

Química Geral

Prof. Sofia Nikolaou

AULA 31 – Ácidos e Bases

Profa. Sofia Nikolaou (bacharelado)

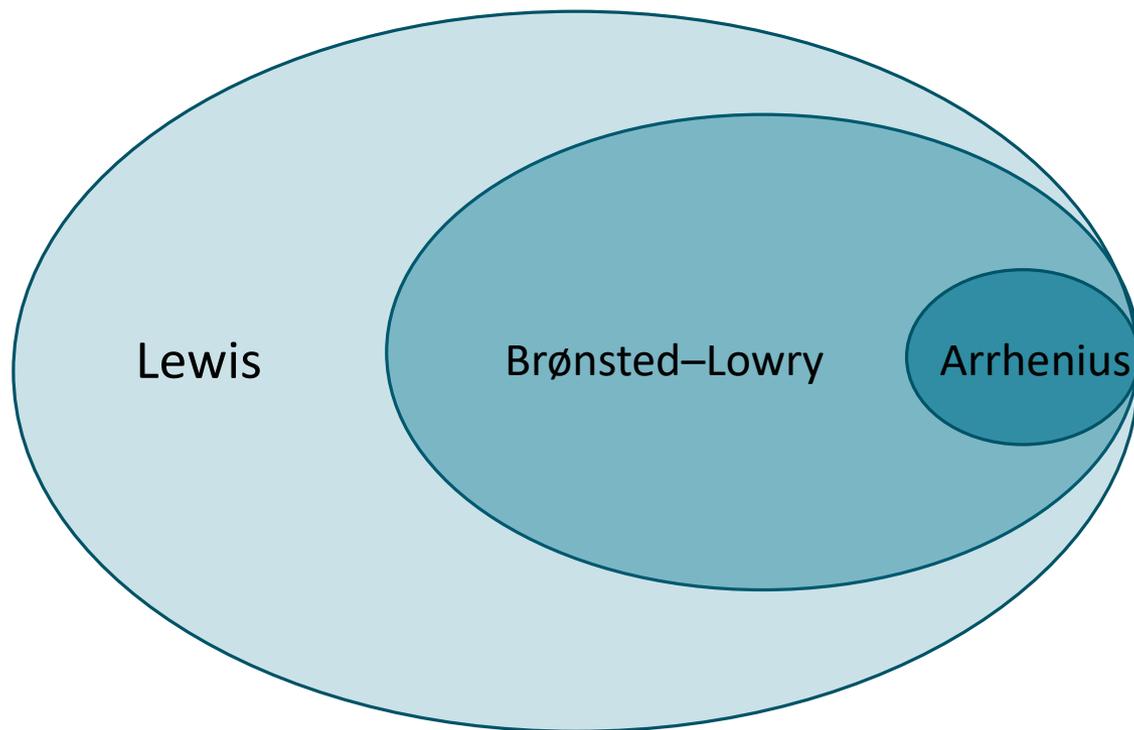
P. Atkins & L. Jones, Princípios da Química, 5ª edição, editora Bookman

Capítulo 11

Brown, Química: uma ciência central, 13ª edição

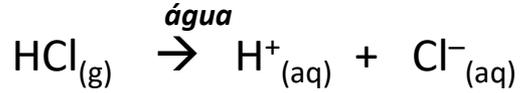
Capítulo 16

Definições de ácidos e bases

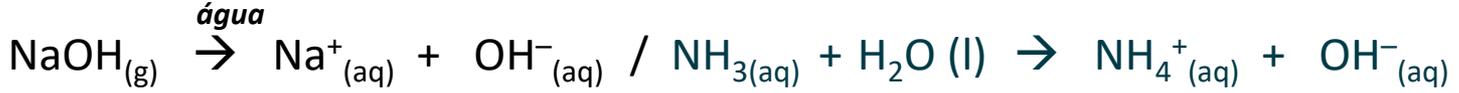


Definições de ácidos e bases de Arrhenius

- Ácido é uma substância que produz íons H^+ em **solução aquosa**



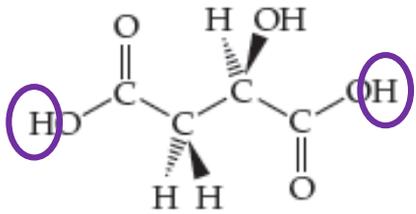
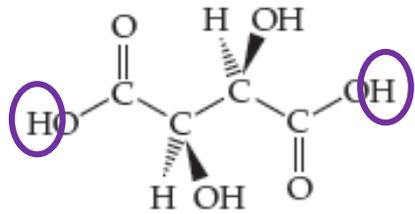
- Base é uma substância que produz íons OH^- em **solução aquosa**



Notem que:

- * nem todas as substâncias que contêm hidrogênio na sua composição são ácidos. Exemplo: CH_4
- * Ácidos inorgânicos são facilmente reconhecíveis (Ex. HCl , H_2SO_4 , HNO_3 , H_3PO_4 , etc)
- * Ácidos orgânicos podem ser mais difíceis. $HCOOH$; H_3CCOOH ácido tartárico; ácido málico, etc

Ác. Tartárico
 $C_4H_6O_6$



Ác. Málico
 $C_4H_6O_5$

Definições de ácidos e bases de Brønsted–Lowry

- a limitação da definição de Arrhenius é que só é válida para meio aquoso. Por que????

