

Química Geral

Prof. Sofia Nikolaou

AULA 32 – Ácidos e Bases

Profa. Sofia Nikolaou (bacharelado)

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

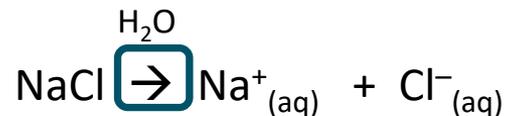
Capítulo 11

Brown, Química: uma ciência central, 13^o edição

Capítulo 16

Reação de hidrólise e pH de soluções eletrolíticas

- Soluções eletrolíticas: soluções de sais como NaCl; NaCH₃COO, NH₄Cl, etc
- A maior parte dos eletrólitos (sais) são FORTES, o que significa que encontram-se totalmente dissociados em solução



- Até aqui sabemos que, em solução aquosa, íons como Na⁺ e Cl⁻ são solvatados mas ***não reagem com a água.***
- São chamados de **íons espectadores** ou **íons neutros.**

Esse seria o caso do NaCH₃COO e NH₄Cl?

- Sabemos que o íon acetato reage com água, pois tem propriedade de base, ainda que fraca
- Sabemos que íon amônio reage com água, pois tem propriedade de ácido, ainda que fraco

REAÇÃO DE HIDRÓLISE

OS ÍONS SÃO RESPONSÁVEIS
PELO COMPORTAMENTO ÁCIDO-
BASE DE SOLUÇÕES DE SAIS

Reação de hidrólise e pH de soluções eletrolíticas

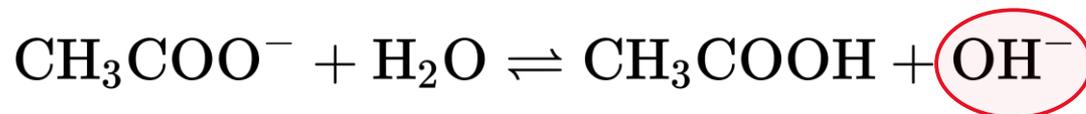
Regra geral:

- **Todo ânion é uma base em potencial.**

1) se for a base conjugada de um ácido forte, será um ânion espectador e não sofrerá reação de hidrólise.

Exemplos: Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- , ClO_4^-

2) Se for a base conjugada de um ácido fraco, será um **ânion básico** e sofrerá **reação de hidrólise**. Exemplos: F^- , O^{2-} , OH^- , S^{2-} , HS^- , CN^- , CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , NO_2^- , CH_3COO^- , outros carboxilatos



Reação de hidrólise e pH de soluções eletrolíticas

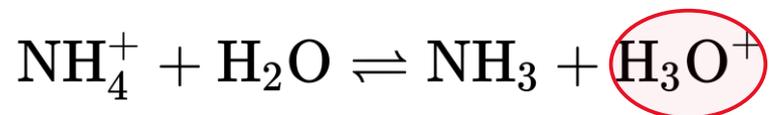
Regra geral:

- **Todo cátion é um ácido em potencial.**

1) se for o ácido conjugado de uma base forte, será um cátion espectador e não sofrerá reação de hidrólise.

Exemplos: Na^+ , Li^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ag^+ **CÁTIONS GRANDES COM CARGA PEQUENA**

2) Se for o ácido conjugado de uma base fraca, será um **cátion ácido** e sofrerá **reação de hidrólise**. Exemplos: NH_4^+ e outras aminas protonadas, **cátions de metais de transição com nox alto**



