

Ácidos e Bases

Gabriel Braun

Colégio e Curso Pensi, Coordenação de Química



Sumário

1 A natureza dos ácidos e bases	1
1.1 Os ácidos e bases de Brønsted-Lowry	1
1.2 Os ácidos e bases de Lewis	2
1.3 Os óxidos ácidos, básicos e anfotéricos	3
1.4 A troca de prótons entre moléculas de água	4
2 A escala de pH	5
2.1 A interpretação do pH	5
2.2 O pOH de soluções	5
3 Os ácidos e bases fracos	6
3.1 As constantes de acidez e basicidade	6
3.2 A gangorra da conjugação	7
3.3 A estrutura molecular e a acidez	7

1 A natureza dos ácidos e bases

Quando os químicos percebem que as reações de muitas substâncias têm características comuns, eles tentam definir uma classe de substâncias que caracterize esse padrão. Quando uma substância pertence a essa classe, eles imediatamente inferem muito de seu comportamento. Classificações desse tipo abrem a porta para a compreensão, reduzindo a necessidade de memorizar propriedades de cada substância encontrada. As reações das substâncias chamadas de *ácidos* e *bases* são uma excelente ilustração dessa abordagem. O comportamento dessas reações foi inicialmente identificado nos estudos de soluções de ácidos e bases em água que levaram às definições de Arrhenius de ácidos e bases (Tópico 3F). Entretanto, como reações semelhantes ocorrem em soluções não aquosas e mesmo na ausência de um solvente, os químicos perceberam que as definições originais deveriam ser substituídas por definições mais gerais.

1.1 Os ácidos e bases de Brønsted-Lowry

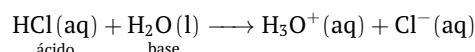
Em 1923, o químico dinamarquês Johannes Brønsted propôs que

- Um **ácido** é um doador de prótons.
- Uma **base** é um aceitador de prótons.

O termo *próton* nessas definições refere-se ao íon hidrogênio, H^+ . Um ácido é uma espécie que contém um **átomo de hidrogênio ácido**, isto é, um átomo de hidrogênio que pode ser transferido na forma do núcleo, o próton, a outra espécie, que age como base. As mesmas definições foram propostas independentemente pelo químico inglês Thomas Lowry, e a teoria nelas baseada é chamada de **teoria de Brønsted-Lowry** de ácidos e bases. Um doador de prótons é conhecido como **ácido de Brønsted** e um aceitador de prótons, como **base de Brønsted**. Sempre que nos referirmos, aqui, a um *ácido* ou uma *base*, queremos dizer ácido de Brønsted ou base de Brønsted.

Uma substância só pode agir como um ácido na presença de uma base que possa aceitar os prótons ácidos. Um ácido não cede, simplesmente, seu hidrogênio ácido; o próton é transferido para a

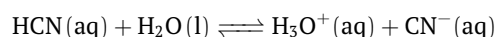
base. Na fase gás, a molécula de HCl permanece intacta. Quando, entretanto, a água dissolve o cloreto de hidrogênio, cada molécula de HCl transfere imediatamente um íon H^+ para uma molécula de H_2O vizinha, que, aqui, age como base.



Esse processo é uma **reação de transferência de próton**, uma reação em que um próton se transfere de uma molécula para outra. Dizemos que a molécula de HCl fica **desprotonada**. Como no equilíbrio praticamente todas as moléculas de HCl doam seus prótons para a água, o HCl é classificado como um ácido forte. Nesse caso, a reação de transferência de elétrons avança até se completar. O íon H_3O^+ é chamado de íon hidrônio.

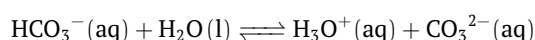
NOTA DE BOA PRÁTICA O íon hidrônio é fortemente hidratado em solução, e existem algumas evidências de que a espécie é mais bem representada por $H_9O_4^+$ (ou mesmo *clusters* maiores com moléculas de água ligadas a um próton). Um íon hidrogênio em água é algumas vezes representado por $H^+(aq)$, mas você precisa lembrar sempre que H^+ livre não existe em água e que H_3O^+ é uma representação melhor porque indica que uma base de Brønsted (H_2O) aceitou um próton.

Outro exemplo de ácido é o cianeto de hidrogênio, HCN, que pode transferir seu próton para a água ao formar a solução conhecida como ácido cianídrico, $HCN(aq)$. Entretanto, somente uma pequena fração das moléculas de HCN doa seus prótons e, portanto, como vimos no Tópico 3F, o HCN é classificado como um ácido fraco em água. A reação de transferência de um próton é escrita como um equilíbrio:



Como todos os equilíbrios químicos, esse é dinâmico, e deveríamos pensar que os prótons trocam incessantemente de posição entre as moléculas de HCN e de H_2O , fornecendo uma concentração baixa, porém constante, de íons CN^- e H_3O^+ . A reação de transferência de próton de um ácido forte, como HCl, para a água também é dinâmica, mas o equilíbrio está tão próximo da formação dos produtos, que é representado somente pela reação direta, com uma seta simples.

No Tópico 3F, um ácido de Arrhenius foi definido como um composto que produz íons hidrônio em água e uma base de Arrhenius, como um composto que produz íons hidróxido em água. A definição de Brønsted é mais geral porque inclui a possibilidade de que um íon seja um ácido (uma opção não permitida pela definição de Arrhenius). Por exemplo, um íon hidrogenocarbonato, HCO_3^- , uma das espécies presentes em águas naturais, pode agir como um doador de prótons e doar um próton para uma molécula de H_2O :

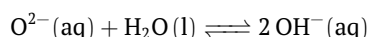


A distinção entre ácidos fortes e fracos pode ser sumariada como:

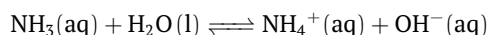
- **Ácido forte:** quase todas as moléculas estão desprotonadas em solução.
- **Ácido fraco:** somente uma pequena fração das moléculas ou dos íons está desprotonada em solução.

