na água. Os principais poluentes da chuva ácida são ácidos fortes que provêm das atividades humanas. O nitrogênio e o oxigênio da atmosfera podem reagir para formar NO , mas a reação endotérmica só é espontânea em temperaturas elevadas, como nos motores de combustão interna dos automóveis e centrais elétricas:



O óxido nítrico, NO , não é muito solúvel em água, mas pode ser oxidado no ar para formar dióxido de nitrogênio:



O NO_2 reage com a água, formando ácido nítrico e óxido nítrico:



Os conversores catalíticos, agora usados nos automóveis, podem reduzir o NO ao inofensivo N_2 . Eles são obrigatórios nos Estados Unidos para todos os carros e caminhões novos (veja a Seção 14.15).

É útil expressar $f(X)$ em termos da razão entre cada espécie e a espécie intermediária HCO_3^- . Por isso, dividimos o numerador e o denominador por $[\text{HCO}_3^-]$ para obter

$$f(X) = \frac{[X]/[\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]/[\text{HCO}_3^-] + 1 + [\text{CO}_3^{2-}]/[\text{HCO}_3^-]}$$

As três razões de concentrações podem ser escritas em termos da concentração do íon hidrônio. Rearranjando as expressões das primeira e segunda constantes de acidez:

$$\frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]}{[\text{HCO}_3^-]} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_{a1}}, \quad \frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} = \frac{K_{a2}}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

substituindo na expressão de $f(X)$ e rearranjando, temos:

$$f(\text{H}_2\text{CO}_3) = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2 + [\text{H}_3\text{O}^+]K_{a1} + K_{a1}K_{a2}}$$

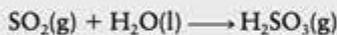
$$f(\text{HCO}_3^-) = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]K_{a1}}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2 + [\text{H}_3\text{O}^+]K_{a1} + K_{a1}K_{a2}}$$

$$f(\text{CO}_3^{2-}) = \frac{K_{a1}K_{a2}}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2 + [\text{H}_3\text{O}^+]K_{a1} + K_{a1}K_{a2}}$$

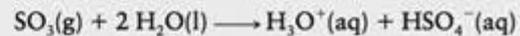
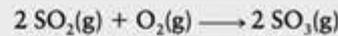


A precipitação na América do Norte fica gradualmente mais ácida do oeste para o leste, especialmente nas áreas industrializadas do nordeste dos Estados Unidos. Essa chuva ácida pode ser resultante da liberação de óxidos de nitrogênio e enxofre na atmosfera. As cores e números (veja a chave) indicam o pH medido em laboratórios de campo em 2007. Mapas adicionais podem ser encontrados no *site* do National Atmospheric Deposition Program/National Trends Network <http://nadp.sws.uiuc.edu/isopleths/annualmaps.asp>.

O dióxido de enxofre é produzido como subproduto da queima de combustíveis fósseis. Ele pode se combinar diretamente com a água para formar ácido sulfuroso, um ácido fraco:



Alternativamente, na presença de matéria particulada e aerossóis, o dióxido de enxofre pode reagir com o oxigênio da atmosfera para formar trióxido de enxofre, que, por sua vez, forma, em água, o ácido sulfúrico:



A chuva ácida afeta as plantas ao mudar as condições do solo. Por exemplo, o ácido nítrico deposita nitratos, que fertilizam a terra. Os nitratos possibilitam o crescimento de ervas daninhas, como as falsas gramíneas, que substituem as espécies valiosas dos campos. Se essas espécies se extinguírem, seu material genético não estará mais disponível para a pesquisa em agricultura.

A pesquisa sobre a poluição do ar é complexa. Florestas e campos cobrem vastas áreas, e a interferência dos poluentes regionais é tão sutil que podem se passar anos para que todo o estresse ambiental seja entendido. Entretanto, os controles já estabelecidos estão começando a reduzir a acidez da chuva na América do Norte e na Europa. Esses controles ajudarão a manter a qualidade de vida sem a perda de nossa preciosa herança de plantas nativas. Nós podemos ajudar usando menos os automóveis e mais as bicicletas, ou usando os transportes públicos, quando possível.

Exercício relacionado: 11.137.

Leitura complementar: J.P. Grime, "Biodiversity and ecosystem function: The debate deepens," *Science*, vol. 277, 1997, pp. 1260-1261. T. Larssen et al. "Acid rain in China," *Environmental Science & Technology*, vol. 40, 2006, pp. 418-425. J. Krajcik, "Acid rain: Long-term data show lingering effects from acid rain," *Science*, vol. 13, April 13, 2001, pp. 195-196. US Environment Protection Agency, "Acid rain," <http://www.epa.gov/acidrain/>. US Geological Service "Acid rain, atmospheric deposition, and precipitation chemistry," <http://bqs.usgs.gov/acidrain/>. Environment Canada, "Acid rain," <http://www.ec.gc.ca/acidrain/>.

Encontramos expressões para as frações, f , das espécies em solução do ácido carbônico. Elas podem ser generalizadas para qualquer ácido diprótico H_2A :

$$f(\text{H}_2\text{A}) = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{H}, \quad f(\text{HA}^-) = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]K_{a1}}{H}, \quad f(\text{A}^{2-}) = \frac{K_{a1}K_{a2}}{H} \quad (15a)$$

em que

$$H = [\text{H}_3\text{O}^+]^2 + [\text{H}_3\text{O}^+]K_{a1} + K_{a1}K_{a2} \quad (15b)$$

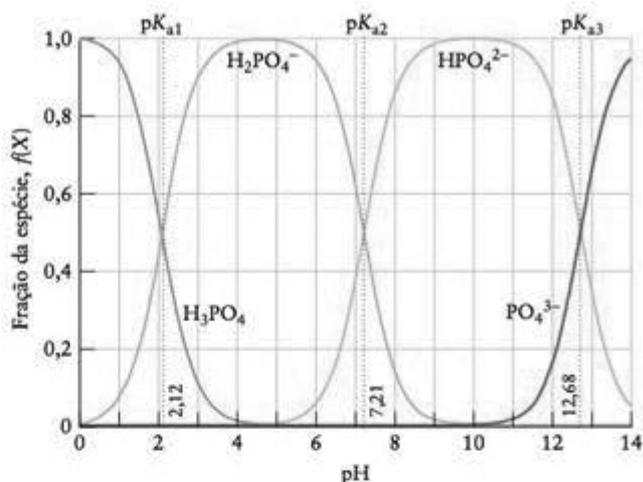
O que essas equações nos dizem? Em pH elevado, a concentração de íons hidrônio é muito baixa e, portanto, os numeradores em $f(\text{H}_2\text{A})$ e $f(\text{HA}^-)$ são muito pequenos, logo essas espécies estão em abundância muito pequena, como esperado. Quando o pH é baixo, a concentração de íons hidrônio é alta e, portanto, o numerador em $f(\text{H}_2\text{A})$ é grande, e esta espécie predomina.

A forma das curvas previstas pela equação 15 são mostradas para H_2CO_3 na Fig. 11.21. Podemos ver que $f(\text{HCO}_3^-) = 1$ em pH intermediário. O valor máximo de $f(\text{HCO}_3^-)$ ocorre em

$$\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{p}K_{a1} + \text{p}K_{a2})$$

Observe que a forma totalmente protonada (H_2CO_3) predomina quando $\text{pH} < \text{p}K_{a1}$ e a forma totalmente desprotonada (CO_3^{2-}), quando $\text{pH} > \text{p}K_{a2}$. Cálculos semelhantes podem ser feitos para sais de ácidos tripróticos em água (Fig. 11.22).

FIGURA 11.22 A composição fracionária das espécies do ácido fosfórico em função do pH. Como na Figura 11.21, quanto mais totalmente protonada a espécie, menor o pH na qual ela é predominante.



Ponto para pensar: As expressões da Eq. 15 têm simetria. Será que você pode identificá-la e usá-la para escrever as expressões correspondentes para um ácido triprotico?

A fração de espécies desprotonadas aumenta quando o pH aumenta, como resumido nas Figs. 11.21 e 11.22.

AUTOPROTÓLISE E pH

Suponha que tivéssemos de estimar o pH de uma solução 1×10^{-8} M de HCl(aq). Se usássemos as técnicas do Exemplo 10.3 para calcular o pH a partir da concentração do ácido inicial, encontraríamos um pH igual a 8. Esse valor, entretanto, é absurdo, porque ele está além da neutralidade, do lado básico, ainda que HCl seja um ácido! O erro origina-se no fato de que existem duas fontes de íons hidrônio, mas só consideramos uma. Em concentrações muito baixas de ácido, o fornecimento de íons hidrônio pela autoprotólise da água é comparável ao proveniente da concentração muito baixa de HCl e ambos devem ser levados em conta. As duas próximas seções mostram como incluir a autoprotólise, primeiro para os ácidos e bases fortes e, depois, para os fracos.

11.18 Soluções muito diluídas de ácidos e bases fortes

Só temos de incluir a contribuição da autoprotólise para o pH quando a concentração de ácido ou base forte for inferior a 10^{-6} mol·L⁻¹. Para calcular o pH, nesses casos, é preciso incluir todas as espécies em solução. Como exemplo, examinemos uma solução de HCl, um ácido forte. Além da água, as espécies presentes são H₃O⁺, OH⁻ e Cl⁻. Existem três concentrações desconhecidas. Para encontrá-las, são necessárias três equações.

