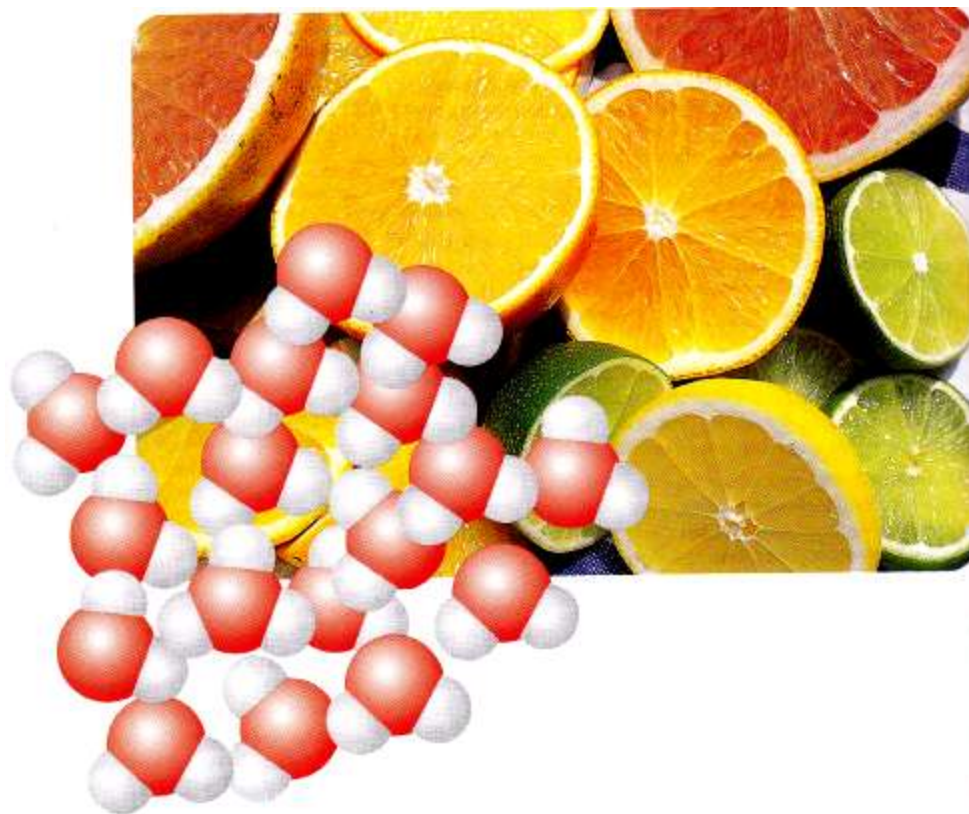


Equilíbrio Ácido-Base

Ácidos e Bases Fracos



pH de soluções

CH₃COOH (aq)
0,10 mol/dm³



pH= 2,9

HCl (aq)
0,10 mol/dm³



pH= 1

pH ?



[H₃O⁺]

<

[H₃O⁺]

PORQUÊ?

pH de soluções

Segundo Arrhenius

o ácido acético está apenas parcialmente ionizado
o ácido clorídrico está totalmente ionizado
logo o primeiro origina menos iões $[H^+]$ em solução

Segundo Bronsted-Lowry

o ácido acético está apenas parcialmente deprotonado
o ácido clorídrico está totalmente deprotonado
logo o primeiro origina menos iões $[H_3O^+]$ em solução

Estes dois compostos são exemplos de ácidos fraco e forte respectivamente

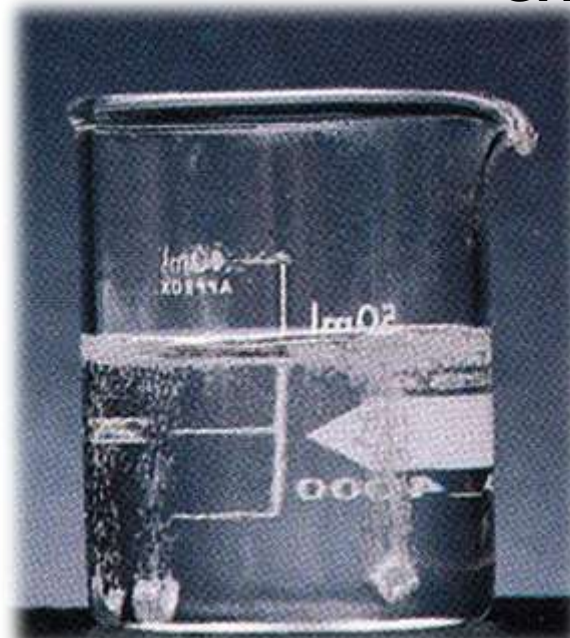
Diferente reatividade de ácidos com igual concentração