A força de um ácido depende do solvente, e um ácido que é forte em água pode ser fraco em outro solvente e vice-versa. Como, porém, praticamente todas as reações e organismos vivos e muitas reações de laboratório ocorrem em água, a menos que seja especificado o contrário, o solvente citado aqui é a água.

Uma base de Brønsted tem um par de elétrons livres a que o próton pode se ligar. Por exemplo, o íon óxido, O^{2-} , é uma base de Brønsted. Na dissolução de CaO em água, o forte campo elétrico do pequeno íon O^{2-} , com muita carga, retira um próton de uma molécula de H_2O vizinha. Nesse processo, uma ligação covalente coordenada se forma entre o próton e um par isolado de elétrons do íon óxido. Ao aceitar o próton, o íon óxido fica protonado. Cada íon óxido presente aceita um próton da água e, portanto, O^{2-} é um exemplo de uma base forte em água, uma espécie totalmente protonada. A seguinte reação ocorre quase completamente:



Outro exemplo de base de Brønsted é a amônia. Quando uma molécula de NH_3 está em água, o par de elétrons do átomo de nitrogênio aceita um próton da molécula de H_2O :



Como a molécula de NH_3 é eletricamente neutra, ela tem um poder de retirar elétrons muito menor do que o do íon óxido. Como resultado, somente uma pequena porção das moléculas de NH_3 converte-se em íons NH_4^{+} . A amônia é, portanto, um exemplo de base fraca. Todas as aminas, derivados orgânicos da amônia, como a metilamina, CH_3NH_2 , são bases fracas em água. Como o equilíbrio de transferência de prótons em uma solução de amônia em água é dinâmico, os prótons são incessantemente trocados entre as moléculas de NH_3 e H_2O com uma pequena concentração constante de íons NH_4^{+} e OH^{-} . A transferência de próton para a base forte O^{2-} também é dinâmica, mas como o equilíbrio está fortemente deslocado na direção dos produtos, como no caso do ácido forte, ele é representado pela reação direta, com uma única seta.

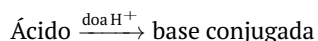
A distinção entre bases fortes e fracas pode ser sumariada como:

- **Base forte:** quase todas as moléculas ou íons estão protonados em solução.
- **Base fraca:** somente uma pequena fração das moléculas ou íons está protonada em solução.

Como no caso dos ácidos, a força da base depende do solvente: uma base forte em água pode ser fraca em outro solvente e vice-versa.

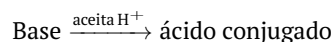
ATENÇÃO Os óxidos e hidróxidos dos metais alcalinos e alcalino-terrosos não são bases de Brønsted: os íons óxido e hidróxido que os formam é que são as bases (os cátions são íons espectadores). Contudo, por conveniência os químicos normalmente se referem a esses compostos como bases.

O produto formado a partir da molécula de um ácido quando ela transfere um próton para a água também pode aceitar um próton dela e, com isso, ser classificado como base. Por exemplo, o íon CN^{-} , produzido quando HCN perde um próton, pode aceitar um próton de uma molécula vizinha de H_2O para formar HCN novamente. Assim, de acordo com a definição de Brønsted, CN^{-} é uma base. Ela é chamada de **base conjugada** do ácido HCN. Em geral, a base conjugada de um ácido é a espécie produzida quando ele doa um próton:



Como HCN é o ácido que se forma quando um próton se transfere para um íon cianeto, ele é **ácido conjugado** da base CN^{-} . Em

geral, o ácido conjugado é a espécie produzida quando uma base aceita um próton:



EXEMPLO 1 Determinação das fórmulas de ácidos e bases conjugados

Determine a fórmula das espécies.

- Ácido conjugado de HCO_3^{-} .
- Base conjugada de OH^{-} .

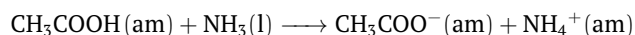
Etapas 1. Determine a fórmula do ácido conjugado.

A fórmula do ácido conjugado de uma base tem um íon H^{+} a mais do que a base. O ácido conjugado de HCO_3^{-} é o H_2CO_3 .

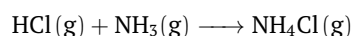
Etapas 2. Determine a fórmula da base conjugada.

A fórmula da base conjugada de um ácido tem um íon H^{+} a menos do que o ácido. A base conjugada de OH^{-} é o íon O^{2-} .

As definições de Brønsted de ácidos e bases também se aplicam a espécies em outros solventes que não a água e mesmo à fase gás, em que não há solvente. Por exemplo, quando ácido acético puro é adicionado a amônia líquida, ocorre transferência de prótons e o seguinte equilíbrio é atingido:



(O símbolo am indica que a espécie está dissolvida em amônia líquida.) Um exemplo de transferência de próton em fase gás é a reação entre os gases cloreto de hidrogênio e amônia. Eles produzem um pó fino de cloreto de amônio, que é frequentemente encontrado cobrindo superfícies em laboratórios de química:



Um ácido de Brønsted é um doador de prótons e uma base de Brønsted é um aceitador de prótons. A base conjugada de um ácido é a base formada quando o ácido doou o próton. O ácido conjugado de uma base é o ácido que se formou quando a base aceitou o próton. Um ácido forte está completamente desprotonado em solução; um ácido fraco está parcialmente desprotonado em solução. Uma base forte está completamente protonada em solução; uma base fraca está parcialmente protonada em solução.

