

Capítulo 15

Ácidos e Bases

- Ácidos e Bases de Brønsted
- Propriedades Ácido-Base da Água
- pH — Uma Medida de Acidez
- Força de Ácidos e de Bases
- Ácidos Fracos e Constantes de Ionização Ácida
- Bases Fracas e Constantes de Ionização Básicas
- Relação entre Constantes de Ionização de Ácidos e as Suas Bases Conjugadas
- Ácidos Dipróticos e Polipróticos
- Estrutura Molecular e Força dos Ácidos
- Propriedades Ácido-Base de Óxidos e Hidróxidos
- Ácidos e Bases de Lewis

Cópia baseada na apresentação fornecida pelo editor e não dispensa a consulta do livro "QUÍMICA GERAL", Chang, McGraw-Hill

Ácidos

Têm um sabor azedo (o sabor do vinagre deve-se ao ácido acético; os citrinos contêm ácido cítrico).

Reagem com certos metais produzindo hidrogénio gasoso.

Reagem com carbonatos e bicarbonatos para produzir CO_2 gasoso.

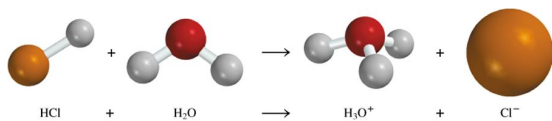
Bases

Têm um sabor amargo.

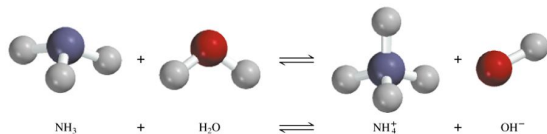
São escorregadias ao tacto (muitos sabões contêm bases).

4.3

Um **ácido de Arrhenius** é uma substância que produz H^+ (H_3O^+) em água.



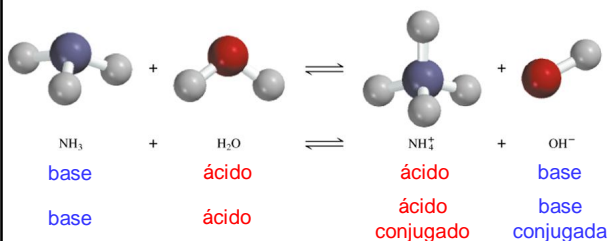
Uma **base de Arrhenius** é uma substância que produz OH^- em água.



4.3

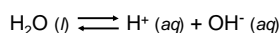
Um **ácido de Brønsted** é um dador de prótons.

Uma **base de Brønsted** é um aceitador de prótons.

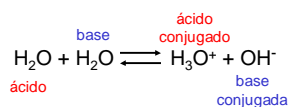
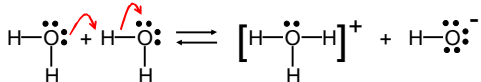


15.1

Propriedades Ácido-Base da Água

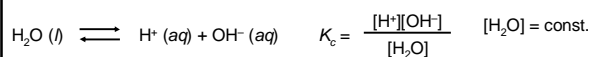


Auto-ionização da água



15.2

Produto Iónico da Água



$$K_c[\text{H}_2\text{O}] = K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$$

Constante do produto-iónico (K_w) — o produto das concentrações molares dos iões H^+ e OH^- , a uma dada temperatura.

A solução é

A 25°C
 $K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 1,0 \times 10^{-14}$

$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$	neutra
$[\text{H}^+] > [\text{OH}^-]$	ácida
$[\text{H}^+] < [\text{OH}^-]$	básica

15.2

Calcule a concentração de íons de OH^- numa solução de HCl cuja concentração de íons de hidrogénio é de $1,3 \text{ M}$?

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

$$[\text{H}^+] = 1,3 \text{ M}$$

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_w}{[\text{H}^+]} = \frac{1 \times 10^{-14}}{1,3} = 7,7 \times 10^{-15} \text{ M}$$

15.2

pH — Uma Medida de Acidez

$$\text{pH} = -\log [\text{H}^+]$$

A solução é

neutra

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

A 25°C

$$[\text{H}^+] = 1 \times 10^{-7}$$

$$\text{pH} = 7$$

ácida

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

$$[\text{H}^+] > 1 \times 10^{-7}$$

$$\text{pH} < 7$$

básica

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

$$[\text{H}^+] < 1 \times 10^{-7}$$

$$\text{pH} > 7$$

pH ↑

[H⁺] ↓

15.3

TABELA 15.1

Valores de pH de Alguns Fluidos Comuns

Amostra	Valor do pH
Suco gástrico no estômago	1,0-2,0
Sumo de limão	2,4
Vinagre	3,0
Sumo de toranja	3,2
Sumo de laranja	3,5
Urina	4,8-7,5
Água exposta ao ar*	5,5
Saliva	6,4-6,9
Leite	6,5
Água pura	7,0
Sangue	7,35-7,45
Lágrimas	7,4
Leite de magnésia	10,6
Amónia de limpeza doméstica	11,5

* Água exposta ao ar durante um longo período de tempo absorve CO_2 atmosférico formando ácido carbónico, H_2CO_3 .

