

# Equilíbrio Ácido-Base

Gabriel Braun

Colégio e Curso Pensi, Coordenação de Química



## Sumário

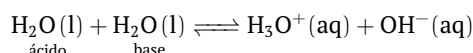
0.1	A troca de prótons entre moléculas de água . . . .	1
1	A escala de pH . . . . .	2
1.1	A interpretação do pH . . . . .	2
1.2	O pOH de soluções . . . . .	3
2	Os ácidos e bases fracos . . . . .	3
2.1	As constantes de acidez e basicidade . . . . .	3
2.2	A gangorra da conjugação . . . . .	5
2.3	A estrutura molecular e a acidez . . . . .	5

## 0.1 A troca de prótons entre moléculas de água

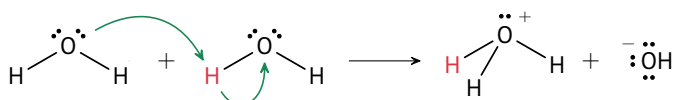
Uma importante consequência das definições de Brønsted de ácidos e bases é que a mesma substância pode funcionar como ácido e como base. Por exemplo, você viu que uma molécula de água aceita um próton de uma molécula de ácido (como HCl ou HCN) para formar um íon  $\text{H}_3\text{O}^+$ . Logo, a água é uma base. Entretanto, uma molécula de água pode doar um próton a uma base (como  $\text{O}^{2-}$  ou  $\text{NH}_3$ ) e tornar-se um íon  $\text{OH}^-$ . 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 aceitadora 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  $25^\circ\text{C}$ , as concentrações molares de  $\text{H}_3\text{O}^+$  e  $\text{OH}^-$  são iguais (o líquido é eletricamente neutro) e têm o valor experimental  $1 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ . Portanto, em  $25^\circ\text{C}$  (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  $\text{H}_3\text{O}^+$  e  $\text{OH}^-$  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  $\text{H}_3\text{O}^+$  e  $\text{OH}^-$  é sempre igual a  $K_w$ . Quando a concentração de íons  $\text{H}_3\text{O}^+$  é aumentada com a adição de ácido, a concentração de íons  $\text{OH}^-$  decresce imediatamente, para manter o valor de  $K_w$ . Alternativamente, quando a concentração de íons  $\text{OH}^-$  é aumentada com a adição de base, a concentração de íons  $\text{H}_3\text{O}^+$  diminui. O equilíbrio de autoprotólise interliga as concentrações de  $\text{H}_3\text{O}^+$  e  $\text{OH}^-$  como uma gangorra; quando uma sobe, a outra desce (Figura 1).

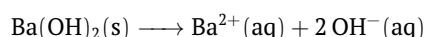
### EXEMPLO 1 Cálculo da concentração de íons em uma solução de um hidróxido de metal

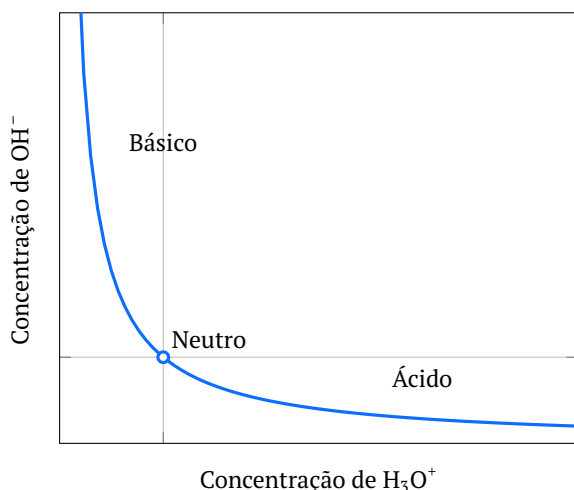
Considere uma solução  $0,003 \text{ mol L}^{-1}$  de hidróxido de bário.

- Calcule a concentração de íons  $\text{OH}^-$  nessa solução.
- Calcule a concentração de íons  $\text{H}_3\text{O}^+$  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  $\text{Ba}^{2+}$  e  $\text{OH}^-$ .