Reação de hidrólise e pH de soluções eletrolíticas

- cátions de metais de transição com nox alto

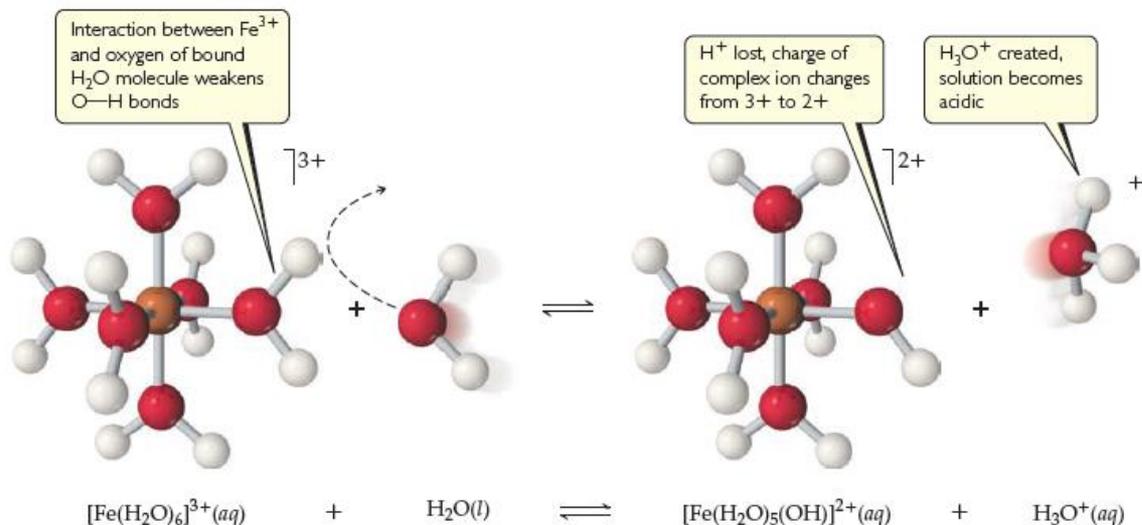
Exemplos: Fe^{2+} $K_a = 8 \times 10^{-11}$

Fe^{3+} $K_a = 3,5 \times 10^{-3}$

Como um metal pode ser um doador de prótons?

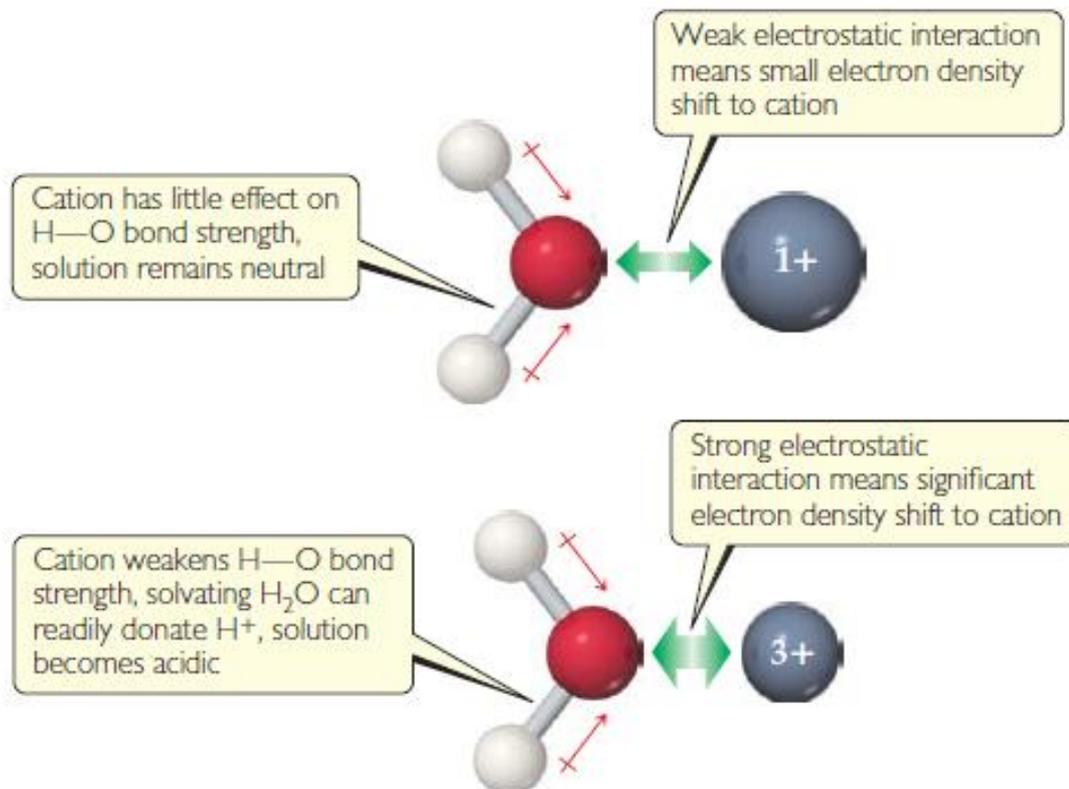
Cátions metálicos com alta relação carga-raio polarizam muito as moléculas de água coordenadas, de modo que elas se tornam ácidas e transferem prótons para moléculas de água do solvente.