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

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

$$-\log [\text{H}^+] - \log [\text{OH}^-] = 14,00$$

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

15.3

O pH da água da chuva recolhida numa dada região do nordeste dos Estados Unidos num determinado dia era de 4,82. Calcule a concentração de íons H^+ da água da chuva?

$$\text{pH} = -\log [\text{H}^+]$$

$$[\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-4,82} = 1,5 \times 10^{-5} \text{ M}$$

A concentração de íons OH^- de uma amostra de sangue é $2,5 \times 10^{-7} \text{ M}$. Qual é o pH do sangue?

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

$$\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] = -\log (2,5 \times 10^{-7}) = 6,60$$

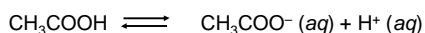
$$\text{pH} = 14,00 - \text{pOH} = 14,00 - 6,60 = 7,40$$

15.3

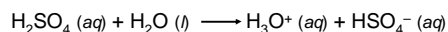
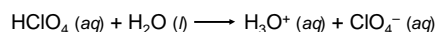
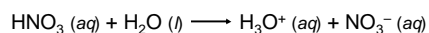
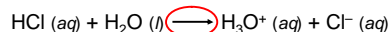
Electrólito forte — 100% dissociação



Electrólito fraco — dissociação incompleta

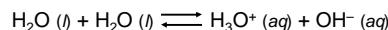
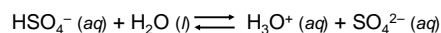
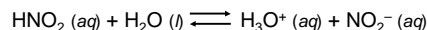
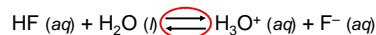


Ácidos fortes são electrólitos fortes

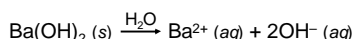
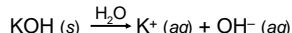


15.4

Ácidos fracos são electrólitos fracos:

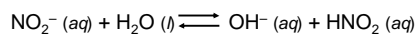
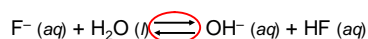


Bases fortes são electrólitos fortes:



15.4

Bases fracas são electrólitos fracos:



Pares ácido-base conjugados:

- A base conjugada de um ácido forte não tem força mensurável.
- O H_3O^+ é o ácido mais forte que pode existir em solução aquosa.
- O OH^- é a base mais forte que pode existir em solução aquosa.

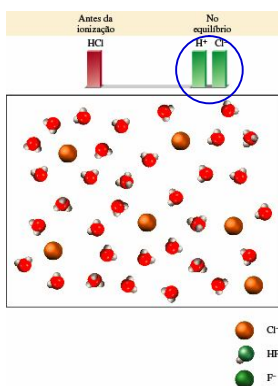
15.4

TABELA 15.2

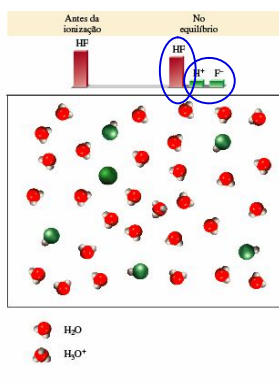
Forças Relativas de Pares Ácido-Base Conjugados	
Ácido	Base conjugada
HClO ₄ (ácido perclórico)	ClO ₄ ⁻ (ião perclorato)
HI (ácido hidriódico)	I ⁻ (ião iodeto)
HBr (ácido bromídico)	Br ⁻ (ião brometo)
HCl (ácido clorídico)	Cl ⁻ (ião cloreto)
H ₂ SO ₄ (ácido sulfúrico)	HSO ₄ ⁻ (hidrogenossulfatão)
HNO ₃ (ácido nítrico)	NO ₃ ⁻ (ião nitrato)
H ₃ O ⁺ (ião hidrônio)	H ₂ O (água)
HSO ₄ ⁻ (hidrogenossulfatão)	NO ₄ ²⁻ (ião sulfato)
HF (ácido fluorídico)	F ⁻ (ião fluoreto)
HNO ₂ (ácido nítrico)	NO ₂ ⁻ (ião nitrito)
HCOOH (ácido fórmico)	HCOO ⁻ (ião formiato)
CH ₃ COOH (ácido acético)	CH ₃ COO ⁻ (ião acetato)
NH ₄ ⁺ (ião amônio)	NH ₃ (amónia)
HCN (ácido hidrocianico)	CN ⁻ (ião cianeto)
H ₂ O (água)	OH ⁻ (ião hidróxido)
NH ₃ (amónia)	NH ₂ ⁻ (ião amida)