Igual massa de Mg foi adicionada às soluções aquosas ambas com iguais concentrações

HCl



CH₃COOH



Reagem com velocidades diferentes apesar de terem iguais concentrações

Equilíbrio de transferência de prótons

Transferência de prótons é uma das reacções mais rápidas, conhecidas em solução aquosa.

O que conduz a que ácidos e bases conjugadas estejam sempre em equilíbrio em solução aquosa.



Este equilíbrio de transferência de prótons é comum a todos os ácidos e bases em solução aquosa



Constantes de Equilíbrio

Os equilíbrios de transferência de prótons são descritos em termos de constantes de equilíbrio



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

Como o solvente é praticamente puro e as soluções são diluídas podemos considerar $[\text{H}_2\text{O}] = \text{cte}$

Constantes de Equilíbrio

Constante de Acidez

$$K_a = \frac{[H_3O^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$$

The acidity constant is also widely called the *ionization constant* and sometimes the *dissociation constant* of the acid. The constants K_a and K_c are related by $K_a = K_c[H_2O]$.

O valor experimental de K_a para o ácido acético a 25°C é de $1,8 \times 10^{-5}$

O valor pequeno diz-nos que apenas uma pequena porção de moléculas de ácido perdem os seus protões quando dissolvidas em água.

Podemos estimar **a fracção de moléculas deprotonadas** e veremos que o seu valor **depende da concentração do ácido**

Constantes de Equilíbrio



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

Constante de Basicidade

O valor experimental de K_b para o ácido acético a 25°C é de $1,8 \times 10^{-5}$

Constantes de Equilíbrio

As constantes de acidez e basicidade são frequentemente reportadas em termos de $-\log k$.

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

Quanto menor o valor de K , maior o valor de pK , mais fraco será o ácido ou a base

Quanto maior a constante de acidez, maior a capacidade de o ácido doar prótons; quanto maior a constante de basicidade, maior a capacidade que a base tem de aceitar prótons

TABELA 10.1 Constantes de acidez a 25°C*

Ácido	K_a	pK_a
ácido tricloroacético, CCl_3COOH	$3,0 \times 10^{-1}$	0,52
ácido benzeno sulfônico, $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{H}$	$2,0 \times 10^{-1}$	0,70
ácido iódico, HIO_3	$1,7 \times 10^{-1}$	0,77
ácido sulfuroso, H_2SO_3	$1,5 \times 10^{-2}$	1,81
ácido cloroso, HClO_2	$1,0 \times 10^{-2}$	2,00
ácido fosfórico, H_3PO_4	$7,6 \times 10^{-3}$	2,12
ácido cloroacético, CH_2ClCOOH	$1,4 \times 10^{-3}$	2,85
ácido láctico, $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$	$8,4 \times 10^{-4}$	3,08
ácido nitroso, HNO_2	$4,3 \times 10^{-4}$	3,37
ácido fluorídrico, HF	$3,5 \times 10^{-4}$	3,45
ácido fórmico, HCOOH	$1,8 \times 10^{-4}$	3,75
ácido benzóico, $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$	$6,5 \times 10^{-5}$	4,19
ácido acético, CH_3COOH	$1,8 \times 10^{-5}$	4,75
ácido carbônico, H_2CO_3	$4,3 \times 10^{-7}$	6,37
ácido hipocloroso, HClO	$3,0 \times 10^{-8}$	7,53
ácido hipobromoso, HBrO	$2,0 \times 10^{-9}$	8,69
ácido bórico, $\text{B}(\text{OH})_3^+$	$7,2 \times 10^{-10}$	9,14
ácido cianídrico, HCN	$4,9 \times 10^{-10}$	9,31
fenol, $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	$1,3 \times 10^{-10}$	9,89
ácido hipoiódoso, HIO	$2,3 \times 10^{-11}$	10,64

* Os valores de K_a listados aqui foram calculados a partir de valores de pK_a com mais algarismos significativos que os mostrados de forma a minimizar os erros de arredondamento. Valores para os ácidos polipróticos — aqueles capazes de doar mais de um próton — referem-se à primeira deprotonação.