O real conceito por trás da definição do que é um ácido é a
REAÇÃO DE TRANSFERÊNCIA DE PRÓTONS ENTRE DUAS ESPÉCIES QUÍMICAS

- ÁCIDO é um DOADOR de próton
- BASE é um ACEITADOR de próton

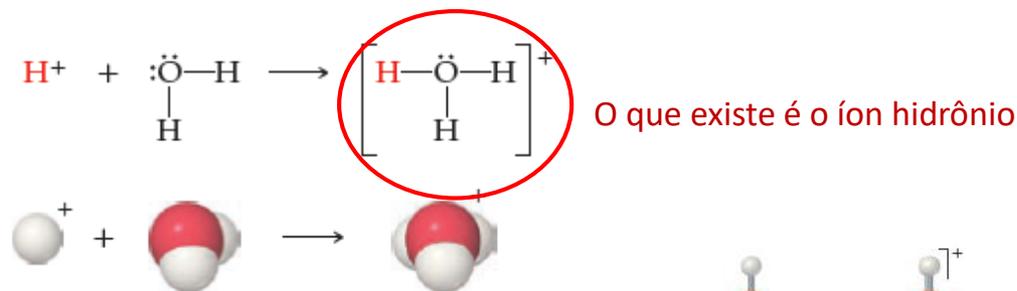
Definição de Brønsted–Lowry

- Ou seja: não existe a ideia de que um ácido simplesmente “libera” seu próton. O próton só é “liberado” se houver no meio uma espécie que o aceite (a base).
- Exemplo:
HCl em água é um ácido (transfere seu próton para outra espécie química, a base)
HCl em fase gasosa permanece intacto.

Definições de ácidos e bases de Brønsted–Lowry

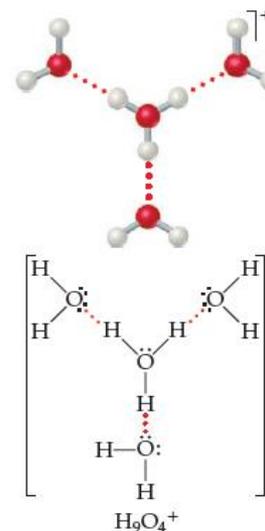
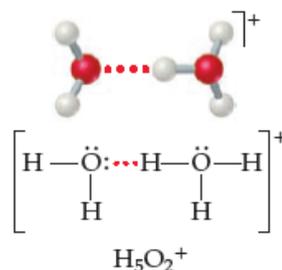
Em água, uma ácido desprotona por que a própria água funciona como uma base e, então, aceita o próton na reação de transferência

Um próton livre não existe em solução



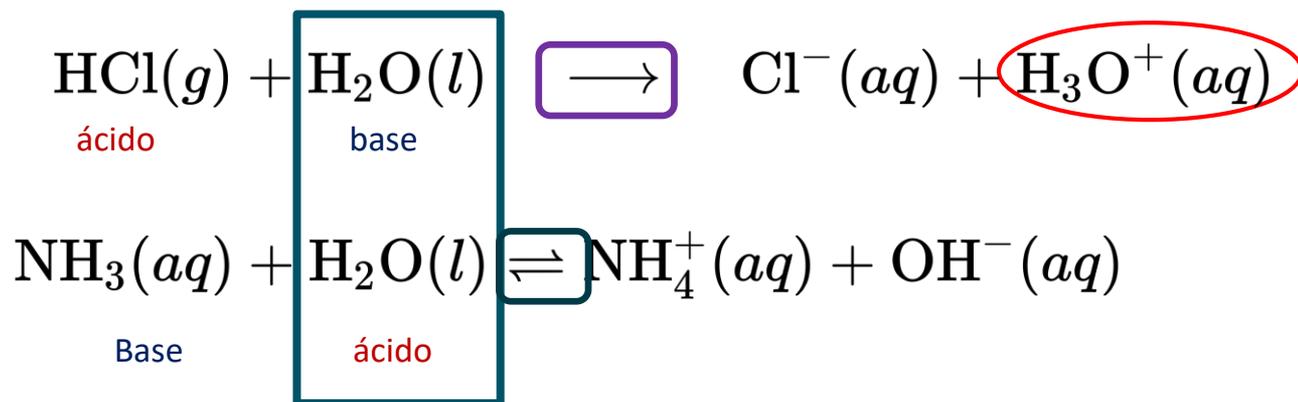
O que mais existe...?

Equilíbrios dinâmicos formando oligômeros de água



Definições de ácidos e bases de Brønsted–Lowry

Então é correto escrever:



- A propriedade de **acidez de uma molécula** está necessariamente vinculada à propriedade de **basicidade de uma outra molécula**
- Como são propriedades interdependentes, uma mesma molécula pode **ter sua característica modificada**, dependendo da **natureza da outra espécie envolvida** na reação de transferência de prótons

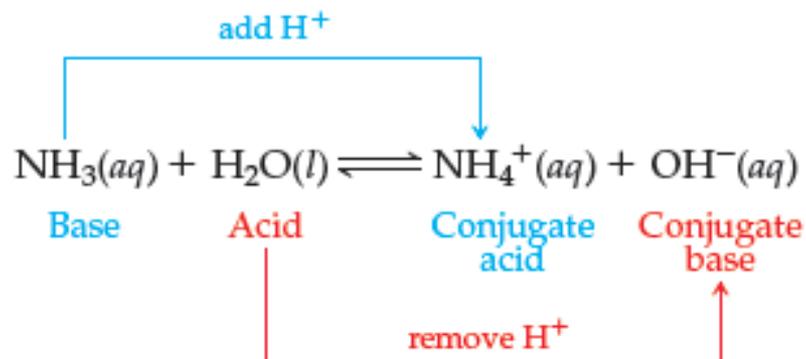
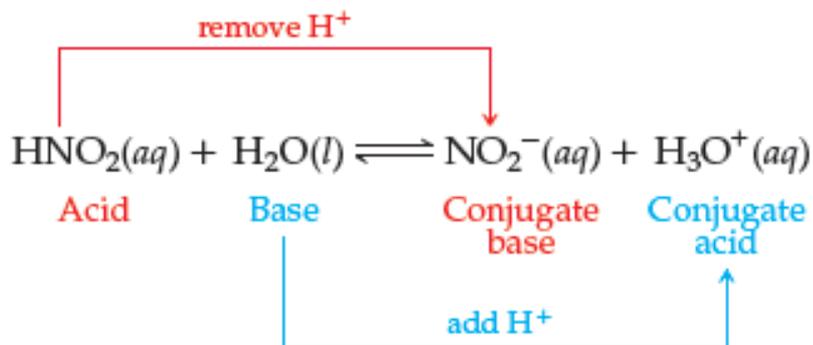
Em todos os casos, as reações de transferência de prótons são equilíbrios dinâmicos

No caso em que a reação está muito deslocada no sentido dos produtos, usualmente escrevemos uma seta direta.