A primeira equação leva em consideração o balanço de cargas, isto é, a necessidade de que a solução seja eletricamente neutra. Em outras palavras, as concentrações de cátions e ânions devem ser iguais. Como só existe um tipo de cátion, H₃O⁺, a concentração de íons H₃O⁺ deve ser igual à soma das concentrações dos ânions Cl⁻ e OH⁻. A relação do balanço de cargas $[H_3O^+] = [Cl^-] + [OH^-]$ indica que

$$[OH^-] = [H_3O^+] - [Cl^-]$$

A segunda equação leva em conta o balanço material, o fato de que todo o soluto adicionado deve ser explicado, ainda que ele esteja presente na forma de íons. Neste exemplo, o balanço material mostra que a concentração de íons Cl⁻ é igual à concentração do HCl adicionado inicialmente (todas as moléculas de HCl estão desprotonadas). Se anotarmos o valor numérico desta concentração inicial como $[HCl]_{\text{inicial}}$, a relação do balanço material é $[Cl^-] = [HCl]_{\text{inicial}}$. Podemos combinar essa relação com a equação anterior e escrever

$$[OH^-] = [H_3O^+] - [HCl]_{\text{inicial}}$$

Se um íon tem carga dupla, multiplicamos sua concentração por 2 na equação de balanço de carga. Se a carga for três, multiplicamos a concentração por 3.

A terceira equação é a constante de autoprotólise, K_w (Eq. 1). Substituindo a expressão precedente para $[\text{OH}^-]$ na expressão de K_w :

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+]([\text{H}_3\text{O}^+] - [\text{HCl}]_{\text{inicial}})$$

e rearranjando essa expressão em uma equação de segundo grau:

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 - [\text{HCl}]_{\text{inicial}}[\text{H}_3\text{O}^+] - K_w = 0 \quad (16)$$

Como vimos no Exemplo 11.4, é possível usar a fórmula da solução da equação de segundo grau para resolvê-la e obter a concentração de íons hidrônio.

Veamos, agora, uma solução muito diluída de uma base forte, como NaOH. Além da água, as espécies em solução são Na^+ , OH^- e H_3O^+ . Como fizemos para HCl, podemos escrever as três equações que relacionam as concentrações desses íons, usando o balanço de cargas, o balanço material e a constante de autoprotólise. Como os cátions presentes são os íons hidrônio e os íons sódio, a relação de balanço de carga é

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

A concentração de íons sódio é igual à concentração inicial de NaOH, $[\text{NaOH}]_{\text{inicial}}$, logo, a relação de balanço material é $[\text{Na}^+] = [\text{NaOH}]_{\text{inicial}}$. Tem-se, portanto, que

$$[\text{OH}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{NaOH}]_{\text{inicial}}$$

A constante de autoprotólise torna-se

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+]([\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{NaOH}]_{\text{inicial}}) \quad (17)$$

A concentração de íons hidrônio pode ser obtida resolvendo-se esta equação de segundo grau.

EXEMPLO 11.14

Estimativa do pH de uma solução muito diluída de ácido forte

Qual é o pH de uma solução $8,0 \times 10^{-8} \text{ M}$ de HCl(aq)?

Antecipe Embora esteja muito diluído, é um ácido e devemos esperar um pH ligeiramente inferior a 7.

PLANEJE Faça $[\text{HCl}]_{\text{inicial}} = 8,0 \times 10^{-8} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ e $[\text{H}_3\text{O}^+] = x$ e substitua os valores na Eq. 16.

RESOLVA

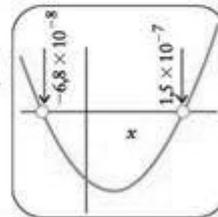
A partir de $[\text{H}_3\text{O}^+]^2 - [\text{HCl}]_{\text{inicial}}[\text{H}_3\text{O}^+] - K_w = 0$,

$$x^2 - (8,0 \times 10^{-8})x - (1,0 \times 10^{-14}) = 0$$

Da solução da equação de segundo grau,

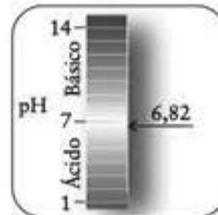
$$x = \frac{(8,0 \times 10^{-8}) \pm \sqrt{(-8,0 \times 10^{-8})^2 - 4(1)(-1,0 \times 10^{-14})}}{2(1)}$$

$$= 1,5 \times 10^{-7} \text{ ou } -6,8 \times 10^{-8}$$



Rejeite a raiz negativa e use $\text{pH} = -\log x$.

$$\text{pH} = -\log(1,5 \times 10^{-7}) = 6,82$$



Continua →

Avalie Como esperado, o pH é ligeiramente inferior a 7.

Teste 11.18A Qual é o pH de uma solução $1,0 \times 10^{-7}$ M de $\text{HNO}_3(\text{aq})$?

[Resposta: 6,79]

Teste 11.18B Qual é o pH de uma solução $2,0 \times 10^{-7}$ M de $\text{NaOH}(\text{aq})$?

Em soluções muito diluídas de ácidos e bases fortes, o pH é significativamente afetado pela autoprotólise da água. O pH é determinado pela resolução de três equações simultâneas: a expressão de K_w , a equação do balanço de cargas, e a equação do balanço material.

11.19 Soluções muito diluídas de ácidos fracos

A autoprotólise também contribui para o pH de soluções muito diluídas de ácidos fracos. Alguns ácidos, como o ácido hipoiódico, HIO, são tão fracos e são tão pouco desprotonados que a autoprotólise da água quase sempre contribui significativamente para o pH. Para encontrar o pH dessas soluções, temos de levar em conta a autoprotólise da água.

COMO FAZEMOS ISSO?

O cálculo do pH de soluções muito diluídas de um ácido fraco, HA, é semelhante ao dos ácidos fortes descrito na Seção 11.18. Ele se baseia no fato de que, além da água, existem quatro espécies em solução, ou seja, HA, A^- , H_3O^+ e OH^- . Como existem quatro desconhecidos, precisamos de quatro equações para encontrar suas concentrações. Duas relações que podem ser usadas são a constante de autoprotólise da água e a constante de acidez do ácido HA:

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] \quad K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

O balanço de cargas fornece uma terceira equação:

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

O balanço material dá a quarta equação: a concentração total de grupos A (por exemplo, átomos de F, se o ácido adicionado for HF) deve ser igual à concentração inicial do ácido:

$$[\text{HA}]_{\text{inicial}} = [\text{HA}] + [\text{A}^-]$$

Para encontrar uma expressão para a concentração de íons hidrônio em termos da concentração inicial do ácido, usamos a relação do balanço de cargas para expressar a concentração de A^- em termos de $[\text{H}_3\text{O}^+]$:

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

Então, expressamos $[\text{OH}^-]$ em termos da concentração de íons hidrônio usando a equação da autoprotólise:

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

Ao substituir essa expressão na equação do balanço material, temos

$$\begin{aligned} [\text{HA}] &= [\text{HA}]_{\text{inicial}} - [\text{A}^-] = [\text{HA}]_{\text{inicial}} - \left([\text{H}_3\text{O}^+] - \frac{K_w}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \right) \\ &= [\text{HA}]_{\text{inicial}} - [\text{H}_3\text{O}^+] + \frac{K_w}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \end{aligned}$$

Agora, substituímos as expressões de $[\text{HA}]$ e $[\text{A}^-]$ em K_a para obter:

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \left([\text{H}_3\text{O}^+] - \frac{K_w}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \right)}{[\text{HA}]_{\text{inicial}} - [\text{H}_3\text{O}^+] + \frac{K_w}{[\text{H}_3\text{O}^+]}}$$

A expressão que acabamos de derivar intimida um pouco, mas ela pode ser simplificada quando se leva em conta as condições experimentais empregadas. Por exemplo, em muitas soluções de ácidos fracos, a concentração de íons hidrônio é $[H_3O^+] > 10^{-6}$ (isto é, $pH < 6$). Nessas condições, $K_w/[H_3O^+] < 10^{-8}$, e esse termo pode ser ignorado no numerador e no denominador:

$$K_a = \frac{[H_3O^+]^2}{[HA]_{inicial} - [H_3O^+]} \quad (18a)$$

Entretanto, quando o ácido é tão diluído ou tão fraco que $[H_3O^+] \leq 10^{-6}$ (isto é, quando o pH fica entre 6 e 7), temos de resolver a expressão completa para K_a , que pode ser rearranjada a

$$[H_3O^+]^3 + K_a[H_3O^+]^2 - (K_w + K_a[HA]_{inicial})[H_3O^+] - K_aK_w = 0 \quad (18b)$$

Essa é uma equação cúbica em $[H_3O^+]$. Para resolvê-la, o melhor é usar uma calculadora gráfica ou um *software* matemático, como o do *site* deste livro.

Lembre-se de que $[H_3O^+]$ é, na realidade, $[H_3O^+]/c^\ominus$.

