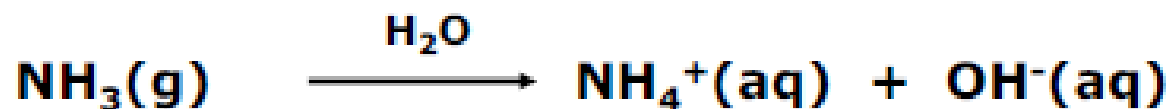
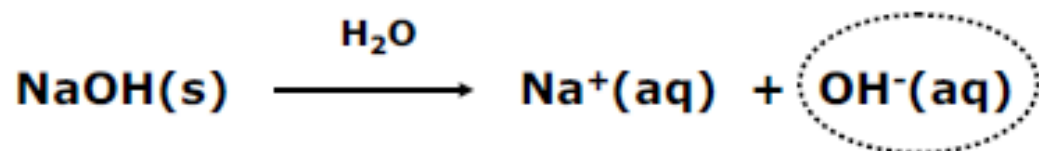
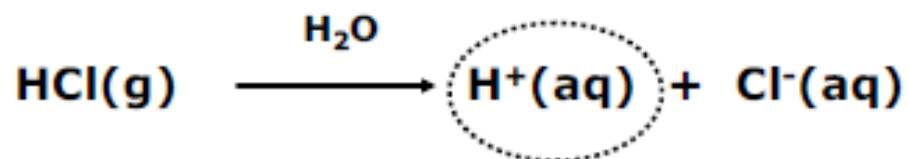


Equilíbrios ácido-base

EQUILIBRIO ACIDO-BASE

Ácidos-Bases: Arrhenius



De onde vem o OH⁻???

Ácidos e Bases

São conhecidos desde o começo da Química

Inicialmente

Ácidos \rightleftharpoons **Sabor Azedo** (Latim: acidus; acetum, vinagre)

Álcalis \rightleftharpoons **Substâncias que podiam reverter ou neutralizar os ácidos** (Arábico al Kali, cinzas de uma planta)

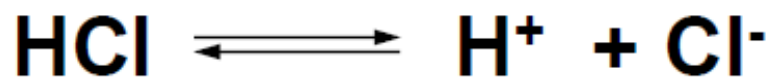
Ácidos e Bases - Arrhenius

1880 – 1890



TEORIA DA DISSOCIAÇÃO IÔNICA

A atividade química e a condutividade elétrica das soluções de ácidos foram tomadas como consequência de sua dissociação reversível em íons, um dos quais seria o H^+



Ácidos
diferentes



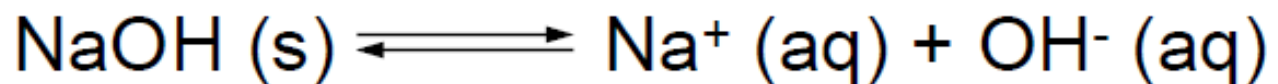
Forças
diferentes



Grau de
dissociação

Ácidos e Bases - Arrhenius

Bases – Produziam íon Hidroxila, **OH⁻**



Próton - Responsável pelas propriedades ácidas

Íon Hidroxila – Responsável pelas propriedades básicas

Ácidos e Bases – Arrhenius

Dificuldades

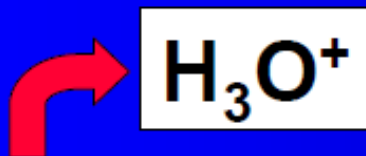
- NATUREZA DO PRÓTON EM SOLUÇÃO AQUOSA

Íons em solução são estabilizados devido à sua forte atração pela água



HIDRATAÇÃO

H^+ - não possui elétrons \rightarrow Raio \approx raio do núcleo, 10^{-13} cm, muito menor que o raio de outros núcleos (10^{-8} cm)



H^+ deveria ser mais facilmente hidratado 

Ácidos e Bases – Arrhenius

Dificuldades

- SUBSTÂNCIAS QUE NÃO CONTINHAM OH-
TAMBÉM ERAM CAPAZES DE ATUAR COMO
BASES.



As definições de ácidos e bases de Arrhenius são limitadas porque se aplicam somente para soluções aquosas

Conceito de Brønsted-Lowry - Uma visão mais ampla



Base Ácido



Ácido Base

Ácido: Doador de Próton

Base: Aceptor de Próton

O próton hidratado = H_3O^+ = íon hidrônio

Conceito de Brønsted-Lowry

Ácidos-Bases Fracos (eletrólitos fracos)



Base Ácido

Reação inversa



Ácido Base

Eletrólito fraco = somente uma pequena fração das moléculas de NH_3 dissolvidas reage com a água para formar NH_4^+ e OH^-

Ácidos-Bases Conjugados:



Base1 Ácido2 Ácido1 Base2

Par conjugado 1 { $\text{NH}_3 - \text{NH}_4^+$

Par conjugado 2 { $\text{H}_2\text{O} - \text{OH}^-$

Com exceção da amônia (NH_3) a maioria das bases de Brønsted-Lowry são ânions

Ácidos-Bases Conjugados:



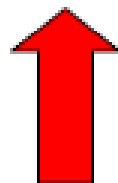
Ácido1 Base2 Ácido2 Base1

Par conjugado 1 { HF - F⁻

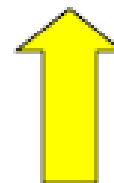
Par conjugado 2 { H₂O - H₃O⁺



Base Ácido



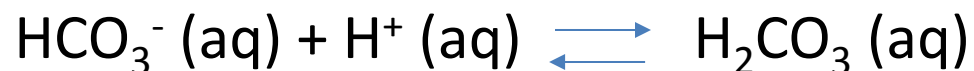
Ácido Base



H₂O

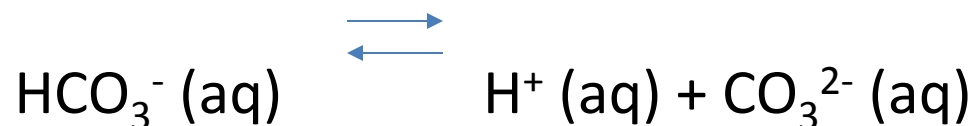
Propriedades Anfotéricas

Íon bicarbonato (HCO_3^-) é uma **base** de Brønsted-Lowry porque aceita um próton para formar o ácido carbônico:



(HCO_3^-) = anfótero

Íon bicarbonato (HCO_3^-) é um **ácido** de Brønsted-Lowry porque se ioniza em solução:



Ácidos e Bases – Lewis

- Uma base de Brønsted-Lowry também é uma base de Lewis

(uma base de Brønsted é uma espécie que deve aceitar um próton → deve possuir um par de elétrons não compartilhados)

