

Química
Inorgânica
Licenciatura
Ciências
Exatas

ACIDEZ E BASICIDADE

Arrhenius

Química Inorgânica I
Prof. Dr. Ubirajara Pereira Rodrigues Filho

Evolução Histórica

Desde a Antiguidade que são conhecidas as substâncias ácidas e básicas.

As primeiras referências dizem respeito ao vinagre e à base hidróxido de sódio ou soda cáustica (álcali) obtida no século VII pelos Árabes.

O conceito de ácido e de base foi evoluindo ao longo do tempo, de acordo com os conhecimentos da época e também com a necessidade crescente de explicar fenômenos associados à acidez e à basicidade.

Algumas das personagens, que ao longo dos tempos mais se destacaram no estudo e avanço do conhecimento nesta área, bem como as suas idéias encontram-se referidas nos parágrafos seguintes:

Robert Boyle (Séc XVII), verificou que certas substâncias (corantes vegetais) mudavam de cor na presença de substâncias ácidas. Essas substâncias, cuja cor depende da presença de ácidos ou bases, designam-se por indicadores e permitem uma caracterização operacional de ácido e base.



<http://www.e-escola.pt/site/topico.asp?topico=382&ordem=1&canal=3>

<http://histoirechimie.free.fr/chap05.htm>

Evolução Histórica

Antoine Laurent Lavoisier (Séc XVIII), no seu esforço de caracterização e sistematização das substâncias supunha que todos os ácidos continham oxigênio.

Humphrey Davy (Séc XIX) descobriu uma substância, ácido clorídrico, que sendo ácido não continha oxigênio.

Svante August Arrhenius (Séc XIX) (**teoria iônica**), admitiu a existência de íons em soluções aquosas. Anteriormente a existência de íons em solução só era admitida durante uma eletrólise, e devido à passagem de corrente elétrica através da solução. Definiu, assim, **os ácidos como sendo substâncias que, em solução aquosa, se dissociavam produzindo íons H^+ enquanto as bases se dissociavam produzindo íons OH^- .**

Brønsted & Lowry (Séc XIX) (teoria protônica), consideraram a reação ácido-base como um processo de transferência de um próton de uma espécie química (ácido) para outra (base).

Gilbert Lewis (Séc XX) (teoria eletrônica), estendeu a definição de ácido a espécies químicas aceitadoras de pares de elétrons e definiu bases como espécies químicas doadoras de pares eletrônicos.



Lavoisier e sua esposa



Sir Humphrey David



Svante August Arrhenius
Prêmio Nobel de Química em 1903
thesis (1884)
*Recherches sur la conductibilité
galvanique des électrolytes*

Evolução Histórica

- A escala de pH

A escala de pH foi inventada pelo químico Dinamarquês **Søren Peter Lauritz Sørensen** quando chefiava os laboratórios da **cervejaria Carlsberg** em Copenhague (1909), o chefe anterior foi **Kjedhal**. Neste laboratório ele realizou pesquisas sobre proteínas e enzimas, foi primeiro químico a cristalizar a albumina de ovo, e realizou estudos ligados a epilepsia e diabetes.

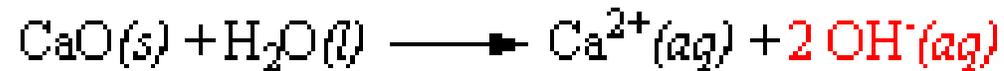


<http://www.crc.dk/history.shtml>

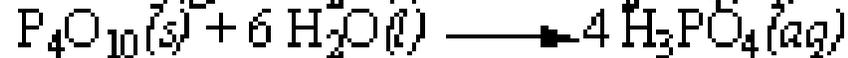
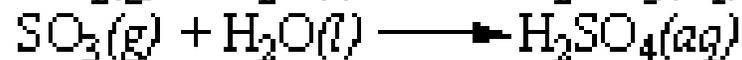
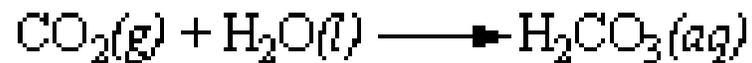
<http://www.chemheritage.org/classroom/chemach/electrochem/arrhenius.html>

Reconhecendo Ácidos e Bases de Arrhenius

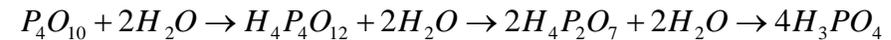
Bases de Arrhenius



Ácidos de Arrhenius



Reações Ácido-base



$$\Delta H = -177 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Reação de Pentóxido de Fósforo com a água, a reação é altamente exotérmica liberando vapor d'água, o resultado é a formação de ácido fosfórico, como mostrado na transparência anterior.