EXEMPLO 11.15

Estimar o pH de uma solução diluída de um ácido fraco em água

Use a Eq. 18b para estimar o pH de uma solução $1,0 \times 10^{-4} M$ de fenol em água.

Antecipe O fenol, C_6H_5OH , é um ácido fraco, logo, esperamos $pH < 7$. Como a solução está muito diluída, o pH será ligeiramente menor do que 7.

PLANEJE Como a Eq. 18b é complicada, encontre primeiro os valores numéricos do terceiro e do quarto termos. Para simplificar, use $x = [H_3O^+]$

RESOLVA

Encontre o K_a do fenol na Tabela 11.1.

$$K_a = 1,3 \times 10^{-10}$$

Avalie $K_w + K_a[HA]_{inicial}$.

$$\begin{aligned} K_w + K_a[HA]_{inicial} &= 1,0 \times 10^{-14} + (1,3 \times 10^{-10}) \times (1,0 \times 10^{-4}) \\ &= 2,3 \times 10^{-14} \end{aligned}$$

Avalie K_aK_w .

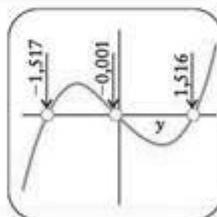
$$K_aK_w = (1,3 \times 10^{-10}) \times (1,0 \times 10^{-14}) = 1,3 \times 10^{-24}$$

Substitua os valores na Eq. 18b com $[H_3O^+] = x$,

$$x^3 + (1,3 \times 10^{-10})x^2 - (2,3 \times 10^{-14})x - (1,3 \times 10^{-24}) = 0$$

Para simplificar os coeficientes, podemos escrever $x = y \times 10^{-7}$ e dividir a equação resultante por 10^{-21} .

$$y^3 + 0,0013y^2 - 2,3y - 0,0013 = 0$$

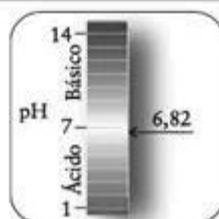


Encontre a raiz positiva.

A única raiz positiva é $y = 1,516$; logo, $x = 1,5 \times 10^{-7}$

De $pH = -\log[H_3O^+]$ e $[H_3O^+] = x$,

$$\begin{aligned} pH &= -\log(1,5 \times 10^{-7}) \\ &= 6,82 \end{aligned}$$



Continua →

Avalie Como esperado, o pH é ligeiramente inferior a 7.

Teste 11.19A Use a Eq. 18b e as informações da Tabela 11.1 para estimar o pH de uma solução $2,0 \times 10^{-4}$ M de HCN(aq).

[Resposta: 6,48]

Teste 11.19B Use a Eq. 18b e as informações da Tabela 11.1 para estimar o pH de uma solução $1,0 \times 10^{-2}$ M de HIO(aq).

Em soluções de ácidos muito fracos em água, a autoprotólise da água deve ser levada em conta se a concentração de íons hidrônio for inferior a 10^{-6} mol·L⁻¹. As expressões de K_a e K_w são combinadas com as equações do balanço de cargas e do balanço material para o cálculo do pH.

CONHECIMENTOS QUE VOCÊ DEVE DOMINAR

- 1 Escrever as fórmulas de ácidos e bases conjugados (Exemplo 11.1).
- 2 Identificar os ácidos e as bases de Brønsted e de Lewis em uma reação química (Teste 11.2).
- 3 Calcular as concentrações dos íons de uma solução de ácido ou base forte (Exemplo 11.2).
- 4 Calcular o pH e o pOH de uma solução de ácido ou base forte (Exemplo 11.3 e Seção 11.6).
- 5 Calcular a concentração de H_3O^+ em uma solução a partir do pH (Exemplo 11.4).
- 6 Mostrar como o K_a e o pK_a de um ácido estão relacionados com o K_b e o pK_b da base conjugada (Seção 11.8).
- 7 Usar os valores de K_a para prever as forças relativas de dois ácidos ou de duas bases (Exemplo 11.5).
- 8 Prever as forças relativas de ácidos a partir das estruturas moleculares (Exemplo 11.6).
- 9 Calcular o pH e a percentagem de desprotonação de um ácido fraco (Caixa de Ferramentas 11.1 e Exemplo 11.7).
- 10 Calcular o valor de K_a de uma solução de um ácido fraco (Exemplo 11.8).
- 11 Calcular o pH e a percentagem de protonação de uma base fraca (Caixa de Ferramentas 11.2 e Exemplo 11.9).
- 12 Calcular o pH de uma solução de eletrólito (Exemplos 11.10 e 11.11).
- 13 Calcular o pH de uma solução de ácido poliprótico (Seção 11.14 e Exemplo 11.13).
- 14 Estimar o pH de uma solução de um sal anfiprótico (Exemplo 11.12).
- 15 Calcular as concentrações de todas as espécies de uma solução de um ácido poliprótico (Caixa de Ferramentas 11.3 e Exemplo 11.13).
- 16 Encontrar o pH de uma solução de ácido ou base fortes, em água, tão diluída que a autoprotólise da água afeta significativamente o pH (Exemplo 11.14).
- 17 Encontrar o pH de uma solução de ácido fraco, em água, em que a autoprotólise da água afeta significativamente o pH (Exemplo 11.15).

EXERCÍCIOS

Reações de transferência de prótons

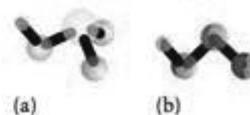
- 11.1 Escreva as fórmulas dos ácidos conjugados de (a) CH_3NH_2 (metilamina); (b) hidrazina, NH_2NH_2 ; (c) HCO_3^- , e das bases conjugadas de (d) HCO_3^- ; (e) C_6H_5OH (fenol); (f) CH_3COOH .
- 11.2 Escreva as fórmulas dos ácidos conjugados de (a) $C_2O_4^{2-}$, o íon oxalato; (b) $C_6H_5NH_2$ (anilina); (c) NH_2OH , hidroxilamina; e das bases conjugadas de (d) H_2O_2 , peróxido de hidrogênio; (e) HNO_2 ; (f) $HCrO_4^-$.
- 11.3 Escreva a equação do equilíbrio de transferência de prótons dos seguintes ácidos em água e identifique os pares ácido-base conjugados: (a) H_2SO_4 ; (b) $C_6H_5NH_3^+$ (íon anilínio); (c) $H_2PO_4^-$; (d) $HCOOH$ (ácido fórmico); (e) $NH_2NH_3^+$ (íon hidrazíneo).
- 11.4 Escreva a equação do equilíbrio de transferência de prótons das seguintes bases em água e identifique os pares ácido-base conjugados: (a) CN^- ; (b) NH_2NH_2 (hidrazina); (c) CO_3^{2-} ; (d) HPO_4^{2-} ; (e) $CO(NH_2)_2$ (ureia).
- 11.5 Identifique (a) o ácido e a base de Brønsted e (b) a base e o ácido conjugado formado na seguinte reação:



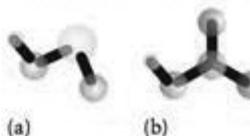
- 11.6 Identifique (a) o ácido e a base de Brønsted na seguinte reação e (b) a base e o ácido conjugado formado:



- 11.7 Abaixo, estão os modelos moleculares de dois oxoácidos. Escreva o nome de cada ácido e desenhe o modelo de sua base conjugada. (Vermelho = O, cinza claro = H, verde = Cl, azul = N.)



- 11.8 Abaixo, estão os modelos moleculares de dois oxoácidos. Escreva o nome de cada ácido e desenhe o modelo de sua base conjugada. (Vermelho = O, cinza claro = H, verde = Cl, azul = N.)



11.9 Quais das seguintes reações podem ser classificadas como reações entre ácidos e bases de Brønsted? Naquelas que puderem ser classificadas desta maneira, identifique o ácido e a base. (*Sugestão:* Pode ser útil escrever as equações iônicas simplificadas.)

- (a) $\text{NH}_4\text{I}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{NH}_3(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + \text{I}^-(\text{aq})$
 (b) $\text{NH}_4\text{I}(\text{s}) \xrightarrow{\Delta} \text{NH}_3(\text{g}) + \text{HI}(\text{g})$
 (c) $\text{CH}_3\text{COOH}(\text{aq}) + \text{NH}_3(\text{aq}) \rightarrow \text{CH}_3\text{CONH}_2(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$
 (d) $\text{NH}_4\text{I}(\text{am}) + \text{KNH}_2(\text{am}) \rightarrow \text{KI}(\text{am}) + 2 \text{NH}_3(\text{l})$ (Nota: "am" indica que o solvente é amônia líquida.)

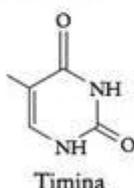
11.10 Quais das seguintes reações podem ser classificadas como reações entre ácidos e bases de Brønsted? Naquelas que puderem ser classificadas dessa maneira, identifique o ácido e a base. (*Sugestão:* Pode ser útil escrever as equações iônicas simplificadas.)