1.2 Os ácidos e bases de Lewis

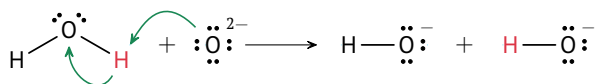
A teoria de Brønsted-Lowry tem o foco na transferência de prótons de uma espécie para outra. Entretanto, os conceitos de ácido e base são mais amplos do que a simples transferência de prótons. Muitas outras substâncias podem ser classificadas como ácidos ou bases pela definição desenvolvida por G. N. Lewis:

- Um **ácido de Lewis** é um aceitador de par de elétrons.
- Uma **base de Lewis** é um doador de par de elétrons.

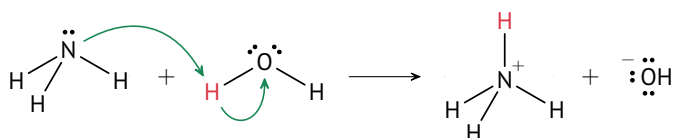
Quando uma base de Lewis doa um par de elétrons a um ácido de Lewis, as duas espécies partilham um par de elétrons a partir de uma ligação covalente coordenada. Um próton (H^{+}) é um aceitador de par de elétrons. Portanto, ele é um ácido de Lewis, porque ele pode unir-se a (aceitar) um par de elétrons isolados de

uma base de Lewis. Em outras palavras, um ácido de Brønsted é o fornecedor de um ácido de Lewis particular, o próton.

A teoria de Lewis é mais geral do que a teoria de Brønsted-Lowry. Por exemplo, átomos e íons de metais podem agir como ácidos de Lewis, como na formação de $\text{Ni}(\text{CO})_4$ a partir de átomos de níquel (o ácido de Lewis) e monóxido de carbono (a base de Lewis), mas eles não são ácidos de Brønsted. Contudo, toda base de Brønsted é um tipo especial de base de Lewis, uma substância que pode utilizar um par de elétrons isolado para formar uma ligação covalente com um próton. Por exemplo, o íon óxido é uma base de Lewis. Ele forma uma ligação covalente coordenada com o próton, um ácido de Lewis, fornecendo o par de elétrons da ligação:

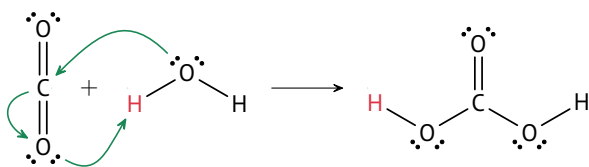


As setas curvas mostram a direção do fluxo imaginário de elétrons. De modo semelhante, quando a amônia, NH_3 , uma base de Lewis, dissolve em água, algumas das moléculas aceitam prótons das moléculas de água:



Um ponto importante é que as entidades consideradas ácidos e bases são diferentes dependendo da teoria. Na teoria de Lewis, o próton é um ácido; na teoria de Brønsted, a espécie que fornece o próton é o ácido. Em ambas as teorias, a espécie que aceita um próton é uma base; na teoria de Arrhenius, o composto que fornece o aceitador de prótons é a base.

Muitos óxidos de não metais são ácidos de Lewis que reagem com água para dar ácidos de Brønsted. Um exemplo é a reação de CO_2 com água:



Nesta reação, o átomo de C de CO_2 , o ácido de Lewis, aceita um par de elétrons do átomo de O de uma molécula de água, a base de Lewis, e um próton migra de um átomo de oxigênio de H_2O para um átomo de oxigênio de CO_2 . O produto, a molécula de H_2CO_3 , é um ácido de Brønsted.

Como a transferência de prótons tem um papel muito especial na química, as definições dadas por Brønsted são essenciais no estudo da maior parte dos tópicos deste foco. Contudo, as definições de Lewis desempenham um papel importante na química de íons dos metais do grupo d.

Um ácido de Lewis é um aceitador de par de elétrons. Uma base de Lewis é um doador de par de elétrons. Um próton atua como um ácido de Lewis que se liga a um par isolado de elétrons fornecido por uma base de Lewis.

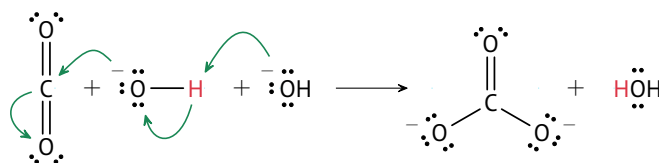
1.3 Os óxidos ácidos, básicos e anfotéricos

Um **óxido ácido** é um óxido que reage com água para formar uma solução de um ácido de Brønsted. Um exemplo é o CO_2 , que forma H_2CO_3 . Os óxidos ácidos são compostos moleculares, como o

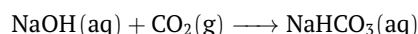
CO_2 , que atuam como ácidos de Lewis. O dióxido de carbono, por exemplo, reage com o OH^- presente nas soluções de hidróxido de sódio em água:



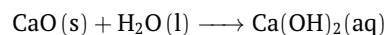
Você pode ter uma ideia da complexidade subjacente desta reação aparentemente simples observando que ela envolve o ataque do OH^- , que age como base de Lewis, ao CO_2 e a transferência de próton para outro íon OH^- que age como base de Brønsted (embora estes processos estejam sendo mostrados juntos aqui, eles não ocorrem em uma etapa):



A crosta branca que aparece, às vezes, nas pastilhas de hidróxido de sódio é uma mistura de carbonato de sódio formado dessa maneira e de hidrogenocarbonato de sódio formado em uma reação semelhante:



Um **óxido básico** é um óxido que aceita prótons da água para formar uma solução de íons hidróxido, como na reação:

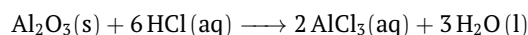


Os óxidos básicos são compostos iônicos que reagem com ácidos para dar um sal e água. Por exemplo, o óxido de magnésio, um óxido básico, reage com ácido clorídrico:

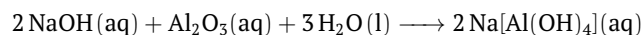


Nesta reação, a base O^{2-} aceita dois prótons dos íons hidrônio da solução de ácido clorídrico.