Curiosidade: o pentóxido de fosforo pode ser usado para converter amidas em nitrilas e ácido sulfúrico em SO_3 .

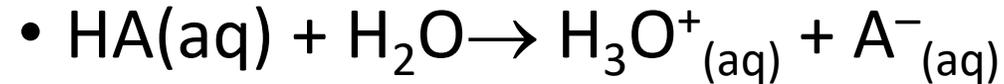
Acidez e basicidade

$$K_a = \frac{a_{\text{H}^+} a_{\text{A}^-}}{a_{\text{HA}}} \approx \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

$$pK_a = pH + \log \frac{a_{\text{HA}}}{a_{\text{A}^-}} \approx pH + \log \frac{[\text{HA}]}{[\text{A}^-]}$$

Ácidos fortes ionizam liberando muitos prótons e portanto possuem um baixo valor de pK_a .

Termodinâmica



- Para a maioria dos ácidos fracos, ΔS° é $\sim -88 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$
- (a queda na entropia do sistema se deve ao fato do próton, devido à sua carga e pequeno raio iônico induzir uma reorganização no seio *–bulk–* da solução, ou seja, a solvatação do próton induz um ordenamento no interior da solução)
 - $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ = -RT \ln K$
- ΔG° aumenta com aumento de T, este efeito é justificado pelo sinal negativo da variação de entropia, e a acidez diminui com aumento de T.

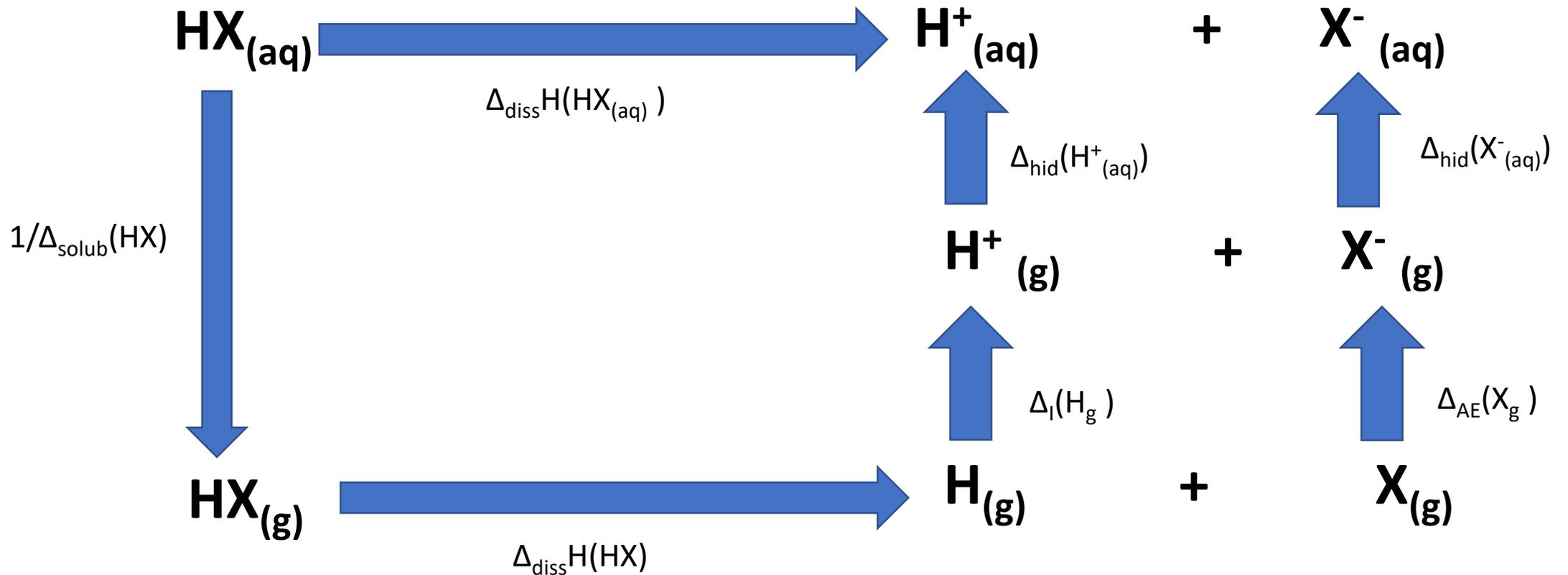
Ácidos Monopróticos Inorgânicos

- Hidrácidos
- Oxoácidos

Hidrácidos de Haletos ou Hidretos de Haletos

Prof. Ubirajara Pereira Rodrigues Filho

Ciclo de Termodinâmico de Hess Aplicado a Dissociação em Água dos Hidrácidos



$\Delta_{\text{solub}}(\text{HX})$ este valor é de difícil obtenção experimental, pois, a maioria dos hidrácidos tem grau de dissociação 100%. Para o único hidrácido que não se dissocia totalmente, o HF, dados espectroscópicos indicam a formação do par iônico $\text{F}^- \dots (\text{H}_3\text{O}^+)$