- (a) $\text{KOH}(\text{aq}) + \text{CH}_3\text{I}(\text{aq}) \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}(\text{aq}) + \text{KI}(\text{aq})$
 (b) $\text{AgNO}_3(\text{aq}) + \text{HCl}(\text{aq}) \rightarrow \text{AgCl}(\text{s}) + \text{HNO}_3(\text{aq})$
 (c) $2 \text{NaHCO}_3(\text{am}) + 2 \text{NH}_3(\text{l}) \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3(\text{s}) + (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3(\text{am})$ (Nota: "am" indica que o solvente é amônia líquida.)
 (d) $\text{H}_2\text{S}(\text{aq}) + \text{Na}_2\text{S}(\text{s}) \rightarrow 2 \text{NaHS}(\text{aq})$

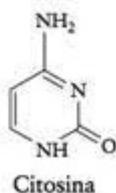
11.11 Escreva os dois equilíbrios de transferência de prótons que demonstram o caráter anfiprótico de (a) HCO_3^- ; (b) HPO_4^{2-} . Identifique, em cada equilíbrio, os pares ácido-base conjugados.

11.12 Escreva os dois equilíbrios de transferência de prótons que demonstram o caráter anfiprótico de (a) H_2PO_4^- ; (b) NH_3 . Identifique, em cada equilíbrio, os pares ácido-base conjugados.

11.13 As duas fitas do ácido nucleico DNA são mantidas juntas por quatro bases orgânicas. A estrutura de uma dessas bases, timina, é mostrada abaixo. (a) Quantos prótons pode esta base aceitar? (b) Desenhe a estrutura de cada ácido conjugado que pode se formar. (c) Marque com um asterisco as estruturas que podem ter comportamento anfiprótico em água.



11.14 As duas fitas do ácido nucleico DNA são mantidas juntas por quatro bases orgânicas. A estrutura de uma dessas bases, citosina, é mostrada abaixo. (a) Quantos prótons pode esta base aceitar? (b) Desenhe a estrutura de cada ácido conjugado que pode se formar. (c) Marque com um asterisco as estruturas que podem se comportar como anfiprótico em água.



Ácidos e bases de Lewis

11.15 Desenhe a estrutura de Lewis de cada uma das seguintes espécies e identifique-as como ácido ou base de Lewis: (a) NH_3 ; (b) BF_3 ; (c) Ag^+ ; (d) F^- ; (e) H^- .

11.16 Desenhe a estrutura de Lewis de cada uma das seguintes espécies e identifique-as como ácido ou base de Lewis: (a) H^+ ;

(b) Al^{3+} ; (c) CN^- ; (d) NO_2^- ; (e) CH_3O^- (o átomo de C é o átomo central).

11.17 Escreva a estrutura de Lewis de cada reagente, identifique o ácido e a base de Lewis e escreva a estrutura de Lewis do produto (um complexo) para as seguintes reações entre ácidos e bases de Lewis:

- (a) $\text{PF}_5 + \text{F}^- \rightarrow$
 (b) $\text{Cl}^- + \text{SO}_2 \rightarrow$

11.18 Escreva a estrutura de Lewis de cada reagente, identifique o ácido e a base de Lewis e escreva a estrutura de Lewis do produto (um complexo) para as seguintes reações entre ácidos e bases de Lewis:

- (a) $\text{F}^- + \text{BrF}_3 \rightarrow$
 (b) $\text{FeCl}_3 + \text{Cl}^- \rightarrow$

11.19 Diga se os seguintes óxidos são ácidos, básicos ou anfóteros: (a) BaO ; (b) SO_3 ; (c) As_2O_3 ; (d) Bi_2O_3 .

11.20 Diga se os seguintes óxidos são ácidos, básicos ou anfóteros: (a) SO_2 ; (b) CaO ; (c) P_4O_{10} ; (d) TeO_2 .

Ácidos e bases fortes

11.21 A concentração de HCl no ácido clorídrico foi reduzida a 12% de seu valor inicial por diluição. Qual é a diferença de pH entre as duas soluções?

11.22 A concentração de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ em uma solução em água foi reduzida a 5,2% de seu valor inicial por diluição. Qual é a diferença de pH entre as duas soluções?

11.23 Calcule a molaridade de OH^- em soluções com as seguintes concentrações de H_3O^+ : (a) $0,020 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; (b) $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; (c) $3,1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$.

11.24 Estime a molaridade de H_3O^+ em soluções com as seguintes concentrações de OH^- : (a) $0,024 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; (b) $4,5 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; (c) $1,60 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$.

11.25 O valor de K_w da água na temperatura do corpo (37°C) é $2,1 \times 10^{-14}$. (a) Qual é a molaridade dos íons H_3O^+ e o pH da água neutra, em 37°C ? (b) Qual é a molaridade de OH^- na água neutra, em 37°C ?

11.26 A concentração de íons H_3O^+ no ponto de congelamento da água é $3,9 \times 10^{-8} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. (a) Calcule K_w e pK_w , em 0°C . (b) Qual é o pH da água neutra, em 0°C ?

11.27 Calcule a molaridade inicial de $\text{Ba}(\text{OH})_2$ e as molaridades de Ba^{2+} , OH^- e H_3O^+ em $0,100 \text{ L}$ de uma solução em água que contém $0,43 \text{ g}$ de $\text{Ba}(\text{OH})_2$.

11.28 Calcule a molaridade inicial de KNH_2 e as molaridades de K^+ , NH_2^- , OH^- e H_3O^+ em $0,250 \text{ L}$ de uma solução, em água, que contém $0,60 \text{ g}$ de KNH_2 .

11.29 Um técnico de laboratório descuidado quer preparar $200,0 \text{ mL}$ de uma solução $0,025 \text{ M}$ de $\text{HCl}(\text{aq})$, mas usa um balão volumétrico de $250,0 \text{ mL}$. (a) Qual seria o pH da solução desejada? (b) Qual foi o pH da solução efetivamente preparada?

11.30 Um técnico de laboratório descuidado prepara $300,0 \text{ mL}$ de uma solução $0,0175 \text{ M}$ de $\text{KOH}(\text{aq})$ e pipeta $25,0 \text{ mL}$ da solução em um bécher. O bécher fica em um ambiente aquecido por dois dias, antes do uso, e nesse tempo parte da água evapora e o volume se reduz a $18,0 \text{ mL}$. (a) Qual seria o pH da solução inicialmente preparada? (b) Qual foi o pH da solução após a evaporação?

11.31 O pH de várias soluções foi medido em um laboratório de pesquisas de uma empresa de alimentos. Converta os seguintes valores de pH para molaridade de íons H_3O^+ : (a) $3,3$ (o pH do

suco de laranja azedo); (b) 6,7 (o pH de uma amostra de saliva); (c) 4,4 (o pH da cerveja); (d) 5,3 (o pH de uma amostra de café).

11.32 O pH de várias soluções foi medido em um laboratório de um hospital. Converta cada um dos seguintes valores de pH para molaridade de íons H_3O^+ : (a) 4,8 (o pH de uma amostra de urina); (b) 0,7 (o pH de uma amostra de suco gástrico); (c) 7,4 (o pH do sangue); (d) 8,1 (o pH das secreções pancreáticas exócrinas).

11.33 Calcule o pH e o pOH de cada uma das seguintes soluções de ácido ou base forte em água: (a) 0,0146 M de $\text{HNO}_3(\text{aq})$; (b) 0,11 M de $\text{HCl}(\text{aq})$; (c) 0,0092 M de $\text{Ba}(\text{OH})_2(\text{aq})$; (d) 200 mL de uma solução 0,175 M de $\text{KOH}(\text{aq})$ após dissolução até 500 mL; (e) 13,6 mg de NaOH dissolvido em 0,350 L de solução; (f) 75,0 mL de $3,5 \times 10^{-4}$ M de $\text{HBr}(\text{aq})$ depois de dissolução até 0,500 L.

11.34 Calcule o pH e o pOH de cada uma das seguintes soluções de ácido ou base forte em água: (a) 0,0356 M de $\text{HI}(\text{aq})$; (b) 0,0725 M de $\text{HCl}(\text{aq})$; (c) $3,46 \times 10^{-3}$ M de $\text{Ba}(\text{OH})_2(\text{aq})$; (d) 10,9 mg de KOH dissolvidos em 10,0 mL de solução; (e) 10,0 mL de uma solução 5,00 M de $\text{NaOH}(\text{aq})$ após dissolução até 2,50 L; (f) 5,0 mL de $3,5 \times 10^{-4}$ M de $\text{HClO}_4(\text{aq})$ depois de dissolução até 25,0 mL.

11.35 Um estudante colocou Na_2O sólido em um balão volumétrico de 200,0 mL, que foi então enchido com água, resultando em 200,0 mL de uma solução de NaOH . 5,00 mL desta solução foram, então, transferidos para outro balão volumétrico e diluídos até 500,0 mL. O pH da solução diluída é 13,25. Qual é a concentração de íon hidróxido (a) na solução diluída? (b) na solução original? (c) Que massa da Na_2O foi colocada no primeiro balão?

11.36 Um estudante colocou K_2O sólido em um balão volumétrico de 500,0 mL, que foi então enchido com água, resultando em 500,0 mL de uma solução de KOH . 10,0 mL desta solução foram, então, transferidos para outro balão volumétrico e diluídos até 300,0 mL. O pH da solução diluída é 14,12. Qual é a concentração de íon hidróxido (a) na solução diluída? (b) na solução original? (c) Que massa da K_2O foi colocada no primeiro balão?