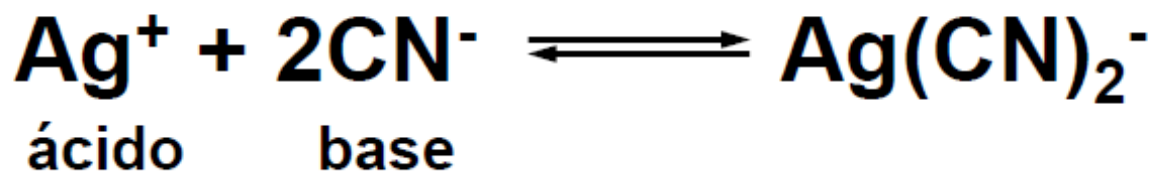
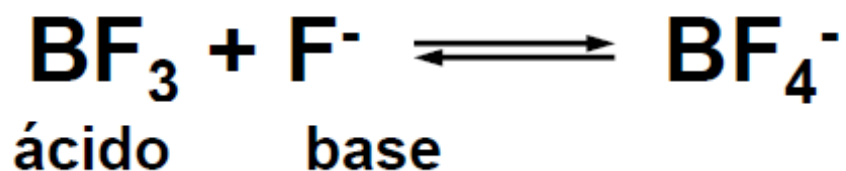
- Um ácido de Brønsted deve ter um próton disponível ao passo que isto não é exigido pela definição de Lewis

Conceito de Brønsted-Lowry é restrito porque se aplica somente aos sistemas, nos quais ocorre a transferência de prótons

Ácidos e Bases – G.N. Lewis (1923)

ÁCIDO – Qualquer substância capaz de
RECEBER ELÉTRONS

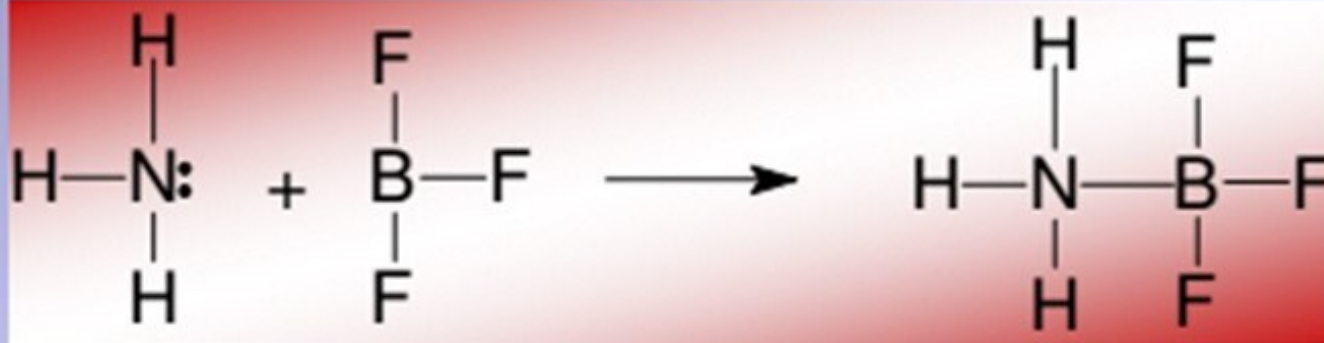
BASE – Qualquer substância capaz de
DOAR ELÉTRONS



Não estão
envolvidos
prótons

Ácido de Lewis: Aceptor de pares de elétrons

Base de Lewis: Doador de pares de elétrons



Base

ácido

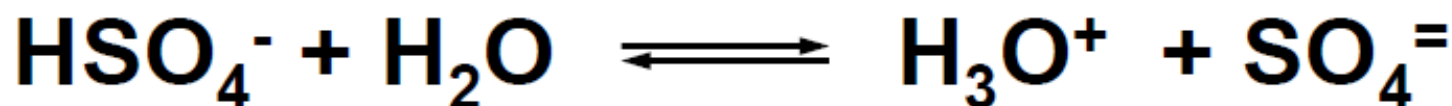
Força dos Ácidos e Bases

Ácido Forte – tem grande tendência para **TRANSFERIR** um **Próton**

Base Forte – tem grande **AFINIDADE** por um **Próton**

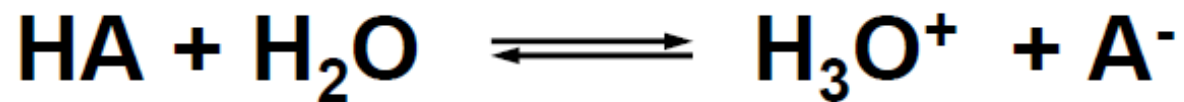
Como medir ?

Grau em que os reagentes se convertem em produtos



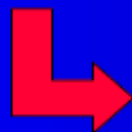
A extensão em que esta reação se realiza na direção dos produtos é governada **também** pela tendência da **base** em receber prótons

Força dos Ácidos e Bases



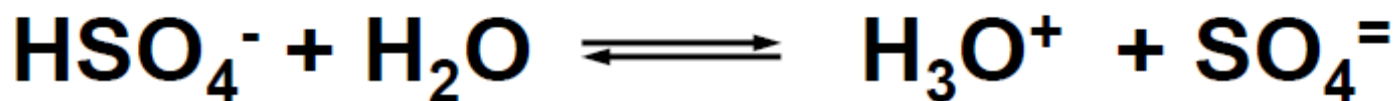
Força de um ácido é a
**CONSTANTE DE
DISSOCIAÇÃO ÁCIDA**

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

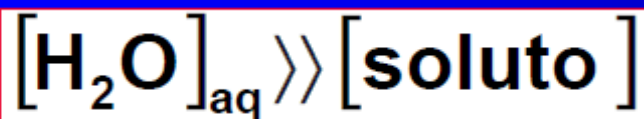


CONSTANTE DE EQUILÍBRIO

ÁCIDO FORTE \longleftrightarrow **BASE CONJUGADA FRACA**



$$K' = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{SO}_4^{=}]}{[\text{HSO}_4][\text{H}_2\text{O}]}$$



55,5 M

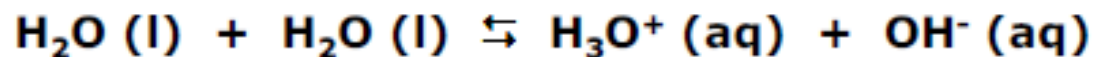
$$\therefore [\text{H}_2\text{O}]_{\text{aq}} = \text{cte}$$

Em soluções diluídas $[\text{H}_3\text{O}^+]$ é baixa

$$K'[\text{H}_2\text{O}] = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{SO}_4^{=}]}{[\text{HSO}_4]} = K$$