$$\Delta_{\text{diss}} H(\text{HX}_{(\text{aq})}) = \Delta_{\text{l}} H(\text{H}_{\text{g}}) + \Delta_{\text{hid}} H(\text{H}^+_{(\text{aq})}) + \Delta_{\text{AE}}(\text{X}_{\text{g}}) + \Delta_{\text{hid}}(\text{X}_{(\text{aq})}) + \Delta_{\text{diss}} H(\text{HX}_{(\text{aq})})$$

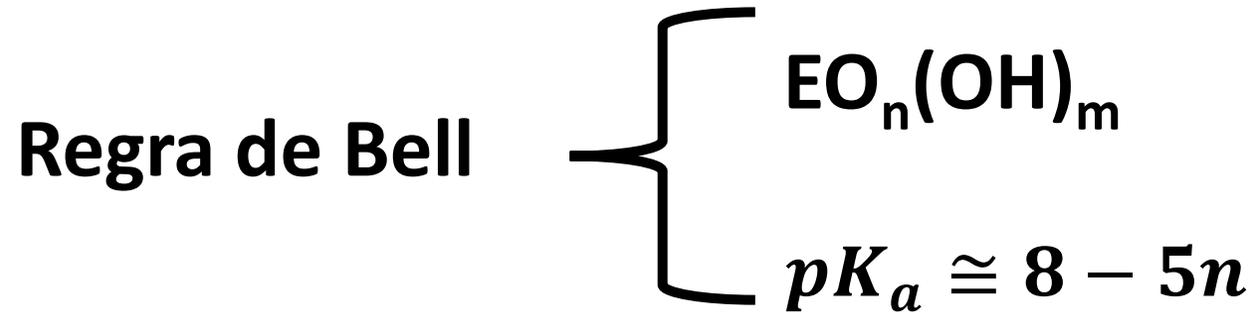
Raciocínio similar pode ser aplicado às entropias das diversas etapas do ciclo termodinâmico.

Na somatória em questão, os valores referentes ao H^+ são constantes, portanto, o que determina as diferenças na acidez dos hidrácidos são os parâmetros que dizem respeito aos haletos (X^{-1}).

A dark blue, irregular ink splatter or blotch is centered on a white background. The splatter has a textured, watercolor-like appearance with some lighter blue and grey tones at the edges. The text "Oxi(mono)ácidos" is written in white, sans-serif font across the center of the dark blue area.

Oxi(mono)ácidos

Oxi(mono)ácidos



Fórmula do Ácido	Notação $\text{EO}_n(\text{OH})_m$	Estado de Oxidação de E	$pK_a(1)$	pK_a calculado
HNO_2	$\text{N}(\text{O})(\text{OH})$	+3	3,37	3
HNO_3	$\text{N}(\text{O})_2(\text{OH})$	+5	-1,64	-2
HOCl	$\text{Cl}(\text{OH})$	+1	7,53	8



Poliácidos Inorgânicos

Fórmula do Ácido	$EO_n(OH)_m$	Estado de Oxidação	pK_a experimental	pK_a calculado
H_2SO_3	$S(O)(OH)_2$	+4	1,82	3
H_2SO_4	$S(O)_2(OH)_2$	+6	-3	-2
$HClO_2$	$Cl(O)(OH)$	+3	2	3
$HClO_3$	$Cl(O)_2(OH)$	+5	-1	-2
$HClO_4$	$Cl(O)_3(OH)$	+7	-8	-7

Portanto, o pK_a de um ácido é fortemente influenciado pelo estado de oxidação do átomo central na estrutura de Lewis dos oxo(ácidos).

Ácidos Polipróticos

Diagramas de Distribuição de Espécies

Portanto, deste diagramas é possível identificar quais serão as espécies presentes em solução e qual a concentração de cada uma delas.