Os metais formam, em geral, óxidos básicos e os não metais formam óxidos ácidos, mas o que acontece com os elementos que ficam na fronteira diagonal entre os metais e os não metais? Nessa região, do berílio ao polônio, o caráter de metal funde-se com o caráter de não metal, e os óxidos desses elementos têm caráter ácido e caráter básico. Substâncias que reagem com ácidos e com bases são chamadas de **anfóteras**, da palavra grega para *ambos*. O óxido de alumínio, Al_2O_3 , por exemplo, é anfótero. Ele reage com ácidos:



e com bases



O produto da segunda reação é o aluminato de sódio, que contém o íon aluminato, $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$. O caráter ácido, anfotérico ou básico dos óxidos dos metais do bloco d depende de seu estado de oxidação.

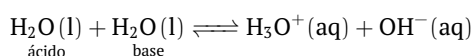
Os metais formam óxidos básicos e os não metais formam óxidos ácidos. Os elementos da linha diagonal, do berílio ao polônio, e vários metais do bloco d formam óxidos anfóteros.

1.4 A troca de prótons entre moléculas de água

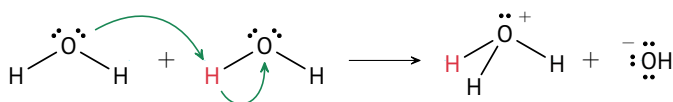
Uma importante consequência das definições de Brønsted de ácidos e bases é que a mesma substância pode funcionar como ácido e como base. Por exemplo, você viu que uma molécula de água aceita um próton de uma molécula de ácido (como HCl ou HCN) para formar um íon H_3O^+ . Logo, a água é uma base. Entretanto, uma molécula de água pode doar um próton a uma base (como O^{2-} ou NH_3) e tornar-se um íon OH^- . Assim, a água é, também, um ácido. Portanto, a água é **anfiprótica**, isto é, ela pode agir como doadora e como aceitadora de prótons.

ATENÇÃO Atente para a distinção entre *anfotérico* e *anfiprótico*. O metal alumínio é anfotérico (reage com ácidos e com bases), mas não tem átomos de hidrogênio para doar como prótons, logo não é anfiprótico.

A transferência de prótons entre moléculas de água ocorre até mesmo em água pura, com uma molécula agindo como doador de prótons e outra como aceitador de prótons:



Mais detalhadamente, a reação direta, mostrada com as setas curvas que ilustram como os elétrons migram e o íon hidrogênio transferido sinalizado em destaque, é



A reação é muito rápida em ambas as direções, e o equilíbrio está sempre presente na água e em suas soluções. Em cada copo de água, prótons dos átomos de hidrogênio migram incessantemente de uma molécula para outra. Esse tipo de reação, em que uma molécula transfere um próton para outra molécula idêntica, é chamado de **autoprotólise**.

A constante de equilíbrio da reação de autoprotólise é

$$K_w = \frac{a_{\text{H}_3\text{O}^+} a_{\text{OH}^-}}{(a_{\text{H}_2\text{O}})^2}$$

Em soluções diluídas em água, o solvente está quase puro, logo sua atividade pode ser considerada como igual a $a_{\text{H}_2\text{O}} = 1$. A expressão resultante é chamada de constante de autoprotólise da água e é escrita como K_w :

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

Como vimos no Tópico 2G, a atividade de um soluto J em uma solução diluída é aproximadamente igual à concentração molar relativa à concentração molar padrão, $[J]/c^\circ$, com $c^\circ = 1 \text{ mol L}^{-1}$, logo uma forma prática dessa expressão é:

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

em que, como no Tópico 2G, a expressão é simplificada pela substituição de $[J]/c^\circ$ por $[J]$, interpretando-a como o valor da concentração molar em mols por litro, sem as unidades.

Em água pura, em 25°C , as concentrações molares de H_3O^+ e OH^- são iguais (o líquido é eletricamente neutro) e têm o valor experimental $1 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$. Portanto, em 25°C (a única temperatura usada aqui, a menos que seja afirmado o contrário),

$$K_w = (1 \times 10^{-7}) \times (1 \times 10^{-7}) = 1 \times 10^{-14}$$

As concentrações de H_3O^+ e OH^- são muito pequenas em água pura, o que explica por que a água pura é tão má condutora de eletricidade.

PONTO PARA PENSAR

A reação de autoprotólise é endotérmica. Você espera que K_w aumente ou diminua com a temperatura crescente?

É importante lembrar que K_w não é fundamentalmente diferente das constantes de equilíbrio estudadas no Tópico 2F. Como K_w é uma constante de equilíbrio, o produto das concentrações dos íons H_3O^+ e OH^- é sempre igual a K_w . Quando a concentração de íons H_3O^+ é aumentada com a adição de ácido, a concentração de íons OH^- decresce imediatamente, para manter o valor de K_w . Alternativamente, quando a concentração de íons OH^- é aumentada com a adição de base, a concentração de íons H_3O^+ diminui. O equilíbrio de autoprotólise interliga as concentrações de H_3O^+ e OH^- como uma gangorra; quando uma sobe, a outra desce (Figura 1).