Lembrando da aula de TCC (teoria do campo cristalino), em água, íons de metais de transição com camada de valência **d**, não sofrem uma mera solvatação em água, mas sim formam complexos: $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{n+}$ em que $n = +2$ ou $+3$



Reação de hidrólise e pH de soluções eletrolíticas

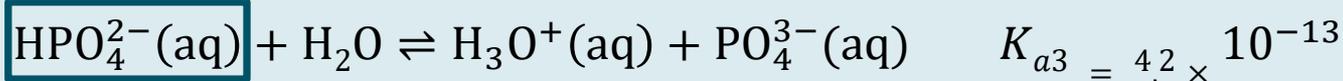
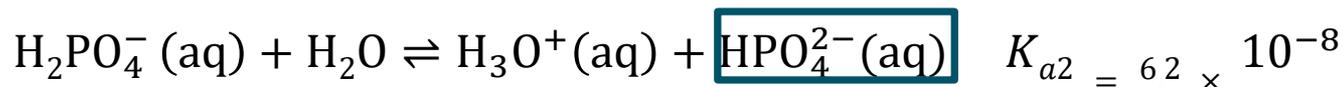
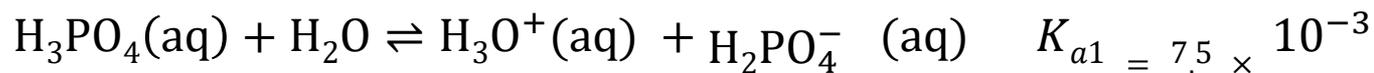
- cátions de metais de transição com nox alto



Reação de hidrólise e pH de soluções eletrolíticas

E o pH de soluções de íons anfipróticos? (Ex. : ânions gerados na dissociação de ácidos polipróticos, que são bases na primeira etapa de dissociação e ácidos na etapa posterior de dissociação).

Qual o pH de uma solução de NaHPO_4 ?



$$K_a \times K_b = K_w \rightarrow K_b = 10^{-14} / 6,2 \times 10^{-8}; K_b = 1,6 \times 10^{-7}$$

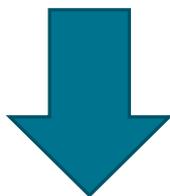
Então para HPO_4^{2-} , $K_b > K_a$; esse equilíbrio prevalece e a solução será básica

No caso de ânions anfipróticos, a comparação entre as constantes ácida e básica define qual será a reação de hidrólise que ocorrerá!!!

Aspectos estruturais que definem a força de um ácido

- a reação de desprotonação de um ácido implica em um ciclo termodinâmico de muitas etapas. A rigor, apenas a partir do ciclo e de valores de entalpia, entropia e energia livre é que poderíamos de fato avaliar a força de um ácido.
- Nem sempre dispomos dessas informações. Então.....

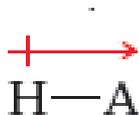
Fator 1 – polaridade da ligação



Generalização útil e que funciona em um número muito grande de casos

Quanto mais polar for a ligação H-A, mais forte será o ácido

Por que?????



Quanto mais polarizada é essa ligação, maior a densidade de carga positiva do átomo de hidrogênio. Isso aumenta seu caráter de próton e a atração do mesmo pelas bases.

Aspectos estruturais que definem a força de um ácido

Fator 2 – força da ligação

Exemplo: **HF**, dos ácidos halídricos, a **ligação mais polar** é a observada no ácido HF (pois a diferença de eletronegatividade entre F e H é a maior da série)

HF é ácido forte? Não, **é o mais fraco da série!!!!** Como explicar?