Definições de ácidos e bases de Brønsted–Lowry

Dito em outras palavras, como a reação de transferência de prótons envolve duas espécies (doadora e aceptora), uma molécula só pode apresentar propriedade ácida na presença de uma base, e vice e versa.

Daqui surge a ideia dos “pares-conjugados”

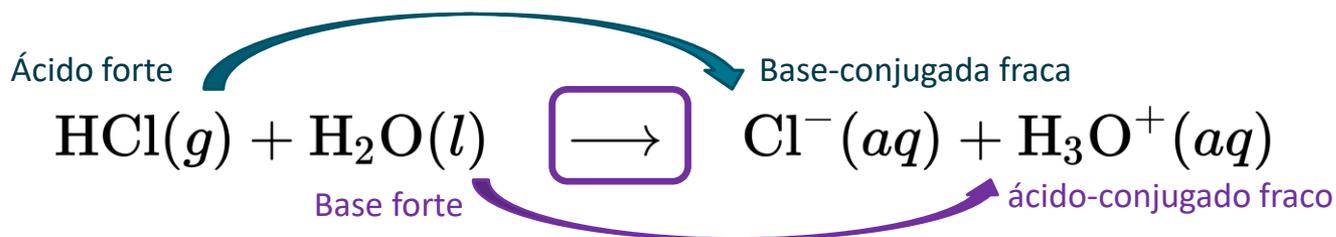


Moléculas que funcionam tanto como doadoras quanto como aceitadoras de prótons: chamadas de **anfipróticas**

Quando a água funciona como um ácido (doadora de próton): produto é íon hidroxila OH^-

Quando a água funciona como uma base (aceitadora de próton): produto é o íon hidrônio H_3O^+

Força de ácidos e bases de Brønsted–Lowry



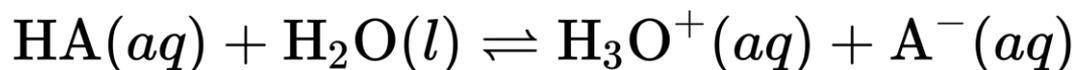
No caso em que a reação está muito deslocada no sentido dos produtos, usualmente escrevemos uma seta direta.

O equilíbrio estar **muito deslocado no sentido dos produtos** significa que o **ácido está extensivamente dissociado** (DISSOCIAÇÃO HETEROLÍTICA).

Isso significa que **sua base-conjugada NÃO tem afinidade** (ou tem afinidade muito baixa) **pelo próton!**
Ou seja: a base com quem o ácido reage é mais forte do que sua base conjugada!

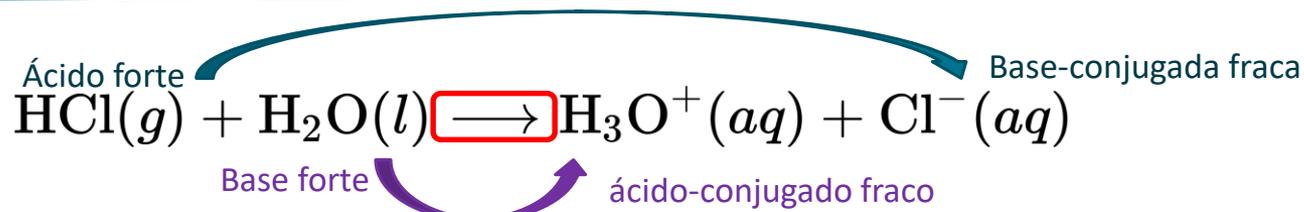
O contrário é verdadeiro: uma **base forte tem grande afinidade pelo próton**. Então ela não tem tendência de perdê-lo. Assim, **seu ácido conjugado será fraco!!!!**

Força de ácidos e bases de Brønsted–Lowry



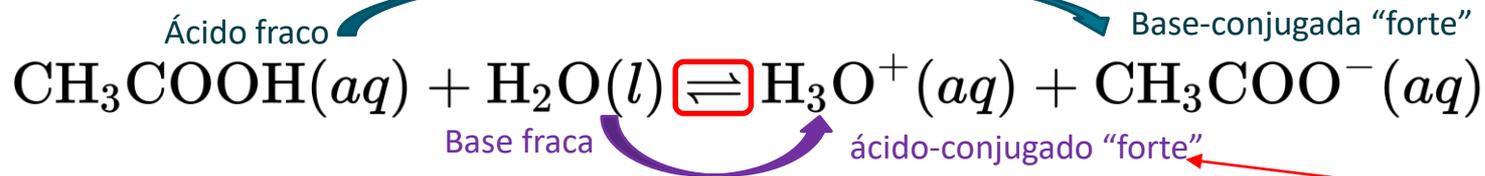
Equação geral para uma reação de transferência de prótons em meio aquoso

O **ácido mais FORTE**
transfere próton para
a **base mais FORTE**



Equação para uma reação de transferência de prótons em meio aquoso a partir de um **ácido forte**

Equilíbrio deslocado para a esquerda!