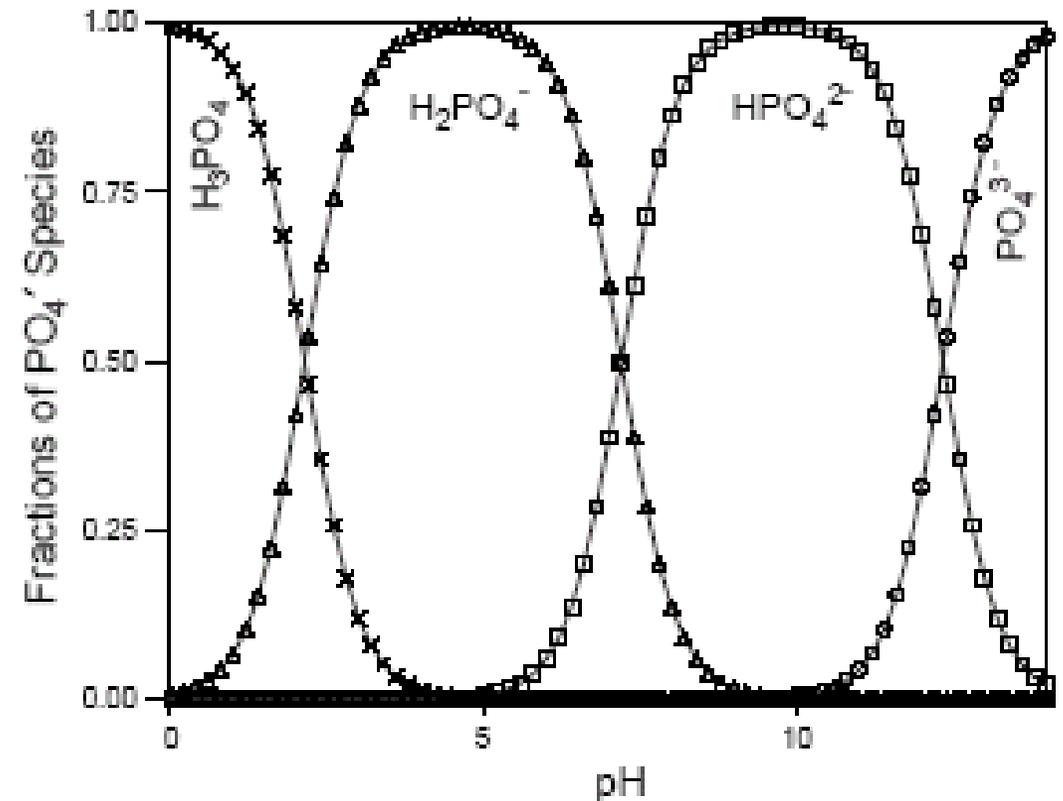
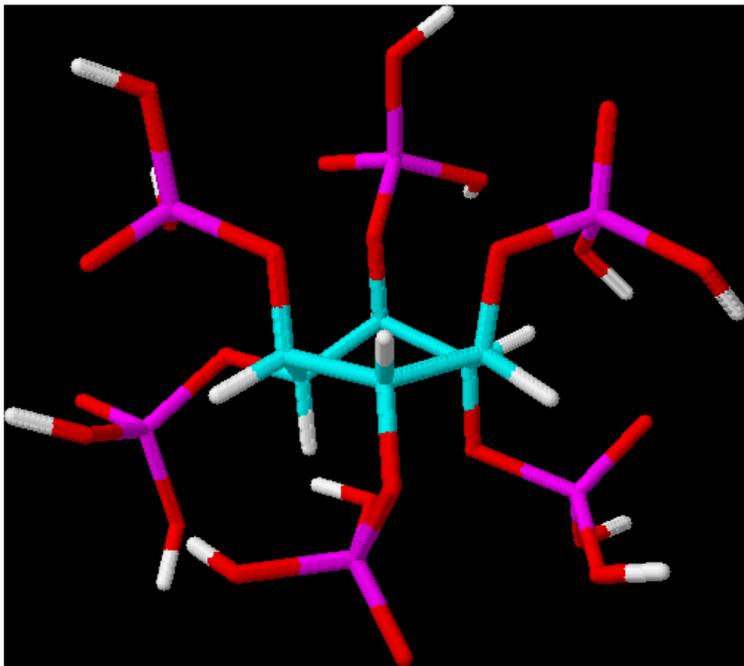


Figure 1. Typical species distribution diagram for PO₄' species as a function of pH, for the H₃PO₄/H₂PO₄⁻/HPO₄²⁻/PO₄³⁻/H⁺ system defined by eq 3. PO₄' = H₃PO₄ + H₂PO₄⁻ + HPO₄²⁻ + PO₄³⁻.

Ácidos Polipróticos- Ácido Fítico

| 1,2,3,4,5,6-hexa(dihidrogenofosfato) mio-inositol ($H_{12}Phy$; Phy^{12-} =ânion fitato)



Portanto, o pK_a é fortemente influenciado pelo íons da solução eletrolítica, ou seja, do que em Química se chama de força iônica.