A **força da ligação** decresce no grupo, fazendo com que seja mais fácil quebrar a ligação do HI do que do HF. Esse fator **prevalece** e determina o comportamento de ácido fraco do HF

Fator 3

Estabilidade da base conjugada

Aspectos estruturais que definem a força de um ácido

Ácidos Binários - HA

4A	5A	6A	7A
CH_4 Neither acid nor base	NH_3 Weak base $K_b = 1.8 \times 10^{-5}$	H_2O	HF Weak acid $K_a = 6.8 \times 10^{-4}$
SiH_4 Neither acid nor base	PH_3 Very weak base $K_b = 4 \times 10^{-28}$	H_2S Weak acid $K_a = 9.5 \times 10^{-8}$	HCl Strong acid
		H_2Se Weak acid $K_a = 1.3 \times 10^{-4}$	HBr Strong acid

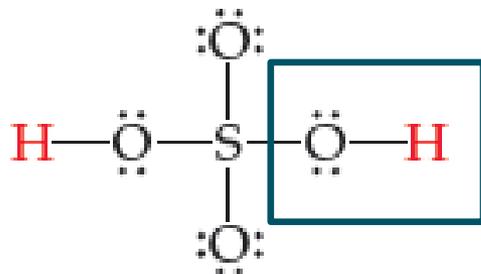
No mesmo período,
prevalece o **fator 1**,
polaridade da ligação H-A

No mesmo
grupo,
prevalece o
**fator 2, força
de ligação**

Aspectos estruturais que definem a força de um ácido

Oxiácidos × bases

Estrutura do H_2SO_4

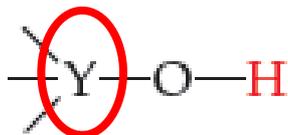


Como saber quando um composto que contem o grupo OH em sua estrutura será uma base (perderá OH^-) ou será um ácido (perderá H^+)?

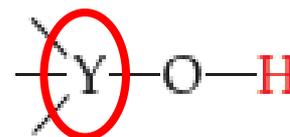
EM TODOS OXIÁCIDOS, OS HIDROGÊNIOS IONIZÁVEIS SÃO LIGADOS À ÁTOMOS DE OXIGÊNIO

Aspectos estruturais que definem a força de um ácido

Oxiácidos × bases



- Y é íon alcalino ou alcalino terroso: eletronegatividade muuuuuito baixa
- Oxigênio, sendo elemento eletronegativo, atrai para si o par de elétrons envolvido na ligação, transformando-a em **uma ligação iônica pura!!!**
- Em um composto como esse, a dissolução em água fornece cátions Y^+ e ânions OH^-

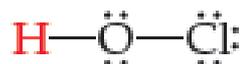


- Y é um elemento representativo, a **ligação com o grupo OH é covalente**
- Quanto maior a eletronegatividade de Y, mais polar será a ligação O-H (por deslocamento de nuvem eletrônica)
- Então, o próton será ácido, e a molécula será um ácido forte

Quanto mais eletronegativo for o elemento central, mais forte deve ser o ácido

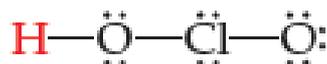
Aspectos estruturais que definem a força de um ácido

Hypochlorous



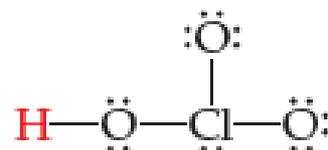
$$K_a = 3.0 \times 10^{-8}$$

Chlorous



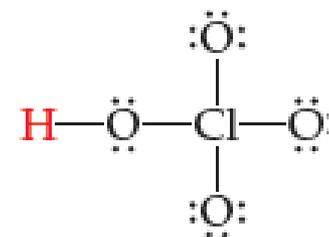
$$K_a = 1.1 \times 10^{-2}$$

Chloric



Strong acid

Perchloric



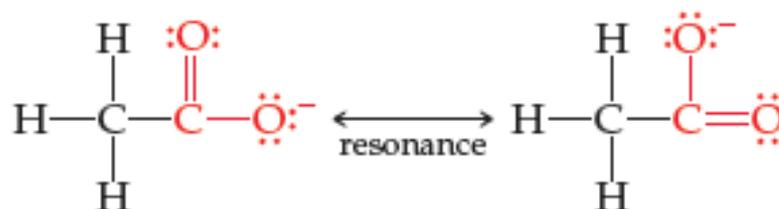
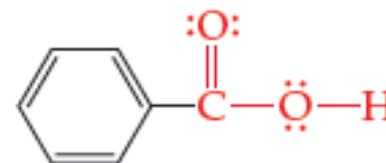
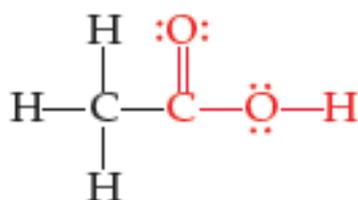
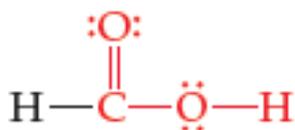
Strong acid