**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.

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

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

**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  $\text{H}_3\text{O}^+$  e  $\text{OH}^-$  estão relacionadas pelo equilíbrio de autoprotólise. Se uma concentração aumenta, a outra diminui para manter o valor de  $K_w$ .*

## 1 A escala de pH

Uma dificuldade em descrever quantitativamente as concentrações de ácidos e bases é que a concentração de íons  $\text{H}_3\text{O}^+$  pode variar em muitas ordens de grandeza: em algumas soluções, pode ser maior do que  $1 \text{ mol L}^{-1}$  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  $\text{H}_3\text{O}^+$  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  $\text{H}_3\text{O}^+$  é  $1 \times 10^{-7}$ , em  $25^\circ\text{C}$ , 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?

### 1.1 A interpretação do pH

O sinal negativo na definição do pH significa que, quanto maior for a concentração molar de  $\text{H}_3\text{O}^+$ , menor será o pH. Por exemplo, se a concentração do  $\text{H}_3\text{O}^+$  for  $1 \times 10^{-7}$ , o pH será 7, mas se ela aumentar para  $1 \times 10^{-6}$ , o pH cairá para 6. Como mostra o exemplo, uma mudança de uma unidade de pH significa que a concentração dos íons  $\text{H}_3\text{O}^+$  varia 10 vezes. É importante lembrar que (em  $25^\circ\text{C}$ ):

- 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 2 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  $\text{H}_3\text{O}^+$ , inverta o sinal do pH e tome o antilogaritmo.

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

### EXEMPLO 3 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  $\text{H}_3\text{O}^+$  igual a  $6 \text{ mmol L}^{-1}$ . 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  $\text{H}_3\text{O}^+$ :  $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$ . Um  $\text{pH} > 7$  indica que a solução é básica e um  $\text{pH} < 7$  indica que ela é ácida. Uma solução neutra tem  $\text{pH} = 7$ .*

## 1.2 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  $\text{OH}^-$  em solução. Por exemplo, na água pura, em que a concentração dos íons  $\text{OH}^-$  é  $1 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ , o pOH é 7. Do mesmo modo, entendemos para  $\text{pK}_w$ , 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

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

que é o mesmo que

$$\text{pH} + \text{pOH} = \text{pK}_w$$

Como  $\text{pK}_w = 14$  em  $25^\circ\text{C}$ , 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 4 Cálculo do pH a partir do pOH

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

## 2 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  $\text{CH}_3\text{COOH}$  é próximo de 3, mas o pH de uma solução  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{HCl}$  é próximo de 1. Isto é, a concentração de  $\text{H}_3\text{O}^+$  na solução  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{CH}_3\text{COOH}$  é menor do que na solução  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{HCl}$ . Do mesmo modo, a concentração de  $\text{OH}^-$  é menor em uma solução  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{NH}_3$  do que em uma solução  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{NaOH}$ . A explicação é que, em água,  $\text{CH}_3\text{COOH}$  não está completamente desprotonado e  $\text{NH}_3$  não está completamente protonado. Portanto, o ácido acético e a amônia são, respectivamente, um ácido fraco e uma base fraca. A desprotonação incompleta de  $\text{CH}_3\text{COOH}$  explica por que soluções de  $\text{HCl}$  e  $\text{CH}_3\text{COOH}$  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 ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ , vindo do  $\text{CO}_2$  dissolvido), íons hidrogenofosfato,  $\text{HPO}_4^{2-}$ , e di-hidrogenofosfato,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  (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.