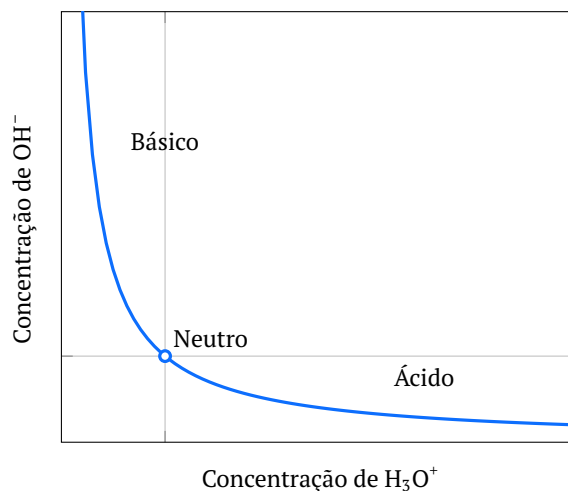


FIGURA 1 O produto das concentrações dos íons hidrônio e hidróxido em água é constante. Se a concentração de um tipo de íon cresce, a do outro decresce, para manter constante o produto das concentrações.

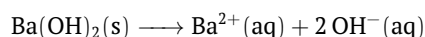
EXEMPLO 2 Cálculo da concentração de íons em uma solução de um hidróxido de metal

Considere uma solução $0,003 \text{ mol L}^{-1}$ de hidróxido de bário.

- Calcule a concentração de íons OH^- nessa solução.
- Calcule a concentração de íons H_3O^+ nessa solução.

Etapa 1. Encontre a razão molar entre o íon hidróxido e o hidróxido de bário.

Como o bário é um metal alcalino-terroso, o $\text{Ba}(\text{OH})_2$ dissocia quase completamente em água para dar íons Ba^{2+} e OH^- .



Etapa 2. Calcule a concentração de íons hidróxido a partir da concentração de soluto.

$$[\text{OH}^-] = 2 \times (0,003 \text{ mol L}^{-1}) = \boxed{0,006 \text{ mol L}^{-1}}$$

Etapa 3. Calcule a concentração de íons hidrônio.

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

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{1 \times 10^{-14}}{0,006} = 1,7 \times 10^{-12} \text{ mol L}^{-1}$$

Nas soluções em água, as concentrações dos íons H_3O^+ e OH^- estão relacionadas pelo equilíbrio de autoprotólise. Se uma concentração aumenta, a outra diminui para manter o valor de K_w .

2 A escala de pH

Uma dificuldade em descrever quantitativamente as concentrações de ácidos e bases é que a concentração de íons H_3O^+ pode variar em muitas ordens de grandeza: em algumas soluções, pode ser maior do que 1 mol L^{-1} e, em outras, menor do que $1 \times 10^{-14} \text{ mol L}^{-1}$. Os químicos evitam a dificuldade de lidar com essa faixa extensa de valores indicando a concentração do íon hidrônio em termos do **pH** da solução, isto é, o logaritmo negativo (na base 10) da atividade do íon hidrônio:

$$\text{pH} = -\log a_{\text{H}_3\text{O}^+}$$

em que (para soluções suficientemente diluídas para serem tratadas como ideais) e, como no Tópico 2G, a expressão é simplificada fazendo $[\text{H}_3\text{O}^+]$ igual à concentração de H_3O^+ em mols por litro e retirando as unidades e escrevendo

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

Assim, o pH da água pura, em que a concentração dos íons H_3O^+ é 1×10^{-7} , em 25°C , é

$$\text{pH} = -\log(1 \times 10^{-7}) = 7$$

PONTO PARA PENSAR

Você espera que o pH da água pura aumente ou diminua com o aumento da temperatura?

2.1 A interpretação do pH

O sinal negativo na definição do pH significa que, quanto maior for a concentração molar de H_3O^+ , menor será o pH. Por exemplo, se a concentração do H_3O^+ for 1×10^{-7} , o pH será 7, mas se ela aumentar para 1×10^{-6} , o pH cairá para 6. Como mostra o exemplo, uma mudança de uma unidade de pH significa que a concentração dos íons H_3O^+ varia 10 vezes. É importante lembrar que (em 25°C):

- O pH de uma solução básica é maior do que 7.
- O pH de uma solução neutra, como a água pura, é 7.
- O pH de uma solução ácida é menor do que 7.

A maior parte das soluções usadas em química está na faixa de pH entre 0 e 14, mas valores fora dessa faixa são possíveis.

PONTO PARA PENSAR

Um pH pode ser negativo? Se sim, o que isso significaria?

EXEMPLO 3 Cálculo do pH a partir de uma concentração

O pH aproximado de uma solução em água pode ser estimado com rapidez com um papel indicador universal, que muda de cor em diferentes valores de pH. Medidas mais precisas são feitas com um *medidor de pH*. Este instrumento é um voltímetro ligado a dois eletrodos que mergulham na solução. A diferença de potencial elétrico nos eletrodos é proporcional ao pH (como será explicado no Tópico 2L). Logo, como a escala do medidor está calibrada, o pH pode ser lido diretamente.

Para converter o pH em concentração de íons H_3O^+ , inverte o sinal do pH e tome o antilogaritmo.

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} \text{ mol L}^{-1}$$

EXEMPLO 4 Cálculo da concentração de íons hidrônio a partir do pH

Uma solução tem $\text{pH} = 4,3$.

Calcule a concentração de íons hidrônio nessa solução.