Ácidos e bases fracas

11.37 Dê os valores de K_a dos seguintes ácidos: (a) ácido fosfórico, H_3PO_4 , $\text{p}K_{a1} = 2,12$; (b) ácido fosforoso, H_2PO_3 , $\text{p}K_{a1} = 2,00$; (c) ácido selenoso, H_2SeO_3 , $\text{p}K_{a1} = 2,46$; (d) íon hidrogenosselenato, HSeO_4^- , $\text{p}K_{a2} = 1,92$. (e) Liste os ácidos em ordem crescente de força.

11.38 Dê os valores de $\text{p}K_b$ das seguintes bases: (a) amônia, NH_3 , $K_b = 1,8 \times 10^{-5}$; (b) amônia deuterada, ND_3 , $K_b = 1,1 \times 10^{-5}$; (c) hidrazina, NH_2NH_2 , $K_b = 1,7 \times 10^{-6}$; (d) hidroxilamina, NH_2OH , $K_b = 1,1 \times 10^{-8}$. (e) Liste as bases em ordem crescente de força.

11.39 Escreva a equação do equilíbrio de transferência de prótons de cada um dos seguintes ácidos fracos e dê a expressão da constante de acidez K_a . Identifique a base conjugada, escreva a equação apropriada para a transferência de prótons e escreva a expressão da constante de basicidade K_b . (a) HClO_2 ; (b) HCN ; (c) $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$.

11.40 Escreva a equação do equilíbrio de transferência de prótons de cada uma das seguintes bases fracas e dê a expressão da constante de basicidade K_b . Identifique o ácido conjugado, escreva a equação apropriada para a transferência de prótons e escreva a expressão da constante de acidez K_a . (a) $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ (dimetilamina); (b) $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2$ (nicotina); (c) $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ (anilina).

11.41 Use os dados das Tabelas 11.1 e 11.2 para organizar os seguintes ácidos em ordem crescente de força: HNO_2 , HClO_2 , NH_3OH^+ , $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+$.

11.42 Use os dados das Tabelas 11.1 e 11.2 para organizar os seguintes ácidos em ordem crescente de força: HCOOH , $(\text{CH}_3)_3\text{NH}^+$, N_2H_5^+ , HF .

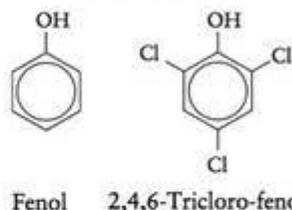
11.43 Use os dados das Tabelas 11.1 e 11.2 para organizar as seguintes bases em ordem crescente de força: F^- , NH_3 , CH_3CO_2^- , $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ (piridina).

11.44 Use os dados das Tabelas 11.1 e 11.2 para organizar as seguintes bases em ordem crescente de força: CN^- , $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$, N_2H_4 (hidrazina), BrO^- .

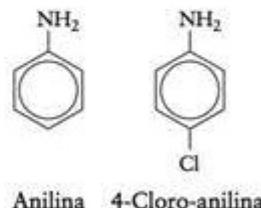
11.45 Especifique, como ácido forte ou fraco, cada uma das seguintes espécies. Use as Tabelas 11.1, 11.2 e 11.3. (a) HClO_3 ; (b) H_2S ; (c) HSO_4^- ; (d) CH_3NH_3^+ ; (e) HCO_3^- ; (f) HNO_3 ; (g) CH_4 .

11.46 Especifique, como ácido forte ou fraco, cada uma das seguintes espécies. Use as Tabelas 11.1, 11.2 e 11.3. (a) O^{2-} ; (b) Br^- ; (c) HSO_4^- ; (d) HCO_3^- ; (e) CH_3NH_2 ; (f) H_2 ; (g) CH_3^- .

11.47 Os valores de K_a do fenol e do 2,4,6-tricloro-fenol (veja as estruturas a seguir) são $1,3 \times 10^{-10}$ e $1,0 \times 10^{-6}$, respectivamente. Qual é o ácido mais forte? Explique a diferença de acidez.

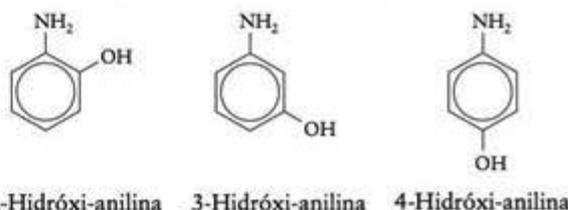


11.48 O valor de $\text{p}K_b$ da anilina é 9,37 e o da 4-cloro-anilina é 9,85 (veja as estruturas a seguir). Qual é a base mais forte? Explique a diferença de basicidade.



11.49 Organize as seguintes bases em ordem crescente de força, usando os valores de $\text{p}K_a$ dos ácidos conjugados que estão entre parênteses: (a) amônia (9,26); (b) metilamina (10,56); (c) etilamina (10,81); (d) anilina (4,63) (veja o Exercício 11.48). Existe uma tendência simples na basicidade?

11.50 Organize as seguintes bases em ordem crescente de força usando os valores de $\text{p}K_a$ dos ácidos conjugados que estão entre parênteses: (a) anilina (4,63) (veja o Exercício 11.48); (b) 2-hidróxi-anilina (4,72); (c) 3-hidróxi-anilina (4,17); (d) 4-hidróxi-anilina (5,47). Existe uma tendência simples na basicidade?



11.51 O $\text{p}K_a$ de $\text{HIO}(\text{aq})$ (ácido hipoiódico) é 10,64 e o de $\text{HIO}_3(\text{aq})$ (ácido iódico) é 0,77. Explique a diferença de acidez.

11.52 O pK_a de $\text{HClO}(\text{aq})$ (ácido hipocloroso) é 7,53 e o de $\text{HBrO}(\text{aq})$ (ácido hipobromoso) é 8,69. Explique a diferença de acidez.

11.53 Determine qual dos ácidos em cada par é o mais forte e explique sua escolha: (a) HF ou HCl ; (b) HClO ou HClO_2 ; (c) HBrO_2 ou HClO_2 ; (d) HClO_4 ou H_3PO_4 ; (e) HNO_3 ou HNO_2 ; (f) H_2CO_3 ou H_2GeO_3 .

11.54 Determine qual dos ácidos em cada par é o mais forte e explique sua escolha: (a) H_3AsO_4 ou H_3PO_4 ; (b) HBrO_3 ou HBrO ; (c) H_3PO_4 ou H_3PO_3 ; (d) H_2Te ou H_2Se ; (e) H_2S ou HCl ; (f) HClO ou HIO .

11.55 Sugira uma explicação para a diferença de força entre (a) ácido acético e ácido tricloro-acético; (b) ácido acético e ácido fórmico.

11.56 Sugira uma explicação para a diferença de força entre (a) amônia e metilamina; (b) hidrazina e hidroxilamina.

pH de soluções de ácidos e bases fracos

Utilize as Tabelas 11.1 e 11.2 para encontrar os valores apropriados de K_a e K_b a serem usados nos exercícios seguintes.

11.57 Calcule os valores de pH, pOH e a percentagem de desprotonação das seguintes soluções em água: (a) 0,20 M de $\text{CH}_3\text{COOH}(\text{aq})$; (b) 0,20 M de $\text{CCl}_3\text{COOH}(\text{aq})$; (c) 0,20 M de $\text{HCOOH}(\text{aq})$. (d) Explique as diferenças de pH levando em conta a estrutura molecular.

11.58 O ácido láctico é produzido nos músculos durante exercícios. Calcule o pH, o pOH e a percentagem de desprotonação das seguintes soluções de ácido láctico, $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$, em água: (a) 0,15 M; (b) $1,5 \times 10^{-3}$ M; (c) $1,5 \times 10^{-5}$ M.

11.59 (a) O valor medido do pH de uma solução 0,10 M de $\text{HClO}_2(\text{aq})$ é 1,2. Quais são os valores de K_a e pK_a do ácido cloroso? (b) O pH medido de uma solução 0,10 M de propilamina, $\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_2$, em água é 11,86. Quais são os valores de K_b e pK_b da propilamina?

11.60 O pH medido de uma solução 0,015 M de $\text{HNO}_2(\text{aq})$ é 2,63. Quais são os valores de K_a e pK_a do ácido nitroso? (b) O pH medido de uma solução 0,10 M de $\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_2(\text{aq})$, butilamina, é 12,04. Quais são os valores de K_b e pK_b da butilamina?

11.61 Calcule o pH, o pOH e a percentagem de protonação do soluto nas seguintes soluções em água: (a) 0,057 M de $\text{NH}_3(\text{aq})$; (b) 0,162 M de $\text{NH}_2\text{OH}(\text{aq})$; (c) 0,35 M de $(\text{CH}_3)_3\text{N}(\text{aq})$; (d) 0,0073 M de codeína, sabendo que o pK_a de seu ácido conjugado é 8,21.