Increasing acid strength

- QUANTO MAIOR O NÚMERO DE ÁTOMOS ELETRONEGATIVOS LIGADOS AO ÁTOMO CENTRAL DE UM OXIÁCIDO, MAIS FORTE SERÁ O ÁCIDO
- QUANTO MAIOR O NÚMERO DE OXIDAÇÃO DO ÁTOMO CENTRAL, MAIS FORTE SERÁ O ÁCIDO

Aspectos estruturais que definem a força de um ácido

Os ácidos carboxílicos: vale o mesmo raciocínio, quanto mais polar for a ligação OH, mais forte será o ácido. A polaridade dessa ligação depende do substituinte R ligado ao grupo carboxílico.



Ácidos e bases de Lewis

O conceito de ácido-base de Lewis é o mais abrangente de todos. Porém, é bastante simples:

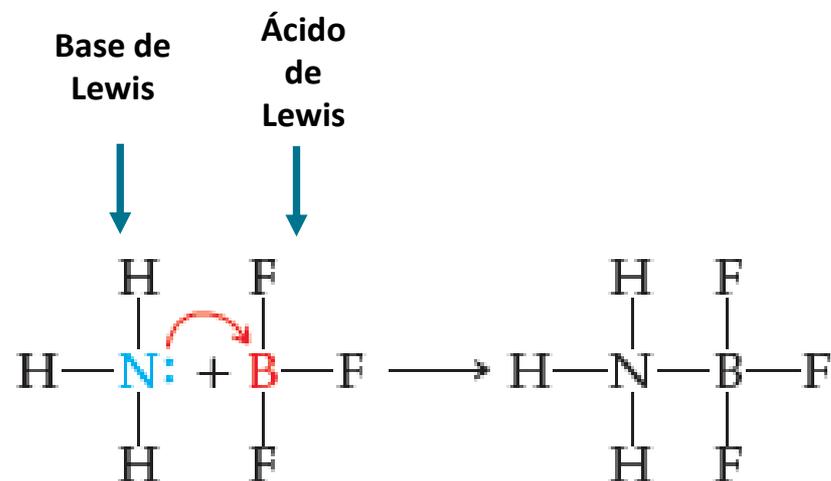
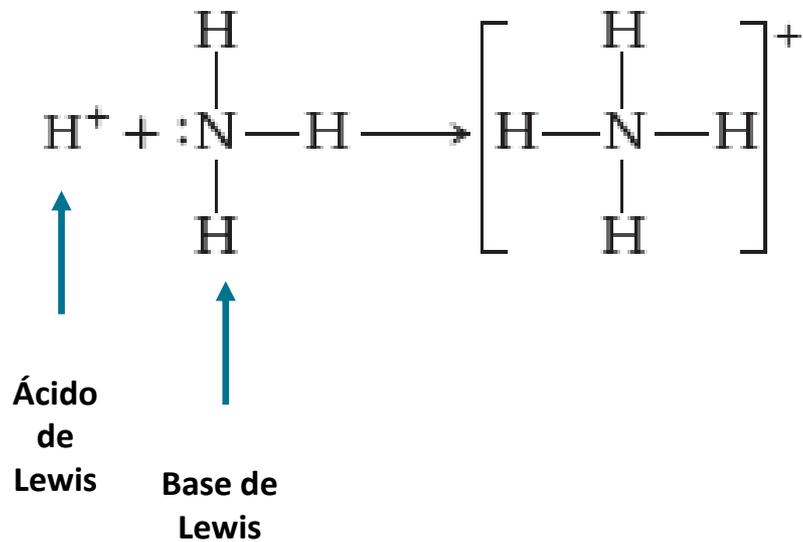
ÁCIDO DE LEWIS: espécie que **aceita um par de elétrons**

BASE DE LEWIS: espécie que **doa par de elétrons**

Dito em outras palavras: o ácido é uma espécie deficiente em elétrons
a base é uma espécie rica em elétrons