Conceito de Brønsted-Lowry

AUTO-IONIZAÇÃO DA ÁGUA



$$K = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]^2}$$

H_2O = Líquido puro ($a=1$) /concentração constante

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

forma simplificada

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

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = 1,0 \times 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$$

25°C

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 1,0 \times 10^{-14} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$\text{p}K_w = \text{pH} + \text{pOH} = 14,00$$

T (°C)	K_w
0	1.1×10^{-15}
10	2.9×10^{-15}
25	1.0×10^{-14}
37*	2.4×10^{-14}
45	4.0×10^{-14}
60	9.6×10^{-14}

Escala de pH

1909 - Sørensen

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = \log \frac{1}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

$$\text{pOH} = -\log[\text{OH}^-]$$

- Solução neutra: $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-7} \text{ M} \Rightarrow \text{pH} = 7$
- Solução ácida: $[\text{H}_3\text{O}^+] > 10^{-7} \text{ M} \Rightarrow \text{pH} < 7$
- Solução básica: $[\text{H}_3\text{O}^+] < 10^{-7} \text{ M} \Rightarrow \text{pH} > 7$

pH

1

2

3

4

5

6

7

8

9

10

11

12

13

14

Corrosivo

Suco de Limão

Vinagre

Soda

Vinho

Suco de tomate

Cerveja

Chuva ácida

Leite

Saliva

Água de torneira

Urina

Sangue

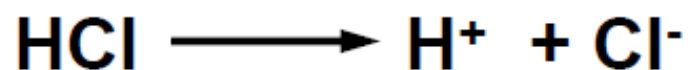
Detergentes

Amoniaco limpeza

Corrosivo

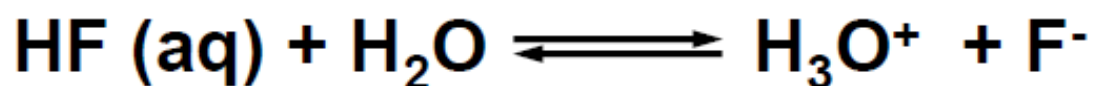
Ácidos e Bases Fortes

Qualquer ácido ou base que está completamente dissociado



Ácidos e Bases Fracas

Em solução, a reação para formar H^+ ou OH^- processa-se apenas em **PEQUENA EXTENSÃO**



$$K = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{F}^-]}{[\text{HF}]}$$

Cte de ionização ou dissociação

Distinção entre ácidos fortes e fracos

Condutividade: ácidos fortes se comportam como eletrólitos fortes

pH:

HCl 0,1 mol/L → pH = 1 → dissociação completa

HAc 0,1 mol/L → pH = 2,9 → dissociação incompleta

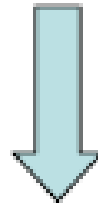
Calor de neutralização molar (ΔH_{neut}):

Quando uma solução diluída de um ácido forte (HCl, HNO₃, HClO₄) é misturada com uma solução diluída de uma base forte (NaOH, KOH, Ba(OH)₂) $\Delta H_{neut} = -55,90 \text{ kJ/mol}$

Quando uma solução diluída de um ácido fraco (HCN) é misturada com uma solução diluída de uma base forte (NaOH)

$\Delta H_{neut} = -10,3 \text{ kJ/mol}$

Compostos Orgânicos



Apenas ácidos carboxílicos são ácidos?



Ou



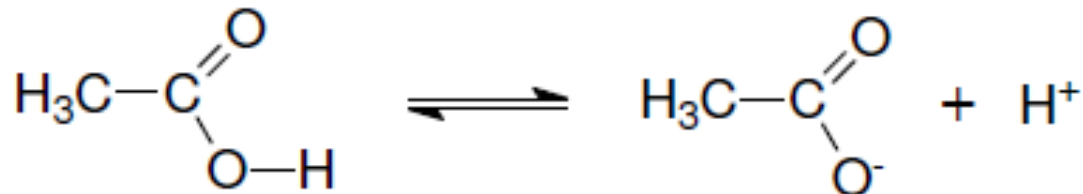
Alcóxido

Ácido Fraco



$[H_3O^+] (10^{-2} - 10^{-7})$
 $pH \approx 2 - 7$

Ionização Ácido Carboxílico



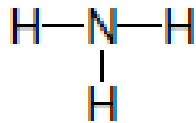
Ânion Carboxilato

Base Fraca

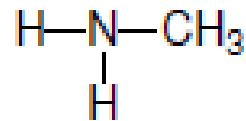


$[\text{OH}^-]$ (10^{-2} - 10^{-7})

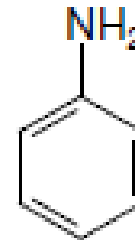
pH \approx 12 - 7



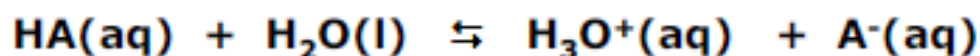
amônia



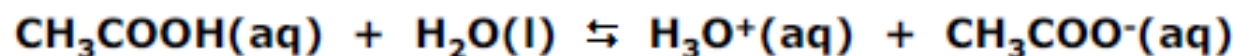
metil-amina



anilina



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



$$K = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = 1,8 \times 10^{-5}$$

$$K = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{Ac}^-]}{[\text{HAc}]} = 1,8 \times 10^{-5}$$

Ácidos fracos $K_a < 0,01$



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

$$pK_b = -\log K_b$$



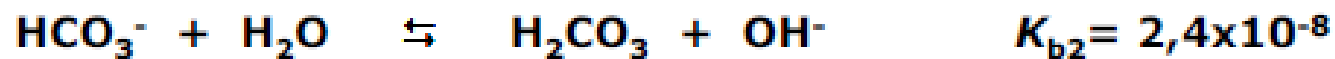
$$K = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]} = 1,8 \times 10^{-5}$$

Bases fracas $K_b < 0,01$

Ácidos Polipróticos



Bases "*Polipróticas*"



Grau de dissociação

HAc 0,100 M ($K_A = 1,8 \times 10^{-5}$)



$$K_A = \frac{[H_3O^+][Ac^-]}{[HAc]} = \frac{(x)(x)}{(0,100-x)} = \frac{x^2}{0,100-x} = 1,8 \times 10^{-5}$$