Etapa 1. Use a definição de pH.

$$\text{De } [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} \text{ mol L}^{-1}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-4,3} \text{ mol L}^{-1} = 5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$$

O suco fresco de limão tem $\text{pH} = 2,2$, que corresponde à concentração de íons H_3O^+ igual a 6 mmol L^{-1} . A chuva natural (não poluída), cuja acidez é decorrente principalmente do dióxido de carbono dissolvido, tem pH em torno de 5,7. Um rejeito em água é definido como *corrosivo* se o pH for inferior a 2 (muito ácido) ou superior a 11,5 (muito básico).

A escala de pH é usada para indicar a concentração molar dos íons H_3O^+ : $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$. Um $\text{pH} > 7$ indica que a solução é básica e um $\text{pH} < 7$ indica que ela é ácida. Uma solução neutra tem $\text{pH} = 7$.

2.2 O pOH de soluções

Muitas expressões quantitativas que envolvem ácidos e bases são extremamente simplificadas quando usamos logaritmos. A quantidade pX é uma generalização de pH:

$$\text{pX} = -\log X$$

Por exemplo, pOH é definido como

$$\text{pOH} = -\log a_{\text{OH}^-}$$

que, pela mesma razão do pH, é simplificada como

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

O pOH é conveniente para expressar as concentrações dos íons OH^- em solução. Por exemplo, na água pura, em que a concentração dos íons OH^- é $1 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$, o pOH é 7. Do mesmo modo, entendemos para pK_w , que

$$\text{pK}_w = -\log K_w = 14$$

Os valores de pH e pOH de uma solução aquosa estão relacionados. Para encontrar a relação, comece com a expressão da constante

de autoprotólise da água, $K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$. Tome os logaritmos dos dois lados:

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

Agora use $\log ab = \log a + \log b$ para obter

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

A multiplicação dos dois lados da equação por -1 dá

$$\overbrace{(-\log [\text{H}_3\text{O}^+])}^{\text{pH}} + \overbrace{(-\log [\text{OH}^-])}^{\text{pOH}} = \overbrace{(-\log K_w)}^{\text{p}K_w}$$

que é o mesmo que

$$\text{pH} + \text{pOH} = \text{p}K_w$$

Como $\text{p}K_w = 14$ em 25°C , nesta temperatura

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

A Equação XXXX mostra que o pH e o pOH de uma solução têm valores complementares: se um aumenta, o outro diminui, para que a soma permaneça constante.

EXEMPLO 5 Cálculo do pH a partir do pOH

O pH e o pOH de uma solução relacionam-se pela expressão $\text{pH} + \text{pOH} = \text{p}K_w$.

3 Os ácidos e bases fracos

Soluções de ácidos diferentes com a mesma concentração podem não ter o mesmo pH. Por exemplo, o pH de uma solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de CH_3COOH é próximo de 3, mas o pH de uma solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de HCl é próximo de 1. Isto é, a concentração de H_3O^+ na solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de CH_3COOH é menor do que na solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de HCl . Do mesmo modo, a concentração de OH^- é menor em uma solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de NH_3 do que em uma solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de NaOH . A explicação é que, em água, CH_3COOH não está completamente desprotonado e NH_3 não está completamente protonado. Portanto, o ácido acético e a amônia são, respectivamente, um ácido fraco e uma base fraca. A desprotonação incompleta de CH_3COOH explica por que soluções de HCl e CH_3COOH com a mesma concentração reagem com metais em velocidades diferentes.

A maior parte dos ácidos e bases que existem na natureza é fraca. Por exemplo, a acidez natural das águas dos rios é decorrente da presença do ácido carbônico (H_2CO_3 , vindo do CO_2 dissolvido), íons hidrogenofosfato, HPO_4^{2-} , e di-hidrogenofosfato, H_2PO_4^- (da degradação dos fertilizantes), ou ácidos carboxílicos provenientes da degradação de tecidos de plantas. De modo semelhante, a maior parte das bases de ocorrência natural são fracas. Elas vêm, com frequência, da decomposição na ausência de ar de compostos que contêm nitrogênio. Por exemplo, o odor de peixe morto é devido a aminas, que são bases fracas.

3.1 As constantes de acidez e basicidade

Quando você pensa na composição molecular de uma solução de um ácido fraco em água, imagina uma solução que contenha

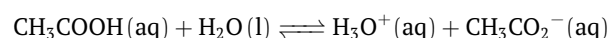
- Moléculas ou íons ácidos,

- Baixas concentrações de íons H_3O^+ e da base conjugada do ácido formados por transferência de prótons para as moléculas de água, e
- Uma concentração extremamente pequena de íons OH^- , que mantém o equilíbrio de autoprotólise.

Todas essas espécies estão em um equilíbrio dinâmico incessante. Do mesmo modo, no caso de uma solução de base fraca, imaginamos

- As moléculas ou íons básicos,
- Pequenas concentrações de íons OH^- e do ácido conjugado da base,
- Uma concentração extremamente pequena de íons H_3O^+ , que mantém o equilíbrio de autoprotólise.