11.62 Calcule o pH, o pOH e a percentagem de protonação do soluto nas seguintes soluções em água: (a) 0,082 M de $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}(\text{aq})$, piridina; (b) 0,0103 M de $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2(\text{aq})$, nicotina; (c) 0,060 M de quinina, sabendo que o pK_a de seu ácido conjugado é 8,52; (d) 0,045 M de estricnina, sabendo que o K_a de seu ácido conjugado é $5,49 \times 10^{-9}$.

11.63 Encontre as concentrações iniciais dos ácidos ou bases fracos em cada uma das seguintes soluções em água: (a) uma solução de HClO de pH = 4,60; (b) uma solução de hidrazina, NH_2NH_2 , de pH = 10,20.

11.64 Encontre as concentrações iniciais dos ácidos ou bases fracos em cada uma das seguintes soluções em água: (a) uma solução de HClO de pH = 5,1; (b) uma solução de piridina, $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, de pH = 9,1.

11.65 A percentagem de desprotonação do ácido benzoico em uma solução 0,110 M é 2,4%. Quais são o pH da solução e o K_a do ácido benzoico?

11.66 A percentagem de desprotonação do veronal (ácido dietil-barbitúrico) em uma solução 0,020 M em água é 0,14%. Qual é o pH da solução? Qual é o K_a do veronal?

11.67 A percentagem de desprotonação da octilamina (uma base orgânica) em uma solução 0,100 M em água é 6,7%. Qual é o pH da solução? Qual é o K_b da octilamina?

11.68 Uma solução 35,0% em massa de metilamina (CH_3NH_2) em água tem densidade igual a $0,85 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. (a) Desenhe as estruturas de Lewis da molécula de metilamina e de seu ácido conjugado. (b) Se 50,0 mL dessa solução forem diluídos até 1.000,0 mL, qual é o pH da solução final?

11.69 Escreva a constante de equilíbrio da seguinte reação e calcule o valor de K em 298 K para $\text{HNO}_2(\text{aq}) + \text{NH}_3(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{NH}_4^+(\text{aq}) + \text{NO}_2^-(\text{aq})$ usando os dados das Tabelas 11.1 e 11.2.

11.70 Escreva a constante de equilíbrio da seguinte reação e calcule o valor de K em 298 K para $\text{HIO}_3(\text{aq}) + \text{NH}_2\text{NH}_2(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{NH}_2\text{NH}_3^+(\text{aq}) + \text{IO}_3^-(\text{aq})$ usando os dados das Tabelas 11.1 e 11.2.

11.71 Determine se as soluções dos seguintes sais em água têm pH igual, maior ou menor do que 7. Se $\text{pH} > 7$ ou $\text{pH} < 7$, escreva uma equação química que justifique sua resposta. (a) NH_4Br ; (b) Na_2CO_3 ; (c) KF ; (d) KBr ; (e) AlCl_3 ; (f) $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$.

11.72 Determine se as soluções dos seguintes sais em água têm pH igual, maior ou menor do que 7. Se $\text{pH} > 7$ ou $\text{pH} < 7$, escreva uma equação química que justifique sua resposta. (a) $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (oxalato de potássio); (b) $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$; (c) $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$ (cloridrato de metilamina); (d) K_3PO_4 ; (e) FeCl_3 ; (f) $\text{C}_5\text{H}_5\text{NHCl}$ (cloreto de piridínio).

11.73 Coloque as seguintes soluções na ordem crescente de pH: (a) $1,0 \times 10^{-5}$ M de $\text{HCl}(\text{aq})$; (b) 0,20 M de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}(\text{aq})$; (c) 0,20 M de $\text{CH}_3\text{COOH}(\text{aq})$; (d) 0,20 M de $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2(\text{aq})$. Justifique sua escolha.

11.74 Coloque as seguintes soluções na ordem crescente de pH: (a) $1,0 \times 10^{-5}$ M de $\text{NaOH}(\text{aq})$; (b) 0,20 M de $\text{NaNO}_2(\text{aq})$; (c) 0,20 M de $\text{NH}_3(\text{aq})$; (d) 0,20 M de $\text{NaCN}(\text{aq})$. Justifique sua escolha.

11.75 Calcule o pH das seguintes soluções: (a) 0,63 M de $\text{NaCH}_3\text{CO}_2(\text{aq})$; (b) 0,19 M de $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{aq})$; (c) 0,055 M de $\text{AlCl}_3(\text{aq})$; (d) 0,65 M de $\text{KCN}(\text{aq})$.

11.76 Calcule o pH das seguintes soluções: (a) 0,25 M de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}(\text{aq})$; (b) 0,13 M de $\text{Na}_2\text{SO}_3(\text{aq})$; (c) 0,071 M de $\text{FeCl}_3(\text{aq})$.

11.77 Uma amostra de 15,5 g de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$ foi dissolvida em água para preparar 450. mL de solução. Qual é o pH da solução?

11.78 Uma amostra de 7,8 g de $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3\text{Cl}$ foi dissolvida em água para preparar 350. mL de solução. Determine a percentagem de desprotonação do cátion.

11.79 Durante a análise de um ácido desconhecido, HA, uma solução 0,010 M do sal de sódio do ácido tem pH igual a 10,35. Use a Tabela 11.1 para escrever a fórmula do ácido.

11.80 Durante a análise de uma base desconhecida, B, uma solução 0,10 M do sal nitrato da base tem pH igual a 3,13. Use a Tabela 11.2 para escrever a fórmula da base.

11.81 (a) Uma amostra de 150. mL de uma solução 0,020 M de $\text{NaCH}_3\text{CO}_2(\text{aq})$ foi diluída até 0,500 L. Qual é a concentração de ácido acético no equilíbrio? (b) Qual é o pH da solução resultante da dissolução de 2,16 g de brometo de amônia, NH_4Br , em água para formar 0,400 L de solução?

11.82 (a) Uma amostra de 25,0 mL de uma solução 0,250 M de $\text{KCN}(\text{aq})$ foi diluída até 100,0 mL. Qual é a concentração de

ácido cianídrico no equilíbrio? (b) Uma amostra de 1,59 g de NaHCO_3 foi dissolvida em água para formar 200,0 mL de solução. Qual é o pH da solução?

11.83 Uma amostra de 3,38 g do sal de sódio da alanina, $\text{NaCH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{CO}_2$, foi dissolvida em água e a solução diluída até 50,0 mL. O K_{a1} da alanina é $4,57 \times 10^{-3}$ e o $K_{a2} = 1,30 \times 10^{-10}$. (a) Desenhe a estrutura de Lewis do ânion da alanina. (b) Qual é o pH da solução resultante?

11.84 A droga anfetamina, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{NH}_2$, $K_b = 7,8 \times 10^{-4}$, normalmente é comercializada na forma do sal de brometo de hidrogênio, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{NH}_3^+\text{Br}^-$ porque ela é muito mais estável nessa forma sólida. Determine o pH de uma solução em água preparada a partir de 6,48 g do sal para formar 200,0 mL da solução.

Ácidos e bases polipróticos

Utilize a Tabela 11.9 para obter os valores de K_a necessários para os exercícios seguintes.

11.85 Calcule o pH de uma solução 0,15 M de $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq})$, em 25°C.

11.86 Calcule o pH de uma solução 0,010 M de $\text{H}_2\text{SeO}_4(\text{aq})$, sabendo que K_{a1} é muito grande e $K_{a2} = 1,2 \times 10^{-2}$.

11.87 Calcule o pH das seguintes soluções de ácidos dipróticos, em 25°C. Ignore a segunda desprotonação somente quando a aproximação for justificada: (a) 0,010 M de $\text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq})$; (b) 0,10 M de $(\text{COOH})_2(\text{aq})$; (c) 0,20 M de $\text{H}_2\text{S}(\text{aq})$.

11.88 Calcule o pH das seguintes soluções de ácidos dipróticos, em 25°C. Ignore a segunda desprotonação somente quando a aproximação for justificada: (a) 0,10 M de $\text{H}_2\text{S}(\text{aq})$; (b) 0,15 M de $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6(\text{aq})$, ácido tartárico; (c) $1,1 \times 10^{-3}$ M de $\text{H}_2\text{TeO}_4(\text{aq})$, ácido telúrico, para o qual $K_{a1} = 2,1 \times 10^{-8}$ e $K_{a2} = 6,5 \times 10^{-12}$.

11.89 (a) Estime o pH de uma solução (a) 0,15 M de $\text{NaHSO}_3(\text{aq})$; (b) 0,050 M de $\text{NaHSO}_3(\text{aq})$.

11.90 (a) Estime o pH de uma solução (a) 0,125 M de $\text{NaHCO}_3(\text{aq})$; (b) 0,250 M de $\text{KHCO}_3(\text{aq})$.

11.91 O ácido cítrico, que é extraído de frutas cítricas e do abacaxi, sofre três desprotonações sucessivas com valores de pK_a de 3,14, 5,95 e 6,39. Estime o pH de (a) uma solução 0,15 M de um sal monossódico em água; (b) uma solução 0,075 M de um sal dissódico em água.

11.92 Como o ácido sulfúrico, um certo ácido diprótico, H_2A , é um ácido forte em sua primeira desprotonação e um ácido fraco em sua segunda desprotonação. Uma solução 0,020 M de $\text{H}_2\text{A}(\text{aq})$ tem pH igual a 1,66. Qual é o valor de K_{a2} deste ácido?