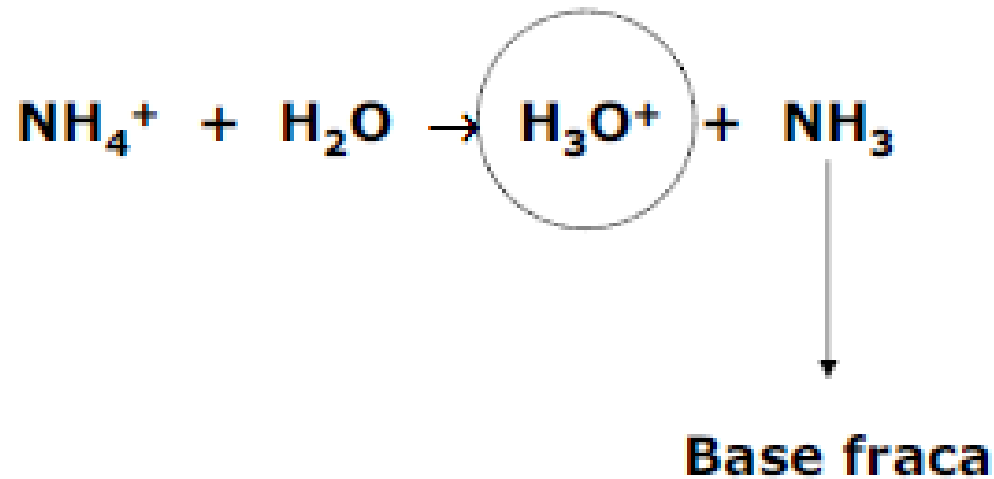
Supondo $x \ll 0,10$ \longrightarrow $0,10 - x = 0,10$

$$\frac{x^2}{0,100} = 1,8 \times 10^{-5}$$

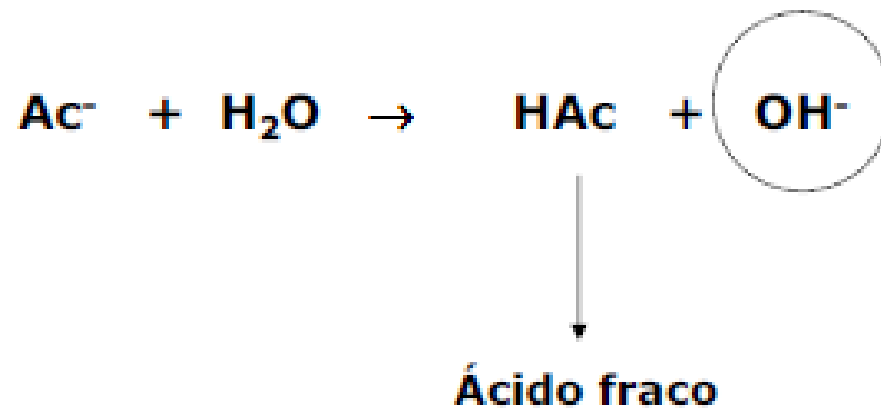
$$x^2 = 1,8 \times 10^{-6} = x = \sqrt{1,8 \times 10^{-6}} = 1,3 \times 10^{-3} M$$

$$\text{Grau de dissociação} = \frac{1,3 \times 10^{-3}}{0,1} \times 100\% = 1,3 \%$$

pH de Soluções Salinas/Hidrólise/Solvólise

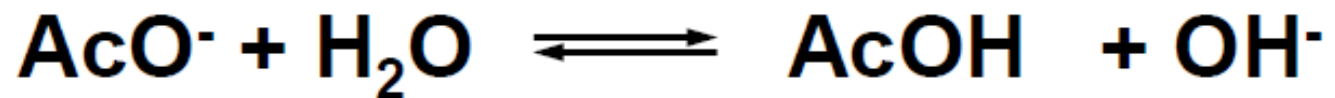


pH de Soluções Salinas/Hidrólise/Solvólise



Hidrólise

Embora tratado como um fenômeno separado, não requer nenhum conceito diferente:



$$K_h = \frac{[\text{AcOH}][\text{OH}^-]}{[\text{AcO}^-]}$$

Cte de Hidrólise

Pode-se avaliar as constantes de hidrólise de ácidos e bases a partir das constantes de equilíbrio

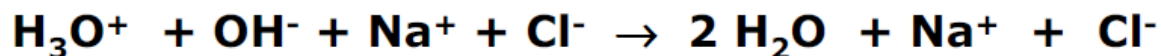
$$K_h = \frac{[\text{OH}^-][\text{AcOH}]}{[\text{AcO}^-]} \times \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

$$\frac{1}{K_a}$$

$$K_b = K_h = \frac{K_w}{K_a}$$

Reações Ácido Base

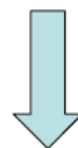
1) Ácido Forte + Base Forte




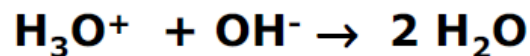
Deslocamento 



$$K = K_w^{-1} = 1,0 \times 10^{14}$$

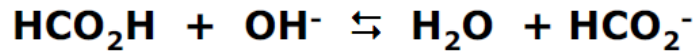


Deslocamento 



$\text{pH} = \text{pOH} = 7$
Solução Neutra

2) Ácido Fraco + Base Forte



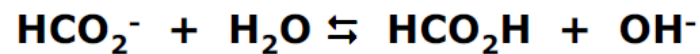
OH^- base muito + forte que HCO_2^- Deslocamento 



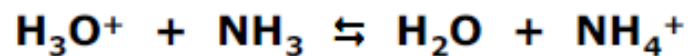
Quantidades estequiométricas:


Resta: HCO_2^-

pH básico: depende K_B HCO_2^-



3) Ácido Forte + Base Fraca

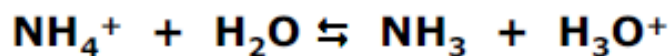


H_3O^+ ácido muito + forte que NH_4^+ Deslocamento 

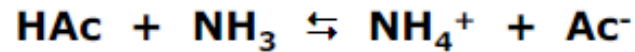
↓
Quantidades estequiométricas:

Resta: NH_4^+


pH ácido: depende $K_A \text{NH}_4^+$



4) Ácido Fraco + Base Fraca



HAc ácido muito + forte NH_4^+

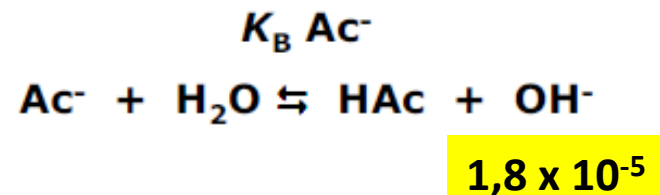
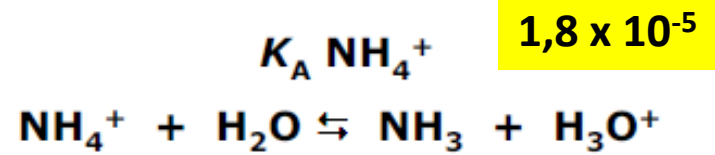
Deslocamento 

NH_3 base muito + forte Ac^-

Quantidades estequiométricas:

Resta: NH_4^+ e Ac^-

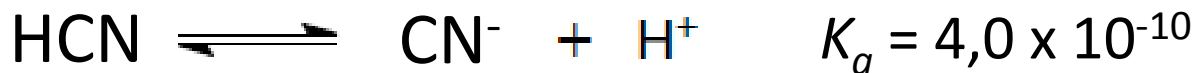
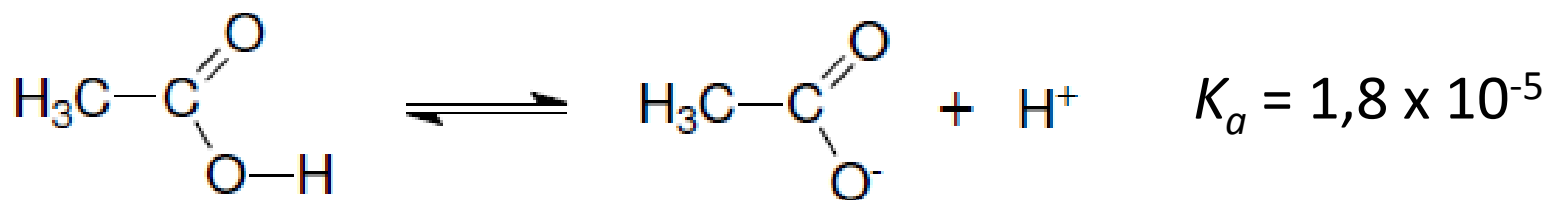
pH
depende:



Misturas de ácidos fracos

Numa mistura contendo dois ácidos fracos, será considerado como fonte primária de íons hidrônio o mais forte dos dois.

Ex.: ácido acético e ácido cianídrico



Solução tampão – efeito do íon comum

HAc 0,100 M ($K_A = 1,8 \times 10^{-5}$)

	HAc	+	H ₂ O	⇌	H ₃ O ⁺	+	Ac ⁻
In	0,1000				--		---
	-x				+x		+x
Eq:	0,100-x				+x		+x

$$K_A = \frac{[H_3O^+][Ac^-]}{[HAc]} = \frac{(x)(x)}{(0,100-x)} = \frac{x^2}{0,100-x} = 1,8 \times 10^{-5}$$

Supondo $x \ll 0,10$ \longrightarrow $0,10-x = 0,10$

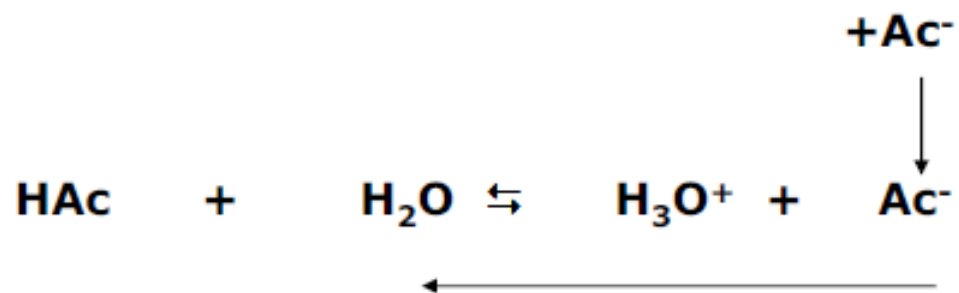
$$\frac{x^2}{0,100} = 1,8 \times 10^{-5} \longrightarrow$$

$$x = 1,34 \times 10^{-3} \text{ M}$$

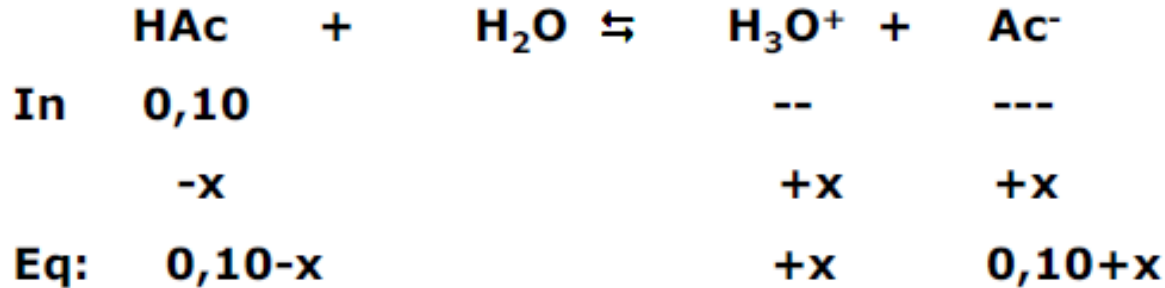
$$\text{Grau de dissociação} = (1,34 \times 10^{-3} \text{ M} / 0,1 \text{ M}) = 1,34 \%$$

Efeito do Íon Comum

Princípio de Le Chatelier aplicado soluções iônicas



Solução 0,10M HAc + 0,10M NaAc



$$K_A = \frac{[H_3O^+][Ac^-]}{[HAc]} = \frac{(x)(\cancel{0,10+x})}{(\cancel{0,100-x})} = x = 1,8 \times 10^{-5}$$

$$[H_3O^+] = 1,8 \times 10^{-5} \text{ M}$$

$$[Ac^-] = 0,10 \text{ M}$$

Diminuiu
em ~ 100
vezes

$$\text{Grau de dissociação} = (1,8 \times 10^{-5} \text{ M} / 0,1 \text{ M}) = \mathbf{0,018 \%}$$

Tampão

1) Componente que
neutralize ácidos

2) Componente que
neutralize bases

Os componentes entre si
não podem se
neutralizar

- ❑ Um ácido fraco e sua base conjugada
- ❑ Uma base fraca e seu ácido conjugado

Soluções Tampão

(SOLUÇÃO TAMPONADA)

É uma solução cujo pH varia relativamente pouco com a adição de ácidos e bases

Para ação-tampão uma solução deve conter **duas espécies**

- ✓ Uma espécie capaz de reagir com H^+
- ✓ Uma espécie capaz de reagir com OH^-

Porém, estas espécies reguladoras não podem reagir entre si

GERALMENTE:

✓ Mistura de um ácido fraco + sua base conjugada !