Um indicador da força de um ácido ou uma base é a magnitude da constante de equilíbrio da transferência de prótons para ou do solvente. Por exemplo, para o ácido acético em água,



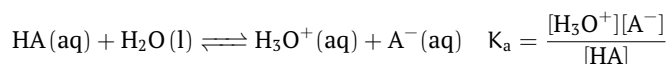
a constante de equilíbrio é

$$K = \frac{a_{\text{H}_3\text{O}^+} a_{\text{CH}_3\text{CO}_2^-}}{a_{\text{CH}_3\text{COOH}} a_{\text{H}_2\text{O}}}$$

Como as únicas soluções que estamos examinando são diluídas e a água é quase pura, a atividade de H_2O pode ser considerada igual a 1. A expressão resultante é chamada de constante de acidez, K_a . A aproximação de substituir as atividades das espécies de soluto pelos valores numéricos das concentrações molares permite expressar a constante de acidez do ácido acético como

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{CH}_3\text{CO}_2^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

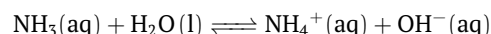
O valor experimental de K_a para o ácido acético, em 25°C , é $1,8 \times 10^{-5}$. Esse valor pequeno indica que só uma pequena parte das moléculas de CH_3COOH doa seus prótons quando dissolvida em água. Cerca de 99 em cada 100 moléculas de CH_3COOH permanecem intactas em uma solução 1 mol L^{-1} de CH_3COOH , mas o valor real depende da concentração do ácido (Tópico 2H). Esse valor é típico dos ácidos fracos em água. Em geral, a constante de acidez de um ácido HA é



A Tabela 1 lista as constantes de acidez de alguns ácidos fracos em água.

black

Para a transferência de prótons de uma base como a amônia em água, o equilíbrio é



e a constante de equilíbrio é

$$K = \frac{a_{\text{NH}_4^+} a_{\text{OH}^-}}{a_{\text{NH}_3} a_{\text{H}_2\text{O}}}$$

Em soluções diluídas, a água é quase pura, e sua atividade pode ser considerada como igual a 1. Com essa aproximação, obtemos a **constante de basicidade**, K_b . Se por outra aproximação as atividades das espécies do soluto forem substituídas pelos valores numéricos das concentrações molares, a constante de basicidade da amônia pode ser expressa como

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

TABELA 1 Constantes de acidez em 25 °C		
Ácido	K _a	pK _a
ácido tricloroacético, CCl ₃ COOH	3,0 × 10 ⁻¹	0,52
ácido benzenossulfônico, C ₆ H ₅ SO ₃ H	2,0 × 10 ⁻¹	0,70
ácido iódico, HIO ₃	1,7 × 10 ⁻¹	0,77
ácido sulfuroso, H ₂ SO ₃	1,5 × 10 ⁻²	1,81
ácido cloroso, HClO ₂	1,0 × 10 ⁻²	2,00
ácido fosfórico, H ₃ PO ₄	7,6 × 10 ⁻³	2,12
ácido cloroacético, CH ₂ ClCOOH	1,4 × 10 ⁻³	2,85
ácido láctico, CH ₃ CH(OH)COOH	8,4 × 10 ⁻⁴	3,08
ácido nitroso, HNO ₂	4,3 × 10 ⁻⁴	3,37
ácido fluorídrico, HF	3,5 × 10 ⁻⁴	3,45
ácido fórmico, CHCOOH	1,8 × 10 ⁻⁴	3,75
ácido benzoico, C ₆ H ₅ COOH	6,5 × 10 ⁻⁵	4,19
ácido acético, CH ₃ COOH	1,8 × 10 ⁻⁵	4,75
ácido carbônico, H ₂ CO ₃	4,3 × 10 ⁻⁷	6,37
ácido hipocloroso, HClO	3,0 × 10 ⁻⁸	7,53
ácido hipobromoso, HBrO	2,0 × 10 ⁻⁹	8,69
ácido ácido bórico, B(OH) ₃	7,2 × 10 ⁻¹⁰	9,14
ácido cianídrico, HCN	4,9 × 10 ⁻¹⁰	9,31
fenol, C ₆ H ₅ OH	1,3 × 10 ⁻¹⁰	9,89
ácido hipoiódoso, HIO	2,3 × 10 ⁻¹¹	10,64

O valor experimental de K_b da amônia em água em 25 °C é 1,8 × 10⁻⁵. Esse valor pequeno indica que só uma pequena fração das moléculas de NH₃ está presente como NH₄⁺. Os cálculos do equilíbrio deste tipo descritos no Tópico 2H mostram que apenas 1 em cada 100 moléculas está protonada em uma solução típica. Em geral, a constante de basicidade de uma base B em água é

$$B(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons HB^+(aq) + OH^-(aq) \quad K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]}$$

O valor de K_b nos diz o quanto a reação avançou para a direita. Quanto menor for o valor de K_b, menor é a capacidade da base de aceitar um próton. A Tabela 2 lista as constantes de basicidade de algumas bases fracas em água.

black
As constantes de acidez e de basicidade são comumente registradas na forma de seus logaritmos negativos. Por definição,

$$pK_a = -\log K_a \quad pK_b = -\log K_b$$

Quando pensar sobre a força dos ácidos e bases, você deve lembrar que:

- Quanto mais fraco for o ácido, menor é o valor de K_a e maior é o valor de pK_a.

Por exemplo, o pK_a do ácido tricloro-acético é 0,5 e o do ácido acético, um ácido muito mais fraco, está próximo de 5. O mesmo se aplica às bases:
- Quando mais fraca for a base, menor é o valor de K_b e maior é o valor de pK_b.