11.93 Calcule as concentrações de H_2CO_3 , HCO_3^- , CO_3^{2-} , H_3O^+ e OH^- presentes em uma solução 0,0456 M de $\text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq})$.

11.94 Calcule as concentrações de H_2SO_3 , HSO_3^- , SO_3^{2-} , H_3O^+ e OH^- presentes em uma solução 0,125 M de $\text{H}_2\text{SO}_3(\text{aq})$.

11.95 Calcule as concentrações de H_2CO_3 , HCO_3^- , CO_3^{2-} , H_3O^+ e OH^- presentes em uma solução 0,0456 M de $\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{aq})$.

11.96 Calcule as concentrações de H_2SO_3 , HSO_3^- , SO_3^{2-} , H_3O^+ e OH^- presentes em uma solução 0,125 M de $\text{Na}_2\text{SO}_3(\text{aq})$.

11.97 Para cada um dos seguintes ácidos polipróticos, diga qual das espécies (H_2A , HA^- ou A^{2-}) você esperaria que estivesse em maior concentração em uma solução, em água, com pH = 6,50: (a) ácido fosforoso; (b) ácido oxálico; (c) ácido sulfídrico.

11.98 Para cada um dos seguintes ácidos polipróticos, diga qual das espécies (H_2A , HA^- ou A^{2-} , do ácido diprótico, ou H_3A , H_2A^- , HA^{2-} ou A^{3-} , no caso dos ácidos tripróticos) você esperaria que estivesse em maior concentração em uma solução, em água, com pH = 5,0: (a) ácido tartárico; (b) ácido sulfídrico; (c) ácido fosfórico.

11.99 Um grande volume de uma solução 0,150 M de $\text{H}_2\text{SO}_3(\text{aq})$ foi tratado com uma base forte, sólida, para ajustar o pH até 5,50. Suponha que a adição da base não afeta significativamente o volume da solução. Estime as concentrações de H_2SO_3 , HSO_3^- e SO_3^{2-} presentes na solução final.

11.100 Um grande volume de uma solução 0,250 M de $\text{H}_2\text{S}(\text{aq})$ foi tratado com uma base forte, sólida, para ajustar o pH até 9,35. Suponha que a adição da base não afeta significativamente o volume da solução. Estime as concentrações de H_2S , HS^- e S^{2-} presentes na solução final.

11.101 Calcule o pH das seguintes soluções ácidas, em 25°C. Ignore a segunda desprotonação somente quando a aproximação for justificada. (a) $1,0 \times 10^{-4}$ M de $\text{H}_3\text{BO}_3(\text{aq})$ (o ácido bórico age como um ácido monoprótico); (b) 0,015 M de $\text{H}_3\text{PO}_4(\text{aq})$; (c) 0,10 M de $\text{H}_2\text{SO}_3(\text{aq})$.

11.102 Calcule as molaridades de $(\text{COOH})_2$, HOOCO_2^- , $(\text{CO}_2)_2^{2-}$, H_3O^+ e OH^- em uma solução 0,12 M de $(\text{COOH})_2(\text{aq})$.

11.103 Calcule as concentrações de todas as espécies de fosfato em uma solução de $\text{H}_3\text{PO}_4(\text{aq})$ de pH = 2,25, se a concentração total das quatro formas de fosfato dissolvido for $15 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$.

11.104 O acetato de amônio é preparado pela reação de quantidades iguais de hidróxido de amônio e ácido acético. Determine a concentração de todas as espécies de soluto presentes em uma solução 0,100 M de $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{CO}_2(\text{aq})$.

Autoprotólise e pH

11.105 Calcule o pH de uma solução $6,55 \times 10^{-7}$ M de $\text{HClO}_4(\text{aq})$.

11.106 Calcule o pH de uma solução $7,49 \times 10^{-8}$ M de $\text{HI}(\text{aq})$.

11.107 Calcule o pH de uma solução $9,78 \times 10^{-8}$ M de $\text{KOH}(\text{aq})$.

11.108 Calcule o pH de uma solução $8,23 \times 10^{-7}$ M de $\text{NaNH}_2(\text{aq})$.

No caso dos Exercícios 11.109 a 11.114, sugerimos que você use uma calculadora gráfica para resolver a equação, ou programas de computador apropriados para resolver sistemas de equações simultâneas.

11.109 A partir de que concentração é necessário levar em conta a autoprotólise da água no cálculo do pH de uma solução de ácido acético em água?

11.110 A partir de que concentração é necessário levar em conta a autoprotólise da água no cálculo do pH de uma solução de ácido cloro-acético em água. Explique a eventual diferença entre este valor e o do Exercício 11.109?

11.111 (a) Calcule o pH de soluções $1,00 \times 10^{-4}$ M e $1,00 \times 10^{-6}$ M de $\text{HBrO}(\text{aq})$. Despreze o efeito da autoprotólise da água. (b) Repita os cálculos, levando em conta a autoprotólise da água.

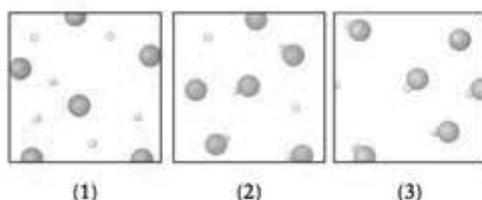
11.112 (a) Calcule o pH de soluções $2,50 \times 10^{-4}$ M e $2,50 \times 10^{-6}$ M de $\text{fenol}(\text{aq})$. Despreze o efeito da autoprotólise da água. (b) Repita os cálculos, levando em conta a autoprotólise da água.

11.113 (a) Calcule o pH de soluções $8,50 \times 10^{-5} \text{ M}$ e $7,37 \times 10^{-6} \text{ M}$ de $\text{HCN}(\text{aq})$. Despreze o efeito da autoprotólise da água. (b) Repita os cálculos, levando em conta a autoprotólise da água.

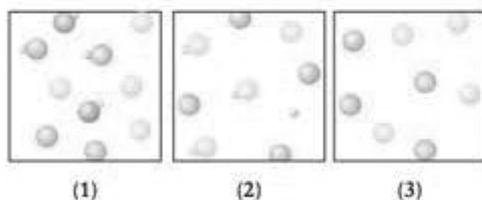
11.114 (a) Calcule o pH de soluções $1,89 \times 10^{-5} \text{ M}$ e $9,64 \times 10^{-7} \text{ M}$ de $\text{HClO}(\text{aq})$. Despreze o efeito da autoprotólise da água. (b) Repita os cálculos, levando em conta a autoprotólise da água.

Exercícios integrados

11.115 As imagens abaixo representam os solutos nas soluções de três ácidos (as moléculas de água não aparecem, os átomos de hidrogênio e os íons hidrônio são representados por pequenas esferas cinzentas e as bases conjugadas são as esferas coloridas maiores). (a) Qual é o ácido mais forte? (b) Que ácido tem a base conjugada mais forte? (c) Que ácido tem o $\text{p}K_a$ maior? Explique sua resposta.



11.116 As imagens abaixo representam os solutos nas soluções de três ácidos (as moléculas de água não aparecem, os átomos de hidrogênio e os íons são representados por pequenas esferas cinzentas, os íons hidroxila por esferas vermelhas e cinzentas, os cátions por esferas cor de rosa e os ânions por esferas verdes). (a) Que sal tem um cátion que é o ácido conjugado de uma base fraca? (b) Que sal tem o ânion que é a base conjugada de um ácido fraco? (c) Que sal tem um ânion que é a base conjugada de um ácido forte? Explique sua resposta.



11.117 Os íons hidrônio e hidróxido parecem se movimentar muito mais depressa em água do que outros tipos de íons. Explique essa observação.

11.118 Quais dos seguintes itens descreve melhor a composição de uma solução rotulada como " $0,10 \text{ M H}_2\text{SO}_4(\text{aq})$ "?

- $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0,10 \text{ M}$
- $[\text{H}_3\text{O}^+] > 0,10 \text{ M}$, $[\text{SO}_4^{2-}] = 0,10 \text{ M}$
- $[\text{H}_3\text{O}^+] = 0,20 \text{ M}$, $[\text{SO}_4^{2-}] = 0,10 \text{ M}$
- $[\text{H}_3\text{O}^+] > 0,10 \text{ M}$, $[\text{HSO}_4^-] < 0,10 \text{ M}$
- $[\text{H}_3\text{O}^+] = 0,10 \text{ M}$, $[\text{HSO}_4^-] = 0,10 \text{ M}$

11.119 A análise por combustão de $1,200 \text{ g}$ de um sal de sódio anidro deu $0,942 \text{ g}$ de CO_2 , $0,0964 \text{ g}$ de H_2O e $0,264 \text{ g}$ de Na . A massa molar do sal é $112,02 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. (a) Qual é a fórmula química do sal? (b) O sal contém grupos carboxilato ($-\text{CO}_2^-$) e os átomos de carbono estão ligados uns aos outros. Desenhe a estrutura de Lewis do ânion. (c) $1,50 \text{ g}$ deste sal de sódio foram dissolvidos em água e diluídos até $50,0 \text{ mL}$. Identifique a substância dissolvida. Trata-se de um ácido, de uma base ou de um composto anfiprótico? Calcule o pH da solução.