AcOH e AcO⁻

✓ Base fraca + um de seus sais

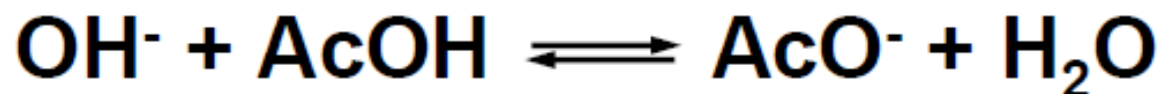


NH₃ + NH₄⁺

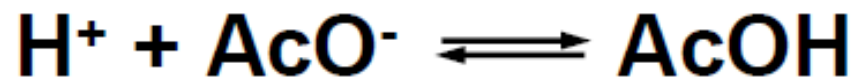
Ex.:

AcOH e AcO⁻

- ✓ Quando se adiciona base forte \Rightarrow os íons OH⁻ reagirão com o AcOH



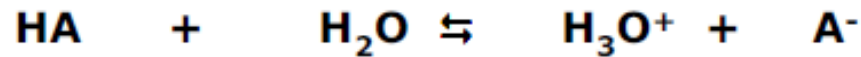
- ✓ Quando se adiciona ácido forte \Rightarrow os íons H⁺ reagirão com o AcO⁻



Soluções Tampão

- ✓ A **capacidade do tampão** para absorver H^+ é **LIMITADA**. Se adicionarmos suficiente ácido forte (ou base forte), a base conjugada (ou ácido fraco do tampão) será consumida e o ácido forte (ou base forte) predominará no sistema.
- ✓ A **faixa de pH** de um tampão é **LIMITADA**, normalmente a aproximadamente uma unidade acima e abaixo do valor ótimo onde o ácido fraco e sua base conjugada tem igual concentração.

pH de soluções tampão



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

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

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

↓
pK_A

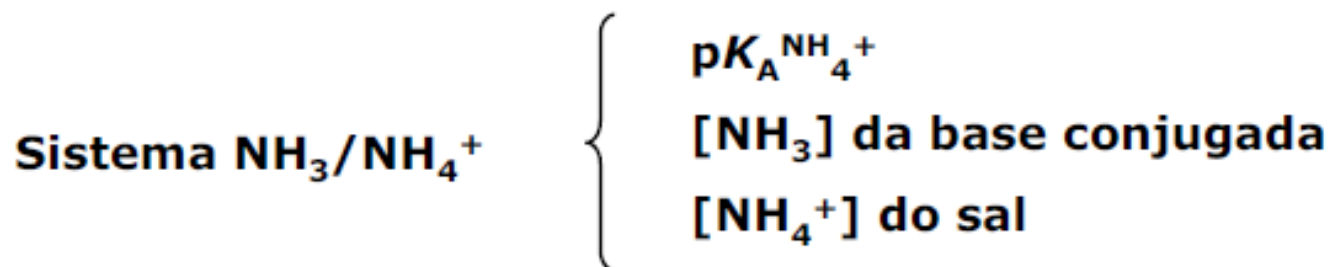
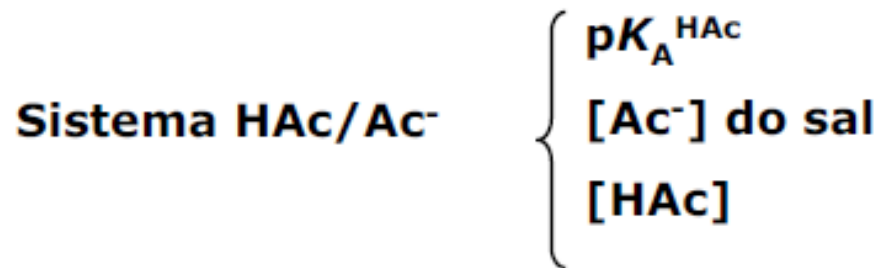
↓
pH

$$pK_A = pH - \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

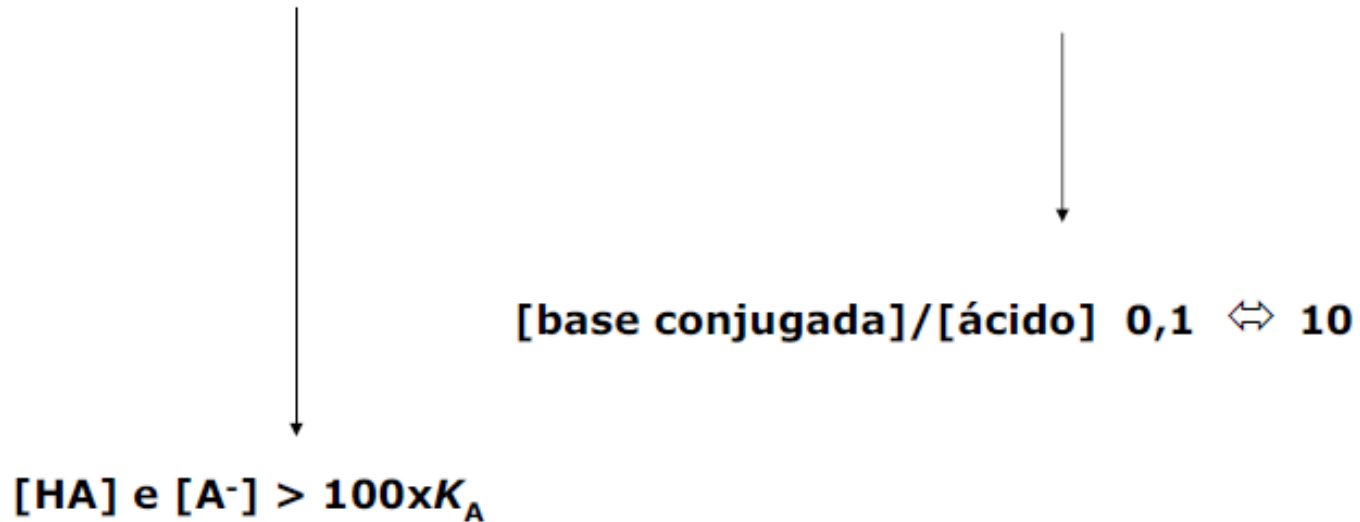
$$pH = pK_A + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

Equação de Henderson-Hasselbach

$$pH = pK_A + \log \frac{[BaseConjugada]}{[Ácido]}$$



Condições para o efeito tampão



$$pH = pK_a \pm 1$$

Hac/Ac⁻ faixa do tampão = $4,76 \pm 1$

pH do plasma sanguíneo = 7,4

$\text{HCO}_3^-/\text{H}_2\text{CO}_3$ pKa = 6,38 (25 °C)

$\text{HPO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{PO}_4^-$ pKa = 7,20 (25 °C)

$\text{HCO}_3^-/\text{H}_2\text{CO}_3$

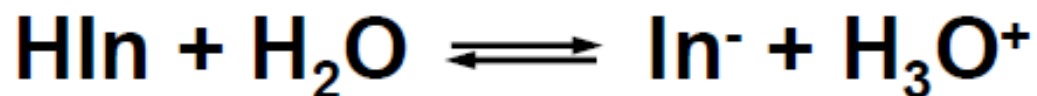
$$7,4 = \underset{(37\text{ °C})}{6,1} + \log \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} \longrightarrow \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = 19,95$$