* O equilíbrio de transferência de prótons é $\text{B}(\text{OH})_3(\text{aq}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + \text{B}(\text{OH})_4^-(\text{aq})$.

TABELA 10.2 Constantes de basicidade a 25°C*

Base	K_b	pK_b
uréia, $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	$1,3 \times 10^{-14}$	13,90
anilina, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	$4,3 \times 10^{-10}$	9,37
piridina, $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	$1,8 \times 10^{-9}$	8,75
hidroxilamina, NH_2OH	$1,1 \times 10^{-8}$	7,97
nicotina, $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2$	$1,0 \times 10^{-6}$	5,98
morfina, $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{O}_3\text{N}$	$1,6 \times 10^{-6}$	5,79
hidrazina, NH_2NH_2	$1,7 \times 10^{-6}$	5,77
amônia, NH_3	$1,8 \times 10^{-5}$	4,75
trimetilamina, $(\text{CH}_3)_3\text{N}$	$6,5 \times 10^{-5}$	4,19
metilamina, CH_3NH_2	$3,6 \times 10^{-4}$	3,44
dimetilamina, $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$	$5,4 \times 10^{-4}$	3,27
etilamina, $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$	$6,5 \times 10^{-4}$	3,19
trietilamina, $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$	$1,0 \times 10^{-3}$	2,99

* Os valores de K_b listados aqui foram calculados a partir de valores de pK_b com mais algarismos significativos os aqui mostrados para evitar erros de arredondamento.

A capacidade de oscilar entre dois estados: A Conjugação

Que relação existe entre a força de um ácido e da sua base conjugada?

O ácido clorídrico é classificado como um ácido forte porque está totalmente deprotonado em água. Como resultado, sua base conjugada, Cl^- , deve ser muito, muito fraca receptora de prótons. Reciprocamente, o ácido acético é um ácido fraco. A sua base conjugada, o ião CH_3CO_2^- , deve ser um receptor de prótons relativamente bom, porque ele prontamente forma moléculas de CH_3COOH em água.

A capacidade de oscilar entre dois estados: A Conjugação

Quanto mais forte o ácido, mais fraca será sua base conjugada.

Quanto mais forte a base, mais fraco será seu ácido conjugado.

São conclusões qualitativas. Devemos ser capazes de usar as constantes de acidez e basicidade para expressá-las quantitativamente

A capacidade de oscilar entre dois estados: A Conjugação

COMO FAZEMOS ISSO?



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



$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]}$$

A capacidade de oscilar entre dois estados: A Conjugação

COMO FAZEMOS ISSO?

MULTIPLICANDO K_a por K_b temos:

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

$$K_a \times K_b = [H_3O^+][OH^-]$$

$$K_a \times K_b = K_w$$

A capacidade de oscilar entre dois estados: A Conjugação

COMO FAZEMOS ISSO?

Quando calculamos o logaritmo

$$\log K_a + \log K_b = \log K_w$$

Multiplicando tudo por -1

$$pK_a + pK_b = pK_w$$

K_a é a constante de acidez e K_b a constante de basicidade de um par conjugado ácido base em água

A capacidade de oscilar entre dois estados: A Conjugação

A equação $K_a \times K_b = K_w$ confirma a relação de troca entre as forças dos ácidos e das bases conjugadas, na qual se K_a é alto, K_b deve ser baixo, ou vice-versa.

Por ex:

pK_b do NH_3 é 4,75, o pK_a do NH_4^+ a 25°C é

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

Quanto mais forte é o ácido mais fraca é a sua base conjugada; quanto mais forte é a base mais fraco é o seu ácido conjugado.

A capacidade de oscilar entre dois estados: A Conjugação

Aumento da força dos ácidos

2,00	12,00	Ácido cloroso
4,75	9,25	Ácido acético
7,53	6,47	Ácido hipocloroso
9,26	4,74	Amônia
10,56	3,44	Metilamina

Aumento da força das bases

A soma do pK_a de um ácido (rosa) e do pK_b de sua base conjugada (azul) é constante, e igual a pK_w , que é 14,00 a 25°C. Os valores das constantes nos permitem organizar os ácidos e as bases em ordem de força em uma única tabela.

O Papel Especial da Água

O que acontece quando um ácido forte se dissolve em água?