15.4

Ácido forte



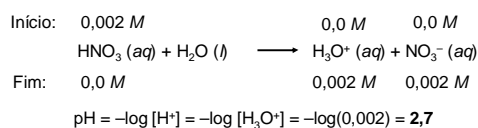
Ácido fraco



15.4

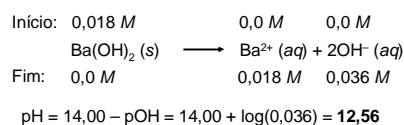
Calcule o pH de uma solução de HNO₃ 2 × 10⁻³ M.

HNO₃ é um ácido forte – 100% dissociação.



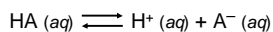
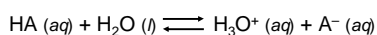
Calcule o pH de uma solução de Ba(OH)₂ 1,8 × 10⁻² M.

Ba(OH)₂ é uma base forte – 100% dissociação.



15.4

Ácidos Fracos e Constantes de Ionização Ácida



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

K_a é a **constante de ionização ácida**

$K_a \uparrow$ força mensurável do ácido fraco \uparrow

15.5

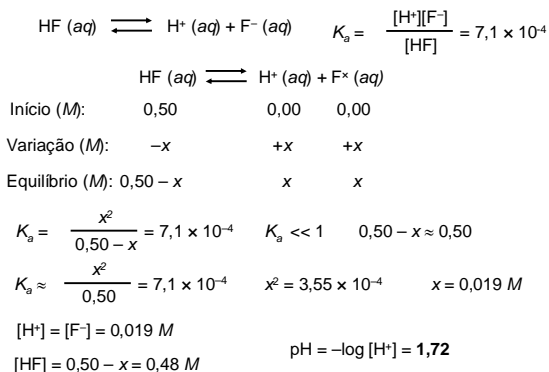
TABELA 15.3

Constantes de Ionização de Alguns Ácidos Fracos e das suas Bases Conjugadas, a 25°C					
Nome do Ácido	Fórmula	Estrutura	K_a	Base Conjugada	K_b
Ácido fluorídrico	HF	H—F	$7,1 \times 10^{-4}$	F ⁻	$1,4 \times 10^{-11}$
Ácido nítrico	HNO ₃	O=N—O—H	$4,5 \times 10^{-4}$	NO ₃ ⁻	$2,2 \times 10^{-11}$
Ácido acetilsalicílico (aspirina)	C ₉ H ₈ O ₄		$3,0 \times 10^{-4}$	C ₉ H ₇ O ₄ ⁻	$3,3 \times 10^{-11}$
Ácido fórmico	HCOOH		$1,7 \times 10^{-4}$	HCOO ⁻	$5,9 \times 10^{-11}$
Ácido ascorbico*	C ₆ H ₈ O ₆		$8,0 \times 10^{-5}$	C ₆ H ₇ O ₆ ⁻	$1,3 \times 10^{-10}$
Ácido benzoico	C ₆ H ₅ COOH		$6,5 \times 10^{-5}$	C ₆ H ₅ COO ⁻	$1,5 \times 10^{-10}$
Ácido acético	CH ₃ COOH		$1,8 \times 10^{-5}$	CH ₃ COO ⁻	$5,6 \times 10^{-10}$
Ácido hidrocianico	HCN	H—C≡N	$4,9 \times 10^{-10}$	CN ⁻	$2,0 \times 10^{-5}$
Fenol	C ₆ H ₅ OH		$1,3 \times 10^{-10}$	C ₆ H ₅ O ⁻	$7,7 \times 10^{-5}$

* No ácido ascorbico é o grupo hidroxilo superior esquerdo que está associado a esta constante de ionização.

15.5

Qual é o pH de uma solução de HF 0,5 M (a 25°C)?