Equação para uma reação de transferência de prótons em meio aquoso a partir de um **ácido fraco**

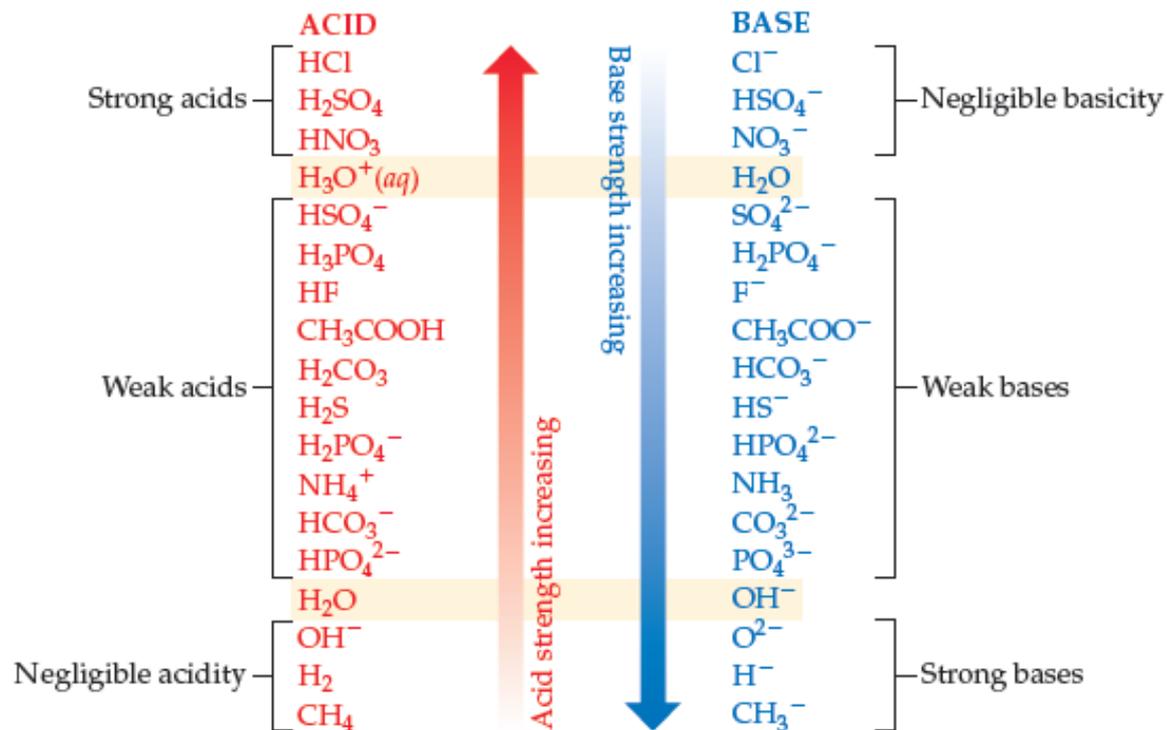
O **ácido mais FORTE**
transfere próton para
a **base mais FORTE**

O equilíbrio de
**dissociação de um
ácido fraco** mantêm
sempre uma
**concentração baixa e
constante** de íons
hidrônio e de sua
base conjugada

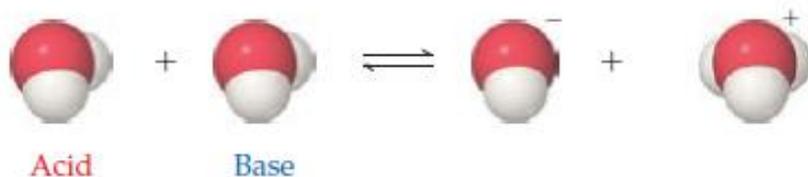
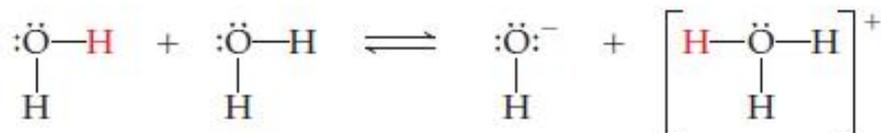
Força de ácidos e bases de Brønsted–Lowry

Em última análise:

- Força do ácido está relacionada com a extensão em que o ácido se dissocia, liberando seu próton (**reação de desprotonação**). Quanto maior a extensão dessa dissociação, mais forte o ácido. *Ácido forte: baixa afinidade pelo próton.*
- Força da base está relacionada com a extensão em que a base reage com um próton (**reação de protonação**). Quanto maior a extensão dessa reação, mais forte a base. *Base forte: grande afinidade pelo próton.*



Equilíbrio iônico da água: reação de auto-ionização ou auto-protólise



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

Produto iônico da água (constante de equilíbrio medida a 25°C)

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

O produto iônico da água



Escala de pH

Acidic solution



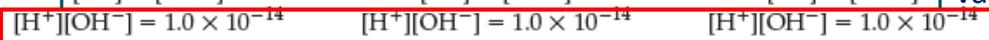
Neutral solution



Basic solution



varia



O produto se mantém constante

- A 25°C, a água pura é considerada neutra e $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 1 \times 10^{-7} \text{ M}$ (esses valores são experimentais!)
- A expressão do produto iônico da água conecta as concentrações de íons hidrônio e hidroxila. Como se trata de um equilíbrio, se:
 - 1) Adicionarmos um ácido forte à água pura, sua dissociação contribuirá para um aumento da $[\text{H}^+]$. Então, necessariamente a concentração $[\text{OH}^-]$ terá que baixar para manter o valor de K_w constante
 - 2) Se adicionarmos íons OH^- em solução aquosa, a adição contribuirá para um aumento da $[\text{OH}^-]$. Então, necessariamente a concentração $[\text{H}^+]$ terá que baixar para manter o valor de K_w constante

Escala de pH

Concentrações de H^+ em solução podem variar várias ordens de grandeza. Para evitarmos trabalhar com esses números, criou-se a escala de pH, no qual aplica-se o logaritmo aos valores de concentração de $[H^+]$

$$pH = -\log [H^+]$$

Aplicando números:

Ex. $[H^+] = 1 \times 10^{-6} \text{ M} \rightarrow$ do produto iônico: $[OH^-] = 1 \times 10^{-8} \text{ M} \rightarrow pH = 6; pOH = 8$

Em soluções ácidas $pH < 7$ a 25°C

E a escala de pOH, na qual aplica-se logaritmo aos valores de concentração de $[OH^-]$

$$pOH = -\log [OH^-]$$

Aplicando números:

Ex. $[OH^-] = 1 \times 10^{-6} \text{ M} \rightarrow$ do produto iônico: $[H^+] = 1 \times 10^{-8} \text{ M} \rightarrow pOH = 6; pH = 8$

Em soluções básicas $pH > 7$ a 25°C

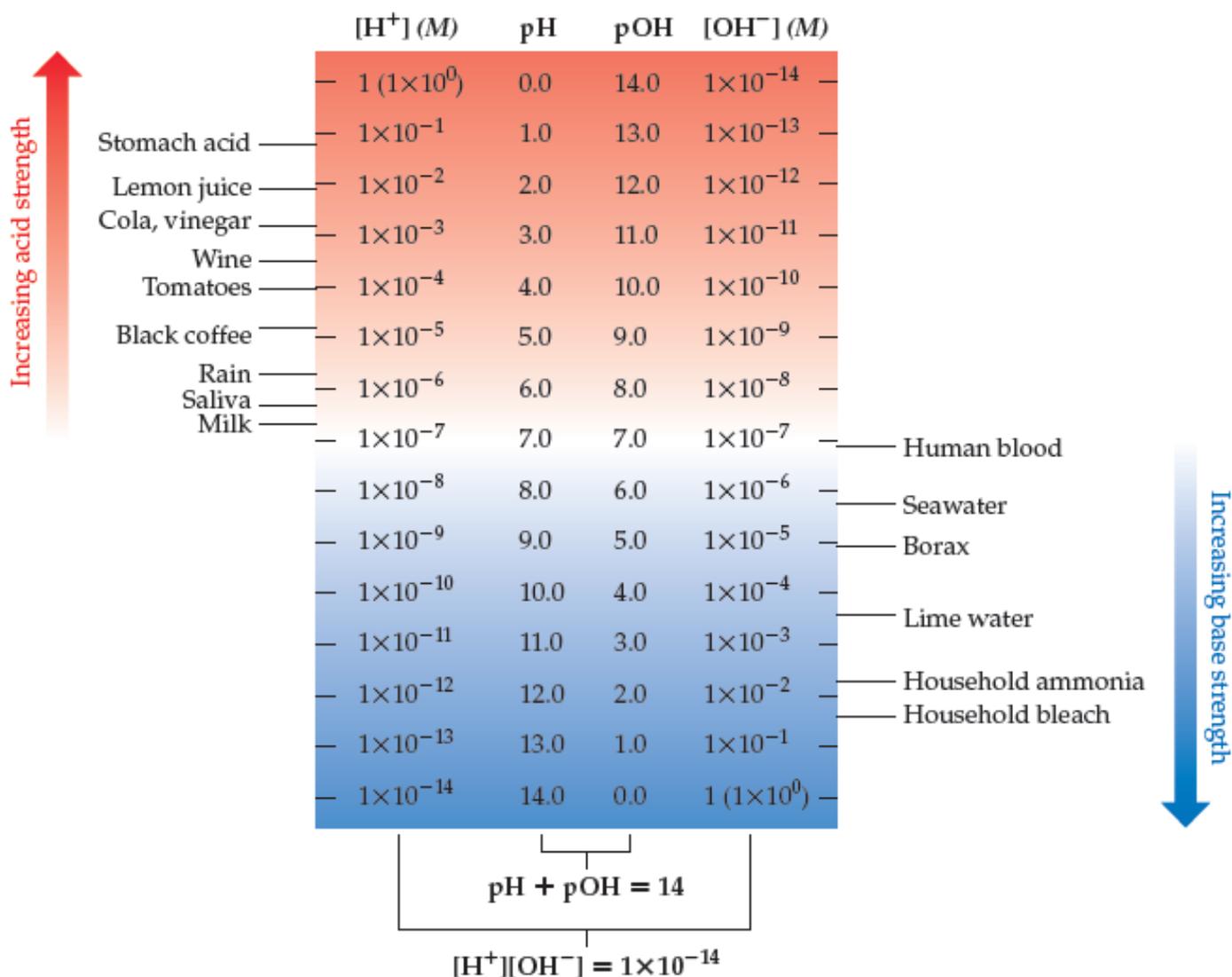
Essas escalas são recíprocas, pois as concentrações $[H^+]$ e $[OH^-]$ estão correlacionadas através da constante K_w

$$K_w = [H^+] [OH^-]$$

$$-\log [H^+] + (-\log [OH^-]) = -\log K_w$$

$$pH + pOH = 14,00 \quad (\text{a } 25^\circ\text{C})$$

Escala de pH

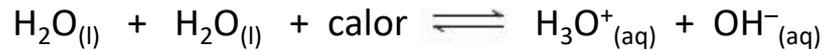


pH e temperatura

Tudo que foi dito, foi definido para $T = 25^\circ\text{C}$

A reação de auto-protólise da água é **endotérmica**.

O pH é dependente de T ?