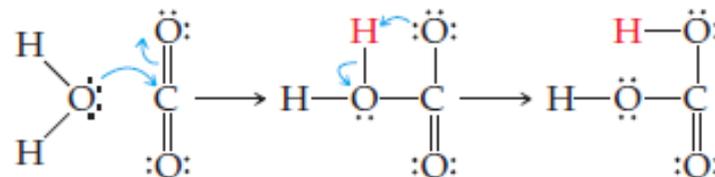
O conceito é abrangente pois se aplica a **TUDO** tipo de molécula e **TUDO** tipo de solvente (não tem compromisso com água, H^+ ou OH^-)

Ácidos e bases de Lewis



Ácidos e bases de Lewis

Exemplos menos óbvios de ácidos de Lewis



Arrhenius: HCl é o ácido

NaOH é a base

Brønsted–Lowry: HCl é o ácido

OH⁻ é a base

Lewis: H⁺ é o ácido

OH⁻ é a base

Treinando o conceito de Ácidos e bases de Lewis – ÓXIDOS

Existe uma grande variedade de óxidos na química.

Exemplo: CaO e SO₂

Qual a diferença entre eles? **a diferença fundamental é o tipo de ligação química!!!!**

ÓXIDOS DOS **METAIS DO GRUPO 1 E 2 FORMAM LIGAÇÕES IÔNICAS**

ÓXIDOS DOS **ELEMENTOS REPRESENTATIVOS FORMAM LIGAÇÕES COVALENTES**

**DISSOCIAM EM SOLUÇÃO PARA
FORMAR O ÂNION O^{2-}**

**BASE DE LEWIS, REAGIRÁ COM
PRÓTON**

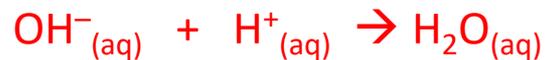
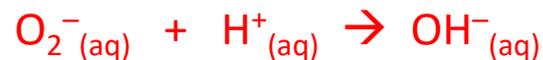
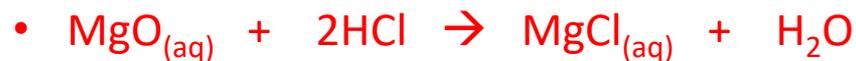
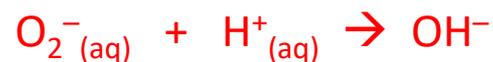
NÃO DISSOCIAM EM SOLUÇÃO

**SÃO ÁCIDOS DE LEWIS,
REAGEM COM BASES**

Treinando o conceito de Ácidos e bases de Lewis – ÓXIDOS

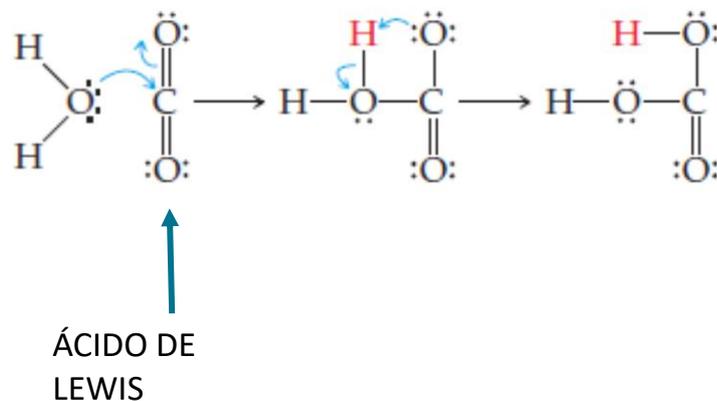
ÓXIDO BÁSICO: REAGE COM ÁGUA PARA FORMA BASE

REAGE COM ÁCIDO PARA FORMAR SAL E ÁGUA



Treinando o conceito de Ácidos e bases de Lewis – ÓXIDOS

ÓXIDO ÁCIDO: REAGE COM ÁGUA PARA FORMAR ÁCIDO
REAGE COM BASE PARA FORMAR SAL E ÁGUA



Treinando o conceito de Ácidos e bases de Lewis – ÓXIDOS

Óxidos anfóteros: tem caráter ácido e básico ao mesmo tempo. Ou seja: **reage tanto com ácido quanto com base!**

EXEMPLO: Al_2O_3