### 2.1 As constantes de acidez e basicidade

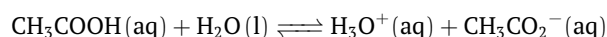
Quando você pensa na composição molecular de uma solução de um ácido fraco em água, imagina uma solução que contenha

- Moléculas ou íons ácidos,
- Baixas concentrações de íons  $\text{H}_3\text{O}^+$  e da base conjugada do ácido formados por transferência de prótons para as moléculas de água, e
- Uma concentração extremamente pequena de íons  $\text{OH}^-$ , 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  $\text{OH}^-$  e do ácido conjugado da base,
- Uma concentração extremamente pequena de íons  $\text{H}_3\text{O}^+$ , 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

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

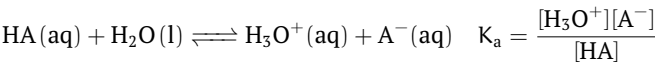
Como as únicas soluções que estamos examinando são diluídas e a água é quase pura, a atividade de  $\text{H}_2\text{O}$  pode ser considerada igual a 1. A expressão resultante é chamada de constante de acidez,  $K_a$ . A aproximação de substituir as atividades das espécies

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

de soluto pelos valores numéricos das concentrações molares permite expressar a constante de acidez do ácido acético como

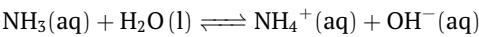
$$K_a = \frac{[H_3O^+][CH_3CO_2^-]}{[CH_3COOH]}$$

O valor experimental de K<sub>a</sub> para o ácido acético, em 25 °C, é 1,8 × 10<sup>-5</sup>. Esse valor pequeno indica que só uma pequena parte das moléculas de CH<sub>3</sub>COOH doa seus prótons quando dissolvida em água. Cerca de 99 em cada 100 moléculas de CH<sub>3</sub>COOH permanecem intactas em uma solução 1 mol L<sup>-1</sup> de CH<sub>3</sub>COOH, 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.

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



e a constante de equilíbrio é

$$K = \frac{a_{NH_4^+} a_{OH^-}}{a_{NH_3} a_{H_2O}}$$

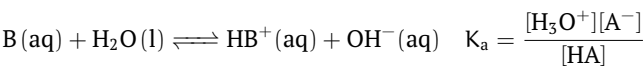
Em soluções diluídas, a água é quase pura, e sua atividade pode ser considerada como igual a 1. Com essa aproximação, obtemos

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

a **constante de basicidade**, K<sub>b</sub>. 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

$$K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]}$$

O valor experimental de K<sub>b</sub> da amônia em água em 25 °C é 1,8 × 10<sup>-5</sup>. Esse valor pequeno indica que só uma pequena fração das moléculas de NH<sub>3</sub> está presente como NH<sub>4</sub><sup>+</sup>. 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



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

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<sub>a</sub> e maior é o valor de pK<sub>a</sub>.

Por exemplo, o pK<sub>a</sub> 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<sub>b</sub> e maior é o valor de pK<sub>b</sub>.

Os valores de pK<sub>a</sub> e pK<sub>b</sub> estão incluídos nas Tabelas 1 e 2.

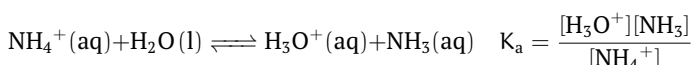
*A capacidade de doação de prótons de um ácido é medida por sua constante de acidez. A capacidade de aceitação de prótons de uma base é medida por sua constante de basicidade. Quanto menores forem as constantes, menores as respectivas capacidades. Quanto maior for o valor de  $pK$ , mais fraco será o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

## 2.2 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,  $CH_3CO_2^-$ , deve ser um aceitador de prótons relativamente bom que forma facilmente moléculas de  $CH_3COOH$  em água. Note igualmente que, como a metilamina,  $CH_3NH_2$ , é uma base mais forte do que a amônia (veja a Tabela 2), o ácido conjugado da metilamina — o íon metilamônio,  $CH_3NH_3^+$  — deve ser um doador de prótons mais fraco (em consequência, um ácido mais fraco) do que  $NH_4^+$ . 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  $K_b = [NH_4^+][OH^-]/[NH_3]$ . O equilíbrio de transferência de prótons do ácido conjugado da amônia,  $NH_4^+$ , 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

$$\overbrace{\frac{[H_3O^+][NH_3]}{[NH_4^+]}}^{K_a} \times \overbrace{\frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]}}^{K_b} = [H_3O^+][OH^-]$$

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  $25^\circ C$ . 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 5 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.*

## 2.3 A estrutura molecular e a acidez