Normalmente $[\text{CO}_2]$ e $[\text{HCO}_3^-]$ são 0,0012 M e 0,024 M, respectivamente

Indicadores

Moléculas de corante, cuja coloração depende da concentração de H_3O^+

De modo geral são ácidos e bases fracas, cujas formas **ÁCIDO-BASE CONJUGADA** são de colorações diferentes



$$K_i = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{In}^-]}{[\text{HIn}]}$$

Indicadores

A adição de pequena quantidade de indicador **NÃO** afetará a concentração de H_3O^+

Se $[\text{H}_3\text{O}^+]$ é grande \longrightarrow $[\text{HIn}] \gg [\text{In}^-]$

Se $[\text{H}_3\text{O}^+]$ é pequena \longrightarrow $[\text{HIn}] \ll [\text{In}^-]$

O **ponto de viragem** de um indicador **dependerá** da grandeza de sua constante de dissociação K_a .

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{ponto de viragem}} = K_a (\text{indicador})$$

Indicador:

Geralmente é um ácido (ou uma base) orgânico fraco.

A mudança de cor de um indicador ocorre dentro de uma faixa de pH .

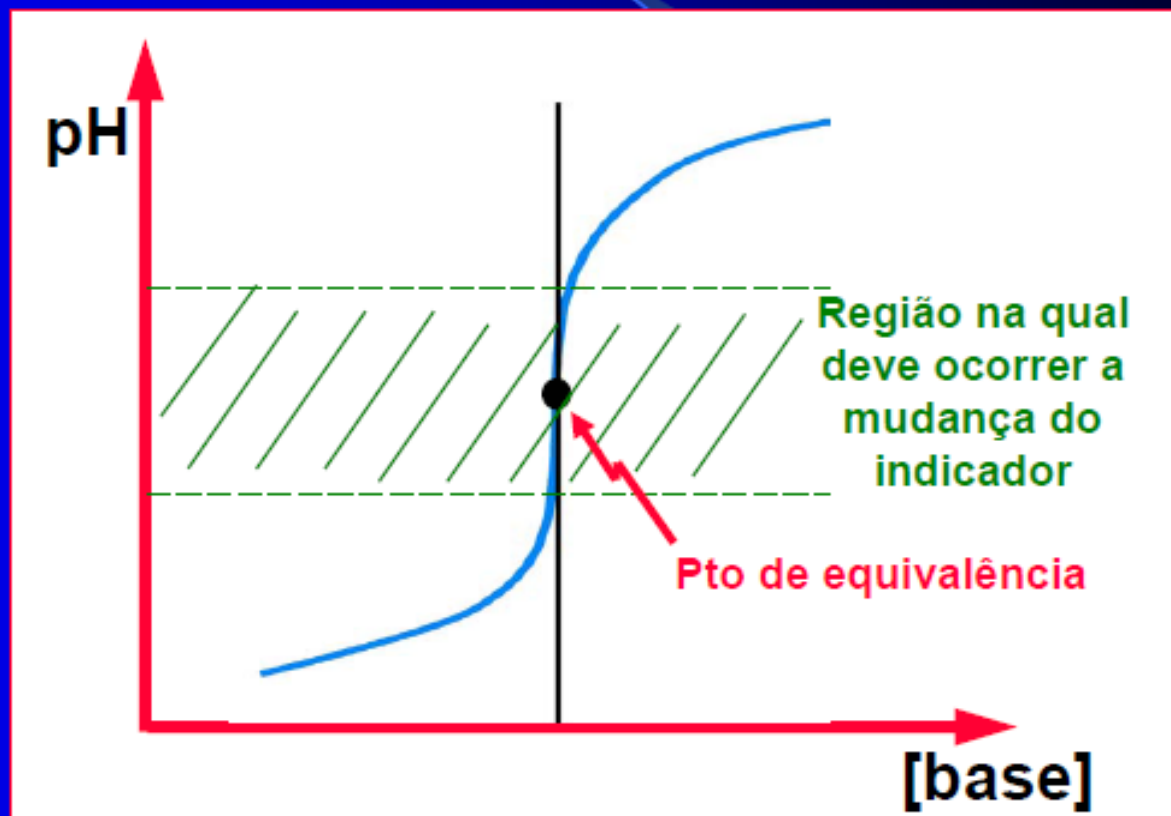
Como escolher o indicador?

Na prática, escolhemos um indicador cuja mudança de cor esteja na parte íngreme da curva de titulação.

Titulação Ácido-Base

Determinação da quantidade de um ácido (ou base) pela adição de uma quantidade equivalente de uma base (ou ácido)