Podemos descrever a transferência de um próton de um ácido para uma molécula de água como o resultado de uma **“batalha de poderes”**, os poderes de aceitação de prótons da H_2O e A^- , a base conjugada do ácido forte.

Se o ácido forte é HCl , então A^- é o Cl^- ; e se o ácido é o HNO_3 , então A^- é o NO_3^- .

Como a base conjugada de um ácido forte é um receptor de prótons muito mais fraco que a água, a **“batalha de poderes”** é imediatamente resolvida em favor da H_2O . Como resultado, a solução irá conter apenas íons H_3O^+ e íons A^- . Praticamente não sobrarão moléculas HA na solução.

O Papel Especial da Água

Suponhamos que, ao contrário, a base A^- seja um receptor de prótons mais forte que a água. A “**batalha de poderes**” pelo próton favorece agora a base protonada – o seu conjugado HA. Por exemplo, se a base é CN^- , então o ácido é HCN, e uma grande proporção de moléculas de HCN sobrevive em solução. Este ácido é fraco, por isso está somente parcialmente deprotonado em solução aquosa.

A força da água como receptor de prótons é um marco de fronteira entre os ácidos fortes e fracos em solução aquosa.

O Papel Especial da Água

TABELA 10.3 Pares conjugados de ácido-base organizados pela força

Nome do ácido	Fórmula	Fórmula da base	Nome
Ácido forte		Base muito fraca	
ácido iodídrico	HI	I ⁻	íon iodeto
ácido perclórico	HClO ₄	ClO ₄ ⁻	íon perclorato
ácido bromídrico	HBr	Br ⁻	íon brometo
ácido clorídrico	HCl	Cl ⁻	íon cloreto
ácido sulfúrico	H ₂ SO ₄	HSO ₄ ⁻	íon hidrogenossulfato
ácido clórico	HClO ₃	ClO ₃ ⁻	íon clorato
ácido nítrico	HNO ₃	NO ₃ ⁻	íon nitrato
<i>íon hidrônio</i>	H ₃ O ⁺	H ₂ O	<i>água</i>
ácido hidrogenossulfato	HSO ₄ ⁻	SO ₄ ²⁻	íon sulfato
ácido fluorídrico	HF	F ⁻	íon fluoreto
ácido nitroso	HNO ₂	NO ₂ ⁻	íon nitrito
ácido acético	CH ₃ COOH	CH ₃ CO ₂ ⁻	íon acetato
ácido carbônico	H ₂ CO ₃	HCO ₃ ⁻	íon hidrogenocarbonato
ácido sulfídrico	H ₂ S	HS ⁻	íon hidrogenossulfeto
íon amônio	NH ₄ ⁺	NH ₃	amônia
ácido cianídrico	HCN	CN ⁻	íon cianeto
íon hidrogenocarbonato	HCO ₃ ⁻	CO ₃ ²⁻	íon carbonato
íon metilamônio	CH ₃ NH ₃ ⁺	CH ₃ NH ₂	metilamina
<i>água</i>	H ₂ O	OH ⁻	<i>íon hidróxido</i>
amônia	NH ₃	NH ₂ ⁻	íon amida
hidrogênio	H ₂	H ⁻	íon hidreto
metano	CH ₄	CH ₃ ⁻	íon metila
íon hidróxido	OH ⁻	O ²⁻	íon óxido
Ácido muito fraco		Base forte	

O Papel Especial da Água

Qualquer ácido com uma base conjugada que fica abaixo da posição da H_2O na Tabela é um ácido fraco. Um exemplo é o ácido acético, CH_3COOH , que é fraco porque sua conjugada, $CH_3CO_2^-$, é um receptor de prótons é mais forte que a água.

Porquê?

As bases entram na “batalha de poder” e, mais uma vez a água determina a localização da fronteira.

A base é forte se o seu ácido conjugado fica abaixo da H_2O na Tabela, logo está completamente protonado em água.

O Papel Especial da Água

Estes princípios aplicam-se a qualquer solvente:

- um ácido é forte se a sua base conjugada é um receptor de protões mais fraco do que o solvente.
- Uma base é forte se tem um poder de atracção por protões maior do que o solvente.

Um doador de prótons mais forte que o H_3O^+ é um ácido forte em água; um doador de prótons mais fraco que o H_3O^+ é um ácido fraco em água. Um receptor de prótons mais fraco que o OH^- é uma base fraca em água; um receptor de prótons mais forte que o OH^- é uma base forte em água.