↑ T Desloca o equilíbrio para direita → $[\text{H}^+] (= [\text{OH}^-]) > 10^{-7}$

Temperatura ($^\circ\text{C}$)	K_w
0	$0,11 \cdot 10^{-14}$
10	$0,29 \cdot 10^{-14}$
20	$0,69 \cdot 10^{-14}$
25	$1,01 \cdot 10^{-14}$
30	$1,48 \cdot 10^{-14}$
40	$3,02 \cdot 10^{-14}$
60	$9,33 \cdot 10^{-14}$
80	$23,40 \cdot 10^{-14}$

$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-], \text{ como no equilíbrio } [\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$$

$$K_w = [\text{H}^+]^2$$

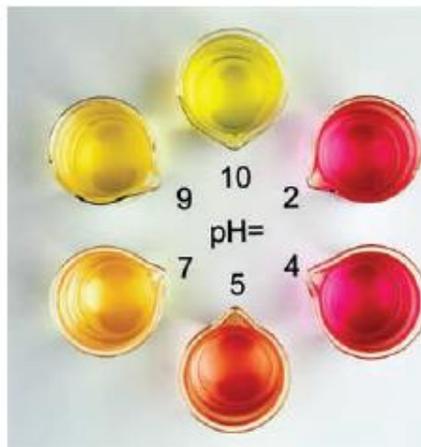
$$23,40 \times 10^{-14} = [\text{H}^+]^2$$

$$[\text{H}^+] = 4,83 \times 10^{-7}$$

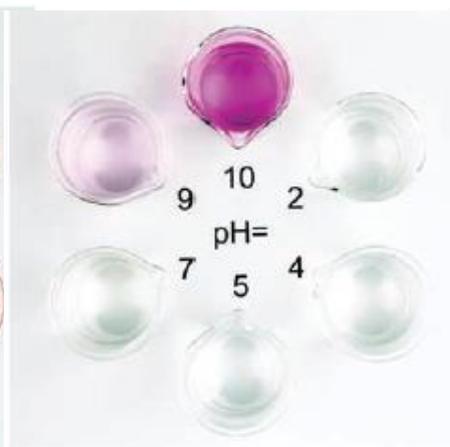
pH = 6,31 o aumento de T diminui os valores de pH e pOH (pois muda o valor de K_w !!!)

Medidas de pH

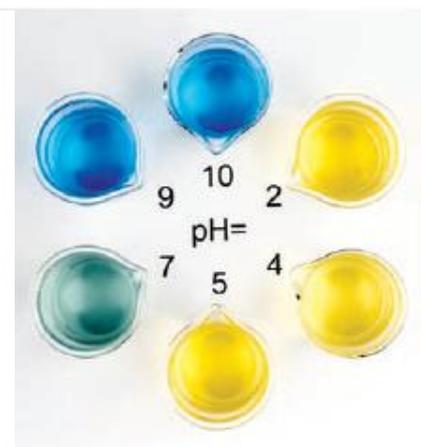
- Indicadores ácido-base
- pHmetros



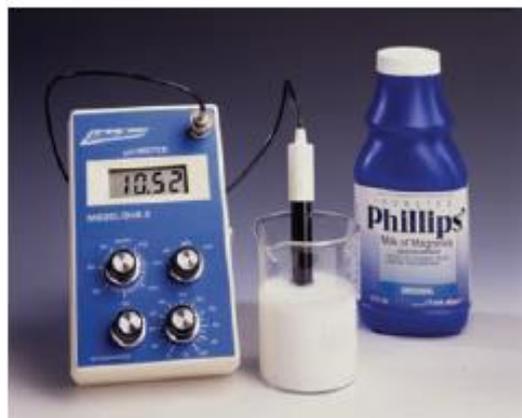
Methyl red



Phenolphthalein



Bromthymol blue



	pH range for color change									
	0	2	4	6	8	10	12	14		
Methyl violet	Yellow	[Color gradient]		Violet						
Thymol blue		Red	[Color gradient]		Yellow		Yellow	[Color gradient]	Blue	
Methyl orange			Red	[Color gradient]		Yellow				
Methyl red				Red	[Color gradient]		Yellow			
Bromthymol blue					Yellow	[Color gradient]		Blue		
Phenolphthalein						Colorless	[Color gradient]		Pink	
Alizarin yellow R							Yellow	[Color gradient]		Red

Ácidos e bases fracos: constante ácida K_a e constante básica K_b

Por que é importante definir essas constantes?

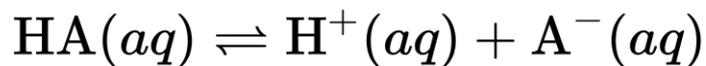
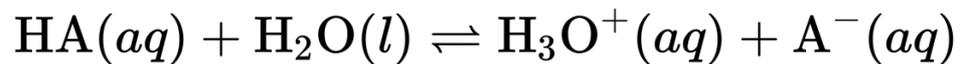
Já parou para pensar que soluções contendo a mesma concentração de diferentes ácidos não tem o mesmo pH?

Pense no equilíbrio de protonação da base (água no caso), de uma solução aquosa 0,1M de HCl, **ácido forte** (pH = 1)

Pense no equilíbrio de protonação da base (água no caso), de uma solução aquosa 0,1M de H₃CCOOH, **ácido fraco** (pH =????)

- No primeiro caso eu posso calcular o pH da solução diretamente a partir da concentração do ácido, pois assumimos que o equilíbrio está totalmente deslocado no sentido do produto, ou seja, o ácido encontra-se totalmente dissociado. Então **[H₃O⁺] = concentração inicial de HCl**
- No segundo caso, ***não tenho como saber o valor de pH sem conhecer a constante de equilíbrio de dissociação do ácido***, já que a concentração **[H₃O⁺] ≠ concentração inicial de H₃CCOOH**

Ácidos e bases fracos: constante ácida K_a e constante básica K_b



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

Quanto mais forte o ácido, mais para direita estará deslocado o equilíbrio, maior será o valor de K_a

$$\boxed{\text{p}K_a = -\log K_a}$$

Quanto maior o valor de K_a , menor o valor de $\text{p}K_a$
Mais forte o ácido \rightarrow
menor o valor de $\text{p}K_a$



$$\uparrow K_b = \frac{[\text{BH}^+][\text{OH}^-]}{[\text{B}]} \uparrow$$

Quanto mais forte a base, mais para a direita estará deslocado o equilíbrio, maior será o valor de K_b

$$\boxed{\text{p}K_b = -\log K_b}$$

Quanto maior o valor de K_b , menor o valor de $\text{p}K_b$
Mais forte a base \rightarrow
menor o valor de $\text{p}K_b$