Curva
de
Titulação

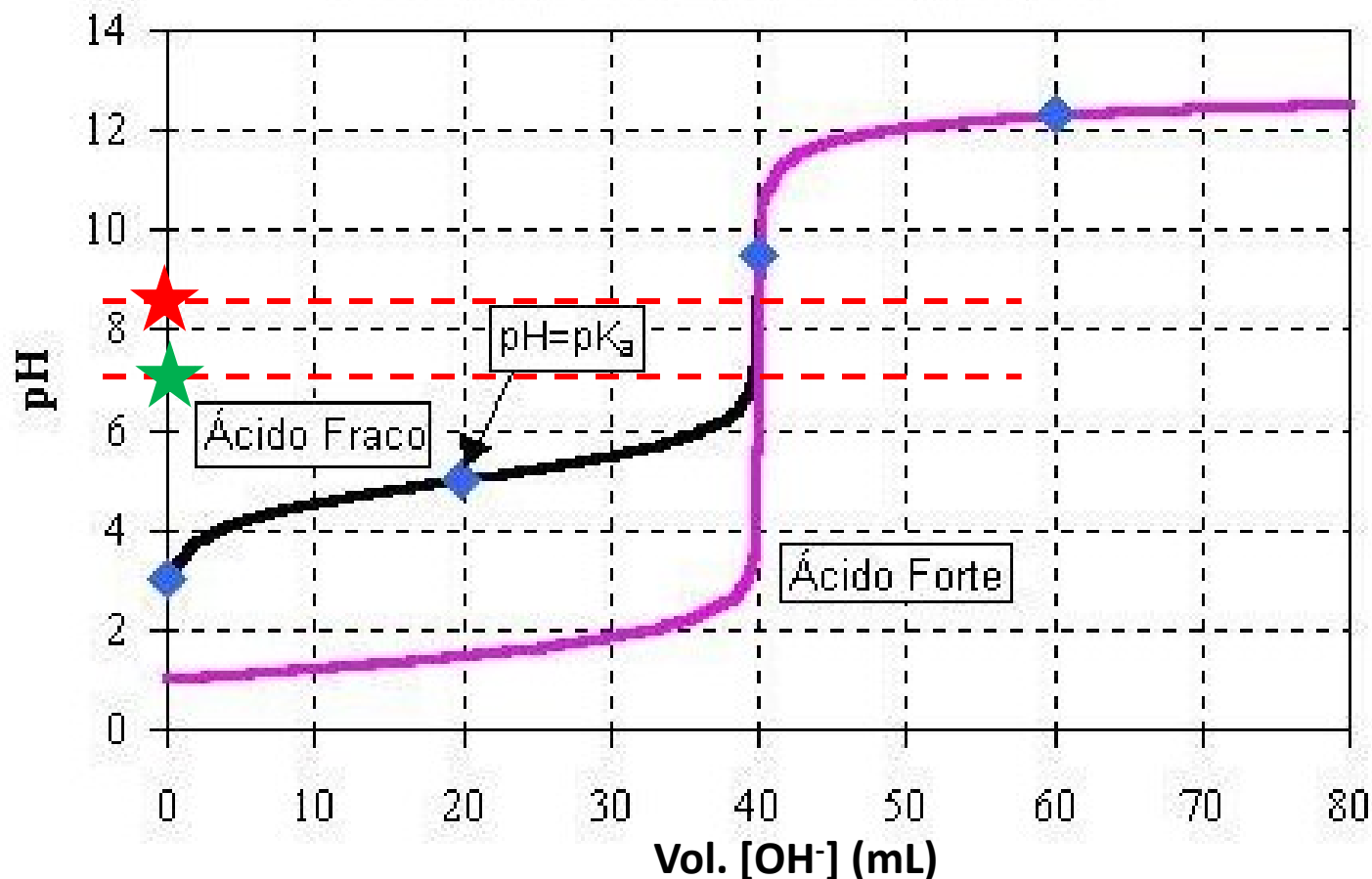


A característica mais surpreendente é a mudança brusca do pH nas vizinhanças do ponto de equivalência

Indicador	Cor em pH abaixo da viragem	Intervalo aproximado de pH de mudança de cor	Cor em pH acima da viragem
Violeta-de-metila	Amarelo	0,0-1,6	Azul-púrpura
Azul-de-bromofenol	Amarelo	3,0-4,6	Violeta
Alaranjado-de-metila	Vermelho	3,1-4,4	Amarelo
Azul-de-bromotimol	Amarelo	6,0-7,6	Azul
Vermelho-de-metila	Vermelho	4,4-6,2	Amarelo
Vermelho-de-fenol	Amarelo	6,6-8,0	Vermelho
Fenolftaleína	Incolor	8,2-10,0	Rosa-carmim
Timolftaleína	Incolor	9,4-10,6	Azul
Amarelo-de-alizarina R	Amarelo	10,1-12,0	Vermelho
Carmim-de-indigo	Azul	11,4-13,0	Amarelo

indicador universal (mistura de vermelho de metila, fenolftaleína e azul de bromotimol)

Titulação de 40 mL de ácido forte (p. ex. 0,1 M) ou ácido fraco (p. ex. 0,1 M) com base forte (p. ex. 0,1 M)

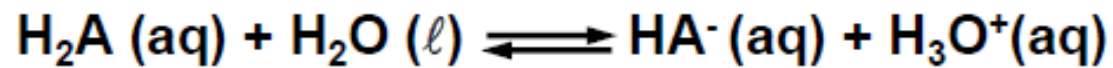


No ponto de equivalência o número de moles do ácido = número de moles da base

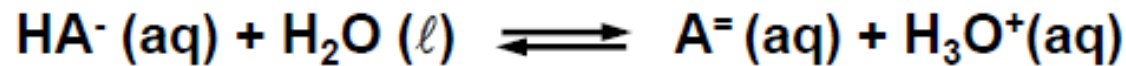
★ pH do ponto de equivalência da titulação do ácido fraco

★ pH do ponto de equivalência da titulação do ácido forte

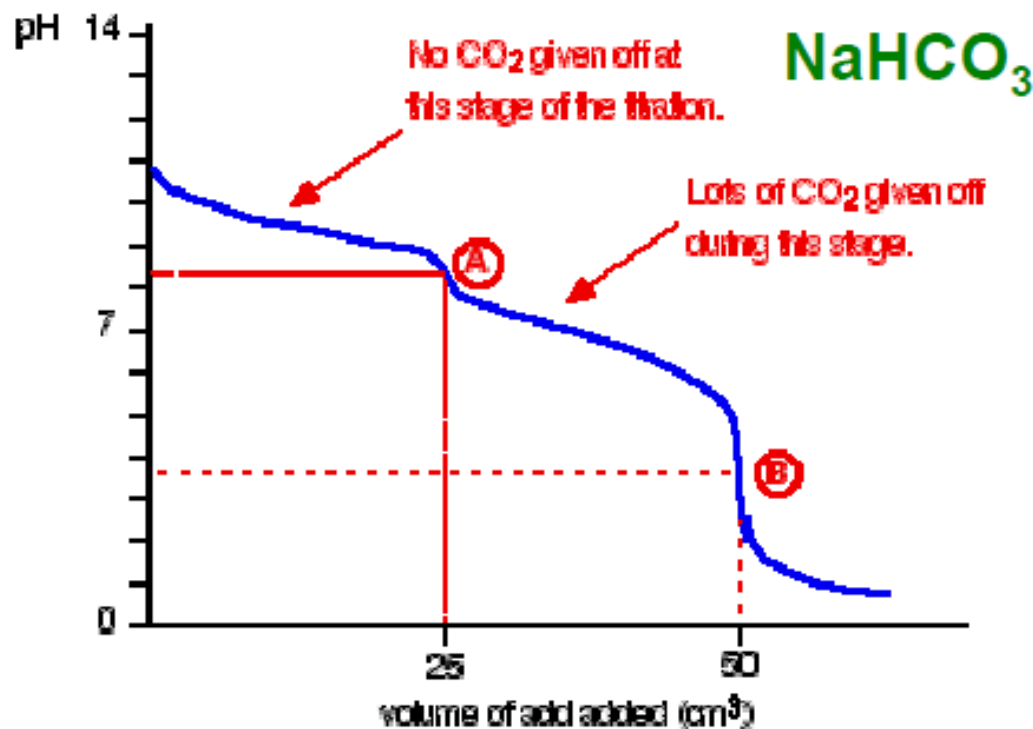
Ácidos Polipróticos



$$K_{a_1} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HA}^-]}{[\text{H}_2\text{A}]}$$



$$K_{a_2} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}^-]}$$



Geralmente $K_{a_2} < K_{a_1}$
retirar o segundo
próton é mais difícil !