11.120 Decida, com base nas informações da Tabela 11.3, se o ácido carbônico dissolvido em amônia líquida é um ácido forte ou um ácido fraco. Explique sua resposta.

11.121 Desenhe a estrutura de Lewis do ácido bórico, $\text{B}(\text{OH})_3$. (a) A ressonância é importante para sua descrição? (b) O equilíbrio de transferência de prótons do ácido bórico é dado como nota de rodapé da Tabela 11.1. Em que reação o ácido bórico funciona como um ácido de Lewis, uma base de Lewis ou nenhum deles? Justifique sua resposta usando as estruturas de Lewis do ácido bórico e de sua base conjugada.

11.122 O monóxido de dinitrogênio, N_2O , reage com água para formar o ácido hiponitroso, $\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2(\text{aq})$, em uma reação ácido-base de Lewis. (a) Escreva a equação química da reação. (b) Desenhe as estruturas de Lewis de N_2O e de $\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$ (os átomos estão ligados na ordem HONNOH). (c) Identifique o ácido de Lewis e a base de Lewis.

11.123 O ácido acético é usado como solvente em algumas reações de ácidos e bases. (a) O ácido nitroso e o ácido carbônico são ácidos fracos em água. Será algum deles um ácido forte em ácido acético? Explique sua resposta. (b) A amônia funcionará como base forte ou fraca em ácido acético? Explique sua resposta.

11.124 As Seções 11.9 e 11.10 discutem as relações entre a estrutura molecular e a acidez. As mesmas ideias se aplicam às bases. (a) Explique a basicidade relativa das bases de Brønsted OH^- , NH_2^- , e CH_3^- (veja a Tabela 11.3). (b) Explique porque NH_3 é uma base fraca em água, mas PH_3 forma soluções essencialmente neutras. (c) Se você estivesse colocando em ordem as espécies em (a) e (b) como bases de Lewis, seria sua ordem igual ou diferente? Explique seu raciocínio.

11.125 Use os dados termodinâmicos do Apêndice 2A para calcular a constante de acidez de $\text{HF}(\text{aq})$.

11.126 A acidez do solo é determinada misturando-se uma amostra de solo com água e medindo o pH da lama resultante. Os cientistas descobriram que a mistura do sólido com uma solução $0,10 \text{ M}$ de $\text{CaCl}_2(\text{aq})$ em vez de água, os resultados eram mais coerentes. Você esperaria que o pH da lama com CaCl_2 seja diferente do medido em água pura? Se for o caso, como? Se não, por quê?

11.127 A constante de autoprotólise K_w da água pesada, em 25°C , é $1,35 \times 10^{-15}$. (a) Escreva a equação química da autoprotólise de D_2O . (b) Avalie o $\text{p}K_w$ de D_2O , em 25°C . (c) Calcule as molaridades de D_3O^+ e OD^- na água pesada neutra, em 25°C . (d) Avalie o pD e o pOD da água pesada neutra, em 25°C . (e) Encontre a relação entre pD, pOD e $\text{p}K_w$.

11.128 O $\text{p}K_w$ da água pesada, D_2O , em 30°C , é $13,8330$. Suponha que o ΔH_r° dessa reação seja independente da temperatura e use as informações do Exercício 11.127 para calcular o ΔS_r° da reação de autoprotólise. Interprete o sinal. Dê uma razão para que a constante de autoprotólise da água pesada seja diferente da constante de autoprotólise da água comum.

11.129 Use a Tabela 11.1 para determinar a porcentagem de desprotonação de uma solução $1,00 \text{ M}$ de ácido acético. Em que temperatura essa solução congela? (Suponha que a densidade da solução é $1,00 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$.)

11.130 Será que a pressão osmótica de uma solução $0,10 \text{ M}$ de $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq})$ é a mesma, é menor ou é maior do que a de uma solução $0,10 \text{ M}$ de $\text{HCl}(\text{aq})$? Calcule a pressão osmótica de cada solução para justificar sua resposta.

11.131 Estime a entalpia de desprotonação do ácido fórmico, em 25°C, sabendo que K_a é $1,765 \times 10^{-4}$, em 20°C, e $1,768 \times 10^{-4}$, em 30°C.

11.132 (a) O valor de K_w , em 40°C, é $3,8 \times 10^{-14}$. Qual é o pH da água pura, em 40°C? (b) Use os dados da parte (a) e do Exercício 11.25, bem como os valores da autoprotólise da água, em 25°C, para determinar graficamente a entalpia e a entropia da autoprotólise da água. (c) Sugira uma explicação para o sinal de ΔS° . (d) Escreva uma equação que descreva o pH da água pura em função da temperatura.

11.133 As duas constantes de acidez do ácido oxálico, HOOC-COOH , diferem por um fator de cerca de 1.000: $\text{p}K_{a1} = 1,23$ e $\text{p}K_{a2} = 4,19$. As duas constantes do ácido adípico, $\text{HOOC-(CH}_2)_4\text{-COOH}$: $\text{p}K_{a1} = 4,43$ e $\text{p}K_{a2} = 5,41$, porém, estão próximas. Explique por que a diferença de constante de acidez é tão maior no caso do ácido oxálico.

11.134 Embora muitas reações químicas ocorram em água, é frequentemente necessário usar outros solventes. A amônia líquida (ponto de ebulição normal, -33°C) é muito usada. Muitas reações que ocorrem em água reagem de forma semelhante em amônia líquida. (a) Escreva a equação química da autoprotólise de NH_3 . (b) Quais são as fórmulas das espécies ácida e básica que resultam da autoprotólise da amônia líquida? (c) A constante de autoprotólise, K_{am} , da amônia líquida é 1×10^{-33} , em 35°C. Qual é o valor de $\text{p}K_{am}$ nesta temperatura? (d) Qual é a molaridade do íon NH_4^+ na amônia neutra? (e) Avalie pNH_4 e pNH_3 , que são análogos de pH e pOH, na amônia líquida, em 35°C. (f) Determine a relação entre pNH_4 , pNH_3 e $\text{p}K_{am}$.

11.135 Lembre-se, da Seção 10.13, de que as moléculas de hemoglobina (Hb) do sangue transportam moléculas de O_2 dos pulmões, onde a concentração de oxigênio é alta para tecidos em que ela é baixa. Nos tecidos, o equilíbrio $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + \text{HbO}_2^-(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{HHb}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{O}_2(\text{aq})$ libera oxigênio. Quando os músculos trabalham muito, eles produzem ácido láctico como subproduto. (a) Que efeito o ácido láctico tem sobre a concentração de HbO_2^- ? Quando a hemoglobina volta aos pulmões, onde a concentração de oxigênio é alta, como se altera a concentração de HbO_2^- ?

11.136 A estrutura abaixo mostra um íon de um metal d hidratado. Desenhe a estrutura da base conjugada deste complexo.



Ligações com a química

11.137 A água da chuva é ligeiramente ácida devido ao dióxido de carbono dissolvido. A chuva ácida resulta da reação de óxidos de enxofre e nitrogênio, ácidos, produzidos na combustão de carvão e petróleo, com a água (veja o Quadro 11.1).

(a) A pressão parcial de CO_2 no ar saturado com vapor de água, em 25°C e 1,00 atm é $3,04 \times 10^{-4}$ atm. A constante de Henry do CO_2 em água é $2,3 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{atm}^{-1}$. O $\text{p}K_{a1}$ do ácido carbônico é igual a 6,37. Suponha que todo o CO_2 dissolvido corresponde a H_2CO_3 , e verifique, usando cálculos, que o pH da água da chuva "normal" é cerca de 5,7.

(b) Cientistas que investigavam a chuva ácida mediram o pH de uma amostra de água de um lago e encontraram $\text{pH} = 4,8$. A concentração total de carbonatos dissolvidos na água do lago é $4,50 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$. Determine as concentrações molares das espécies de carbonato CO_3^{2-} , HCO_3^- e H_2CO_3 na água do lago.

(c) Suponha que 1,00 tonelada ($1 \text{ t} = 10^3 \text{ kg}$) de carvão que contém 2,5% em massa de enxofre foi queimada em uma fábrica que usa carvão como combustível. Que massa de SO_2 foi produzida?

(d) Qual é o pH da água da chuva quando essa quantidade de SO_2 se dissolve em um volume de água equivalente a 2,0 cm de chuva sobre $2,6 \text{ km}^2$? (O $\text{p}K_{a1}$ do ácido sulfuroso é 1,81. Suponha que a água está inicialmente pura em $\text{pH} 7$.)

(e) Se SO_2 se oxidasse a SO_3 antes de dissolver, qual seria o pH da mesma água?

(f) Um processo utilizado para retirar SO_2 das emissões de fábricas é passar os gases produzidos, juntamente com ar, por uma emulsão úmida de carbonato de cálcio, em que ocorre a seguinte reação: $\text{CaCO}_3(\text{s}) + \text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CaSO}_4(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$. Que massa de calcário (CaCO_3) é necessária para remover 50,0 kg de dióxido de enxofre dos gases produzidos, se o processo de remoção tiver 90% de eficiência?