15.5

Quando posso usar a aproximação?

$$K_a \ll 1 \quad 0,50 - x \approx 0,50$$

Quando x for menor que 5% do valor do qual foi subtraído.

$$x = 0,019 \quad \frac{0,019 \text{ M}}{0,50 \text{ M}} \times 100\% = 3,8\% \quad \text{Menos do que 5\%}$$

Aproximação ok!

Qual é o pH de uma solução 0,05 M de HF (a 25°C)?

$$K_a \approx \frac{x^2}{0,05} = 7,1 \times 10^{-4} \quad x = 0,006 \text{ M}$$

$$\frac{0,006 \text{ M}}{0,05 \text{ M}} \times 100\% = 12\% \quad \text{Mais do que 5\%}$$

Aproximação não ok!

Deve-se resolver em ordem a x utilizando a equação quadrática ou o método das aproximações sucessivas.

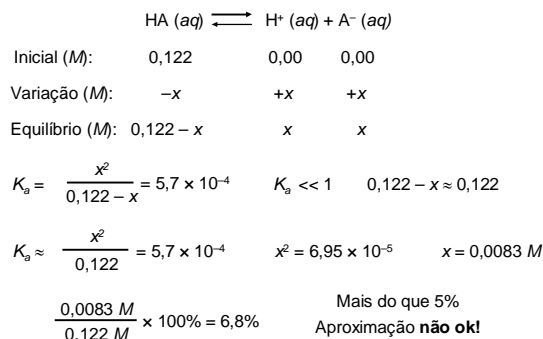
15.5

Resolução de problemas de ionização de ácidos fracos:

- Identificar as espécies em maior quantidade que podem afectar o pH da solução.
 - Na maioria dos casos pode ignorar a ionização da água
 - Ignore $[\text{OH}^-]$ porque é determinado por $[\text{H}^+]$.
- Exprimir as concentrações de equilíbrio destas espécies em termos da concentração inicial do ácido e de uma só incógnita x, que representa a variação de concentração.
- Escrever a constante de ionização ácida (K_a) em termos das concentrações de equilíbrio. Resolver primeiro em ordem a x pelo método aproximado. Se a aproximação não for válida, usar a equação quadrática ou o método das aproximações sucessivas para resolver em ordem a x.
- Tendo obtido x, podemos calcular as concentrações de equilíbrio de todas as espécies e/ou o pH da solução.

15.5

Qual é o pH de um ácido monoprótico 0,122 M cujo K_a é $5,7 \times 10^{-4}$?

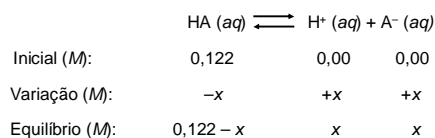


15.5

$$K_a = \frac{x^2}{0,122 - x} = 5,7 \times 10^{-4} \quad x^2 + 0,00057x - 6,95 \times 10^{-5} = 0$$

$$ax^2 + bx + c = 0 \quad x = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$$

$$x = 0,0081 \quad x = -0,0081$$



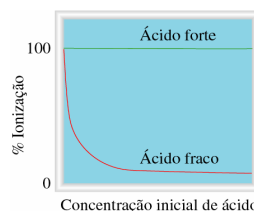
$$[\text{H}^+] = x = 0,0081 \text{ M} \quad \text{pH} = -\log [\text{H}^+] = 2,09$$

15.5

$$\% \text{ de ionização} = \frac{\text{Concentração do ácido ionizado no equilíbrio}}{\text{Concentração inicial do ácido}} \times 100\%$$

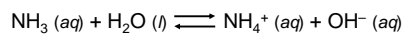
Para um ácido monoprótico HA

$$\% \text{ de ionização} = \frac{[\text{H}^+]}{[\text{HA}]_0} \times 100\% \quad [\text{HA}]_0 = \text{concentração inicial}$$



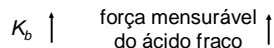
15.5

Bases Fracas e Constantes de Ionização Básicas



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

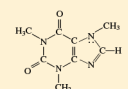



K_b é a **constante de ionização básica**



Resolvemos os problemas de bases fracas como os problemas de ácidos fracos **com a diferença** que calculamos primeiro $[\text{OH}^-]$ em vez de $[\text{H}^+]$.