TABELA 2 Constantes de basicidade em 25 °C		
Base	K _b	pK _b
ureia, CO(NH ₂) ₂	1,3 × 10 ⁻¹⁴	13,90
anilina, C ₆ H ₅ NH ₂	4,3 × 10 ⁻¹⁰	9,37
piridina, C ₆ H ₅ N	1,8 × 10 ⁻⁹	8,75
hidroxilamina, NH ₂ OH	1,1 × 10 ⁻⁸	7,97
nicotina, C ₁₀ H ₁₄ N ₂	1,0 × 10 ⁻⁶	5,98
morfina, C ₁₇ H ₁₉ O ₃ N	1,6 × 10 ⁻⁶	5,79
hidrazina, NH ₂ NH ₂	1,7 × 10 ⁻⁶	5,77
amônia, NH ₃	1,8 × 10 ⁻⁵	4,75
trimetilamina, (CH ₃) ₃ N	6,5 × 10 ⁻⁵	4,19
metilamina, CH ₃ NH ₂	3,6 × 10 ⁻⁴	3,44
dimetilamina, (CH ₃) ₂ NH	5,4 × 10 ⁻⁴	3,27
etilamina, C ₂ H ₅ NH ₂	6,5 × 10 ⁻⁴	3,19
trietilamina, (C ₂ H ₅) ₃ N	1,0 × 10 ⁻³	2,99

Os valores de pK_a e pK_b estão incluídos nas Tabelas 1 e 2.

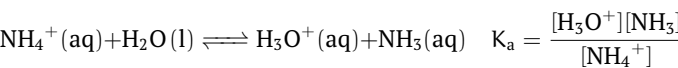
A capacidade de doação de prótons de um ácido é medida por sua constante de acidez. A capacidade de aceitação de prótons de uma base é medida por sua constante de basicidade. Quanto menores forem as constantes, menores as respectivas capacidades. Quanto maior for o valor de pK, mais fraco será o ácido ou a base.

3.2 A gangorra da conjugação

O ácido clorídrico é classificado como um ácido forte, porque está quase totalmente desprotonado em água. Como resultado, sua base conjugada, Cl⁻, deve ser uma aceitadora de prótons extremamente fraca (mais fraca do que a água, na verdade). Reciprocamente, o ácido acético é um ácido fraco. Sua base conjugada, o íon acetato, CH₃CO₂⁻, deve ser um aceitador de prótons relativamente bom que forma facilmente moléculas de CH₃COOH em água. Note igualmente que, como a metilamina, CH₃NH₂, é uma base mais forte do que a amônia (veja a Tabela 2), o ácido conjugado da metilamina — o íon metilamônio, CH₃NH₃⁺ — deve ser um doador de prótons mais fraco (em consequência, um ácido mais fraco) do que NH₄⁺. Em geral:

- Quanto mais forte for o ácido, mais fraca será sua base conjugada.
- Quanto mais forte for a base, mais fraco será seu ácido conjugado.

Para expressar as forças relativas de um ácido e sua base conjugada (um “par ácido-base conjugados”), examinaremos o caso especial do equilíbrio de transferência de prótons da amônia, a reação B, para a qual a constante de basicidade é K_b = [NH₄⁺][OH⁻]/[NH₃]. O equilíbrio de transferência de prótons do ácido conjugado da amônia, NH₄⁺, em água é:



A multiplicação das duas constantes de equilíbrio do par ácido-

base conjugado, K_a para NH_4^+ e K_b para NH_3 , dá

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

O produto à direita é a constante de autoprotólise K_w , logo

$$K_a \times K_b = K_w$$

A Equação XXX pode ser expressa de outra maneira, tomando os logaritmos nos dois lados da equação:

$$\log(K_a \times K_b) = \log K_a + \log K_b = \log K_w$$

A multiplicação de todos os termos da equação por -1 dá

$$\overbrace{(-\log K_a)}^{pK_a} + \overbrace{(-\log K_b)}^{pK_b} = \overbrace{-\log K_w}^{pK_w}$$

e, portanto,

$$pK_a + pK_b = pK_w$$

com $pK_w = 14$ em 25°C . Essa expressão se aplica a qualquer par ácido-base conjugado, com K_a sendo a constante de acidez do ácido e K_b , a constante de basicidade de sua base conjugada.

A Equação 4, em qualquer de suas formas, confirma a relação de *gangorra* entre as forças dos ácidos e as de suas bases conjugadas. Como K_w tem um valor constante em determinada temperatura, a Equação XXXXX diz que, se um ácido tem K_a alto, a base conjugada deve ter K_b baixo. Do mesmo modo, se uma base tem K_b alto, então seu ácido conjugado tem K_a baixo. A Equação XXXX nos diz que se o pK_a de um ácido é alto, então, o pK_b de sua base conjugada é baixo e vice-versa. Por exemplo, como o pK_b da amônia em água é 4,75, o pK_a de NH_4^+ é

$$pK_a = pK_w - pK_b = 14 - 4,75 = 9,25$$

Esse valor mostra que NH_4^+ é um ácido mais fraco do que o ácido bórico ($pK_a = 9,14$), porém mais forte do que o ácido cianídrico (HCN , $pK_a = 9,31$).

Embora a transferência de próton em uma solução de um ácido muito forte seja também um equilíbrio, a capacidade de doar prótons do ácido, HA, é tão mais forte do que a de H_3O^+ , que a transferência de prótons para a água é praticamente total. Como resultado, é possível dizer que a solução contém somente íons H_3O^+ e íons A^- . Quase não existem moléculas de HA na solução. Em outras palavras, a única espécie ácida presente em uma solução de um ácido forte em água, além das moléculas de H_2O , é o íon H_3O^+ . Como todos os ácidos fortes comportam-se como se fossem soluções do ácido H_3O^+ , dizemos que os ácidos fortes estão **nivelados** à força do ácido H_3O^+ em água.

EXEMPLO 6 Comparação da força de ácidos usando o pK_a

Foo

Quanto mais forte for um ácido, mais fraca será sua base conjugada; quanto mais forte for a base, mais fraco será o seu ácido conjugado.

3.3 A estrutura molecular e a acidez