Ácidos e bases fracos: constante ácida K_a e constante básica K_b

Table 16.2 Some Weak Acids in Water at 25 °C

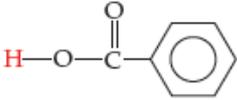
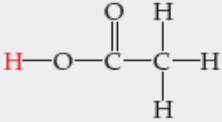
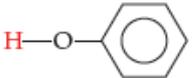
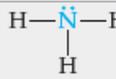
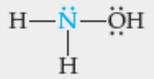
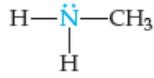
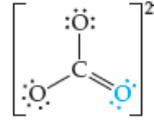
Acid	Structural Formula*	Conjugate Base	K_a
Chlorous (HClO ₂)	$\text{H}-\text{O}-\text{Cl}-\text{O}$	ClO_2^-	1.0×10^{-2}
Hydrofluoric (HF)	$\text{H}-\text{F}$	F^-	6.8×10^{-4}
Nitrous (HNO ₂)	$\text{H}-\text{O}-\text{N}=\text{O}$	NO_2^-	4.5×10^{-4}
Benzoic (C ₆ H ₅ COOH)		$\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$	6.3×10^{-5}
Acetic (CH ₃ COOH)		CH_3COO^-	1.8×10^{-5}
Hypochlorous (HOCl)	$\text{H}-\text{O}-\text{Cl}$	OCl^-	3.0×10^{-8}
Hydrocyanic (HCN)	$\text{H}-\text{C}\equiv\text{N}$	CN^-	4.9×10^{-10}
Phenol (HOC ₆ H ₅)		$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$	1.3×10^{-10}

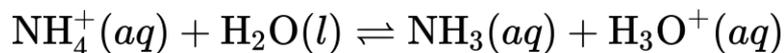
Table 16.4 Some Weak Bases in Water at 25 °C

Base	Structural Formula*	Conjugate Acid	K_b
Ammonia (NH ₃)		NH_4^+	1.8×10^{-5}
Pyridine (C ₅ H ₅ N)		$\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}^+$	1.7×10^{-9}
Hydroxylamine (HONH ₂)		HONH_3^+	1.1×10^{-8}
Methylamine (CH ₃ NH ₂)		CH_3NH_3^+	4.4×10^{-4}
Hydrosulfide ion (HS ⁻)		H_2S	1.8×10^{-7}
Carbonate ion (CO ₃ ²⁻)		HCO_3^-	1.8×10^{-4}
Hypochlorite ion (ClO ⁻)		HClO	3.3×10^{-7}

*The atom that accepts the proton is shown in blue.

Ácidos e bases fracos: relação entre K_a e K_b de um par ácido-base conjugada

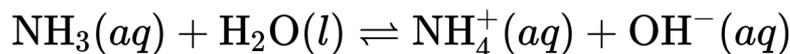
Para o equilíbrio do ácido NH_4^+



Simplificando a escrita



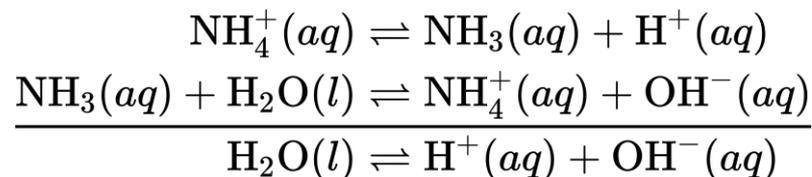
Para o equilíbrio da base NH_3



Escrevendo as constantes ácida e básica

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

Relação entre K_a e K_b para um par conjugado ácido-base, a 25°C



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

$$= [\text{H}^+][\text{OH}] = K_w$$

$$K_a \times K_b = K_w$$

$$\boxed{\text{p}K_a + \text{p}K_b = \text{p}K_w = 14,00}$$

Ácidos e bases fracos: relação entre K_a e K_b de um par ácido-base conjugada

Acid	K_a	Base	K_b
HNO ₃	(Strong acid)	NO ₃ ⁻	(Negligible basicity)
HF	6.8×10^{-4}	F ⁻	1.5×10^{-11}
CH ₃ COOH	1.8×10^{-5}	CH ₃ COO ⁻	5.6×10^{-10}
H ₂ CO ₃	4.3×10^{-7}	HCO ₃ ⁻	2.3×10^{-8}
NH ₄ ⁺	5.6×10^{-10}	NH ₃	1.8×10^{-5}
HCO ₃ ⁻	5.6×10^{-11}	CO ₃ ²⁻	1.8×10^{-4}
OH ⁻	(Negligible acidity)	O ²⁻	(Strong base)

Ácidos e bases polipróticos

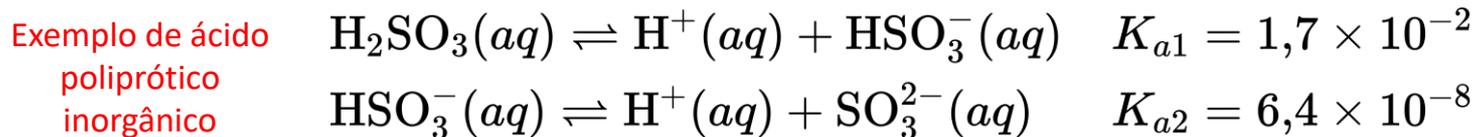
- Aprendemos que a definição de ácido e base está relacionada com um equilíbrio químico de transferência de prótons entre essas espécies
- Até aqui vimos exemplos em que somente um próton é transferido...
- **ÁCIDO POLIPRÓTICO:** espécies químicas que podem *doar mais de um próton*. Exemplos: H_2SO_4 ; H_2CO_3 ; H_3PO_4
- **BASE POLIPRÓTICA:** espécies químicas que podem *aceitar mais de um próton*. Exemplos: SO_4^{2-} ; CO_3^{2-} ; PO_4^{3-}



Espécies polipróticas
doam/recebem vários prótons em
uma única etapa de reação?