15.6

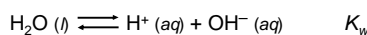
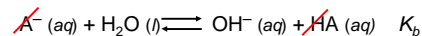
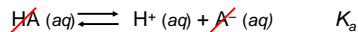
TABELA 15.4

Nome da Base	Fórmula	Estrutura	K_a^*	Base Conjugada	K_b
Etilamina	$\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$	$\text{CH}_3\text{---CH}_2\text{---}\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{N}}}\text{---H}$	$5,6 \times 10^{-4}$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3^+$	$1,8 \times 10^{-11}$
Metilamina	CH_3NH_2	$\text{CH}_3\text{---}\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{N}}}\text{---H}$	$4,4 \times 10^{-4}$	CH_3NH_3^+	$2,3 \times 10^{-11}$
Cafetina	$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2$		$4,1 \times 10^{-4}$	$\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N}_4\text{O}_2^+$	$2,4 \times 10^{-11}$
Amônia	NH_3	$\text{H---}\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{N}}}\text{---H}$	$1,8 \times 10^{-5}$	NH_4^+	$5,6 \times 10^{-10}$
Piridina	$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$		$1,7 \times 10^{-9}$	$\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}^+$	$5,9 \times 10^{-6}$
Anilina	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$		$3,8 \times 10^{-10}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+$	$2,6 \times 10^{-5}$
Ureia	$\text{N}_2\text{H}_4\text{CO}$		$1,5 \times 10^{-14}$	$\text{H}_2\text{NCONH}_3^+$	0,67

* O último de zero contribui para a basicidade de cada composto com o seu par isolado. No caso da ureia, K_a pode ser associado a qualquer um dos seus átomos de azoto.

15.6

Constantes de Ionização de Pares Ácido-Base Conjugados



$$K_a K_b = K_w$$







Ácidos Fracos e as Suas Bases Conjugadas

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

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

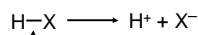
15.7

TABELA 15.5

Nome do Ácido	Fórmula	Estrutura	K_a	Base Conjugada	K_b
Ácido sulfúrico	H_2SO_4		muito grande	HSO_4^-	muito pequena
Ácido sulfídrico	H_2S		$1,3 \times 10^{-7}$	HS^-	$7,7 \times 10^{-8}$
Ácido oxálico	$\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$		$6,5 \times 10^{-2}$	C_2HO_4^-	$1,5 \times 10^{-13}$
Ácido oxalídico	$\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$		$6,1 \times 10^{-5}$	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	$1,6 \times 10^{-10}$
Ácido sulfuroso*	H_2SO_3		$1,3 \times 10^{-2}$	HSO_3^-	$7,7 \times 10^{-13}$
Ácido sulfídrico	H_2S		$6,3 \times 10^{-8}$	HS^-	$1,6 \times 10^{-7}$

15.8

Estrutura Molecular e Força dos Ácidos

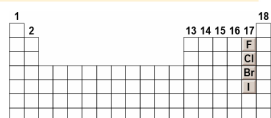


Quanto mais forte a ligação

Mais fraco é o ácido

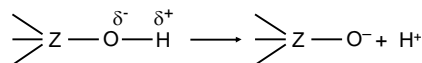
TABELA 15.6

Ligação	Energia da Ligação (kJ/mol)	Força Ácida
H—F	568,2	Fraco
H—Cl	431,9	Forte
H—Br	366,1	Forte
H—I	298,3	Forte



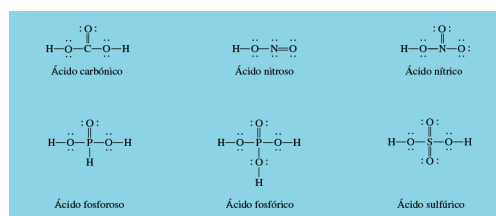
15.9

Estrutura Molecular e Força dos Ácidos



A ligação O-H é mais polar e mais fácil de quebrar se:

- Z é muito electronegativo, ou
- Z está num estado elevado de oxidação.



15.9

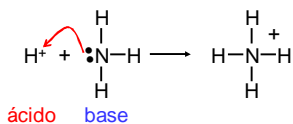
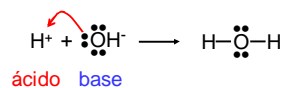
Definição de um Ácido

Um **ácido de Arrhenius** é uma substância que produz H^+ (H_3O^+) em água.

Um **ácido de Brønsted** é um doador de prótons.

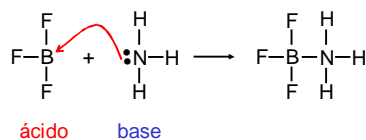
Um **ácido de Lewis** é uma substância que pode aceitar um par de electrões.

Uma **base de Lewis** é uma substância que pode doar um par de electrões.



15.12

Ácidos e Bases de Lewis



Não há doação nem aceitação de prótons!

15.12