NÃO, O PROCESSO OCORRE EM
EQUILÍBRIOS BIMOLECULARES SUCESSIVOS

Ácidos e bases polipróticos



Exemplo de ácido poliprótico orgânico

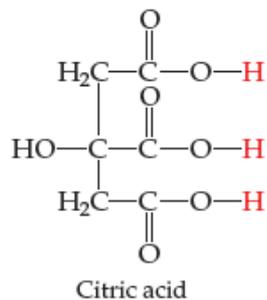


Table 16.3 Acid-Dissociation Constants of Some Common Polyprotic Acids

Name	Formula	K_{a1}	K_{a2}	K_{a3}
Ascorbic	$\text{H}_2\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6$	8.0×10^{-5}	1.6×10^{-12}	
Carbonic	H_2CO_3	4.3×10^{-7}	5.6×10^{-11}	
Citric	$\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$	7.4×10^{-4}	1.7×10^{-5}	4.0×10^{-7}
Oxalic	$\text{HOOC}-\text{COOH}$	5.9×10^{-2}	6.4×10^{-5}	
Phosphoric	H_3PO_4	7.5×10^{-3}	6.2×10^{-8}	4.2×10^{-13}
Sulfurous	H_2SO_3	1.7×10^{-2}	6.4×10^{-8}	
Sulfuric	H_2SO_4	Large	1.2×10^{-2}	
Tartaric	$\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_2(\text{COOH})_2$	1.0×10^{-3}	4.6×10^{-5}	

Todos os equilíbrios contribuirão para a $[\text{H}^+]$ em solução? Como calculo pH de solução de ác. poliprótico?

REPAREM: $K_{a1} \gg \gg K_{a2} \gg \gg K_{a3}$

Ácidos e bases polipróticos

REPAREM: $K_{a1} \gg \gg K_{a2} \gg \gg K_{a3}$

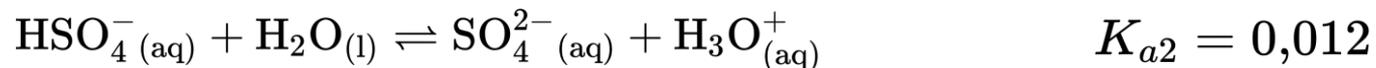
Table 16.3 Acid-Dissociation Constants of Some Common Polyprotic Acids

Name	Formula	K_{a1}	K_{a2}	K_{a3}
Ascorbic	$\text{H}_2\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6$	8.0×10^{-5}	1.6×10^{-12}	
Carbonic	H_2CO_3	4.3×10^{-7}	5.6×10^{-11}	
Citric	$\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$	7.4×10^{-4}	1.7×10^{-5}	4.0×10^{-7}
Oxalic	$\text{HOOC}-\text{COOH}$	5.9×10^{-2}	6.4×10^{-5}	
Phosphoric	H_3PO_4	7.5×10^{-3}	6.2×10^{-8}	4.2×10^{-13}
Sulfurous	H_2SO_3	1.7×10^{-2}	6.4×10^{-8}	
Sulfuric	H_2SO_4	Large	1.2×10^{-2}	
Tartaric	$\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_2(\text{COOH})_2$	1.0×10^{-3}	4.6×10^{-5}	

- A razão aceita para essa relação entre os valores de K_{a1} , K_{a2} e K_{a3} é eletrostática: é mais fácil dissociar um próton da molécula neutra original do que do ânion produzido na primeira dissociação!
- Se a diferença no valor numérico das constantes ácidas sucessivas for maior que 10^{-3} , admite-se que podemos calcular o pH da solução considerando apenas a concentração de prótons gerada na primeira dissociação.
- Se as constantes ácidas sucessivas tiverem valores parecidos, o cálculo de pH é mais complicado pois os vários equilíbrios tem que ser considerados

Ácidos e bases polipróticos

Exemplo do ácido sulfúrico:

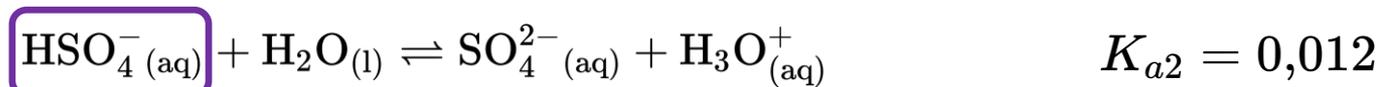


- Numa solução 0,010 M de ácido sulfúrico, a primeira dissociação produzirá $[\text{H}^+] = 0,010 \text{ M}$, sugerindo um **pH = 2**
- A segunda dissociação produzirá $[\text{H}^+] = 4,3 \times 10^{-3} \text{ M}$ (calculada a partir do valor de K_{a2})
- Portanto, a concentração total de $[\text{H}^+] = 0,0143 \text{ M}$, originado um **pH = 1,9**

Normalmente, 0,1 é o valor do erro observado nos pHmetros regulares!!!!

Ácidos e bases polipróticos

Exemplo do ácido sulfúrico:



- No primeiro equilíbrio de desprotonação de um ácido poliprótico, é produzida uma base conjugada
- No segundo equilíbrio de desprotonação de um ácido poliprótico, a base conjugada funcionará como o ácido que sofrerá o novo equilíbrio de desprotonação!

Portanto:

- Os equilíbrios de desprotonação sucessivos observados para ácidos polipróticos sempre produzem espécies anfipróticas!
- Essa característica será importante para a análise do pH, pois em todos os casos será necessário comparar a força relativa dos ácidos/bases produzidos pelos equilíbrios de desprotonação com a força dos ácido/base (H_3O^+ e OH^-) produzidos no equilíbrio iônico da própria água