

Equilíbrio Ácido - Base

T14 - José Pestana

Reações ácido-base

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.

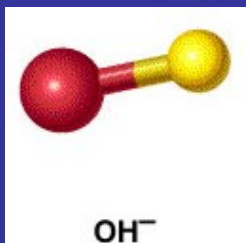


- As soluções aquosas de ácidos conduzem eletricidade.

Reações ácido-base

Ácidos

- São substâncias que se ionizam em soluções aquosas para formar íão hidrogénio, aumentando a concentração de íão H^+ .
- Uma vez que o átomo de hidrogénio possui apenas um eletrão, H^+ é simplesmente um protão.
- Os ácidos são comumente chamados **doadores de protões**.
- HCl como HNO_3 são ácidos monopróticos. O ácido sulfúrico H_2SO_4 , é um ácido diprótico, o que produz dois H^+ por molécula de ácido.



Reações ácido-base

Bases



- São substâncias que aceitam (reagem com) íon H^+ . Elas produzem íon hidróxido (OH^-) quando dissolvidos em água.
- Compostos iônicos de hidróxidos, como $NaOH$, KOH e $Ca(OH)_2$, estão entre as bases mais comuns.
- Quando dissolvidos em água, dissociam-se em seus íons componentes, introduzindo íon OH^- na solução.
- Compostos que não contêm íon OH^- podem também ser bases. Por exemplo, a amônia (NH_3).

Definição de ácidos e de bases

Teoria de *Arrhenius*

O químico sueco *Arrhenius* associou as propriedades **ácidas** à presença de **iões H^+** em **solução** e as propriedades **básicas** à presença do **ião OH^-** .

Segundo esta teoria:

- **Ácido** – espécie química que, em solução aquosa, origina **iões H^+**



- **Base** – espécie química que, em solução aquosa, origina **iões OH^-**

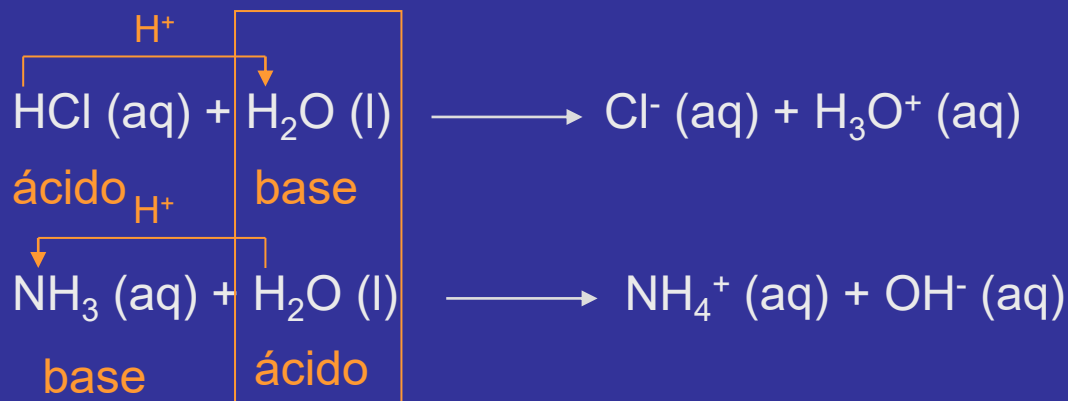


Teoria de *Brönsted* - *Lowry*

Esta teoria não restringe o comportamento dos ácidos e das bases às soluções aquosas e explica, também, os comportamentos destes quando não possuem H^+ e OH^- .

Segundo esta teoria:

- **Ácido** – espécie química capaz de **ceder** prótons, H^+ , a uma **base**
- **Base** – espécie química capaz de **aceitar** prótons, H^+ , de um **ácido**



Noção de pH

O pH: medida da acidez, basicidade ou neutralidade de uma solução

O valor de **pH** está relacionado, quantitativamente, com a **concentração molar (mol/L) do ião H^+ (aq)**, de uma **solução**, através da expressão:

$$pH \cong -\log [H^+] \quad e \quad 10^{-pH} \cong [H^+]$$

O valor do **pH varia** com a **temperatura**, sendo para a **água pura**:

Temperatura/°C	0	25	50	75	100
pH (água pura)	7,48	7,00	6,64	6,34	6,10

Então, para **classificar** uma **solução**:

Solução	Sempre	a 25 °C	
		[H⁺]/(mol/L)	pH
Ácida	[H⁺] > [OH⁻]	> 1,0 x 10⁻⁷	< 7,00
Neutra	[H⁺] = [OH⁻]	= 1,0 x 10⁻⁷	= 7,00
Alcalina	[H⁺] < [OH⁻]	< 1,0 x 10⁻⁷	> 7,00

Atendendo à definição de pH pode-se concluir que:

- Quanto **menor** o valor de **pH mais ácida** é a solução;
- Se o **pH** descer **uma** unidade, a solução fica **10 vezes** mais concentrada;
- Assim como existe pH também existe **pOH = - log [OH⁻]**.

pH – uma medida de acidez

- O pH de uma solução é definido com o logaritmo da concentração do ião hidrogénio (em mol/L), com sinal negativo:

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

A solução é

A 25°C

neutra



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

$$\text{pH} = 7$$

ácida



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

$$\text{pH} < 7$$

básica



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

$$\text{pH} > 7$$

pH ↑

[H⁺] ↓

pH – uma medida de acidez

- Um escala de pOH análoga à de pH é feita ao usar o logaritmo da concentração de uma solução de ião hidróxido com o sinal negativo. Assim:

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

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

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

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

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 .

Exemplos:

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

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

$$[\text{H}^+] = 10^{-2} \text{ M}$$

$$\text{pH} = -\log (10^{-2}) = 2$$

$$[\text{H}^+] = 10^{-3} \text{ M}$$

$$\text{pH} = -\log (10^{-3}) = 3$$

$$[\text{H}^+] = 10^{-4} \text{ M}$$

$$\text{pH} = -\log (10^{-4}) = 4$$

...

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

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

$$[\text{H}^+] = 10^{-8} \text{ M}$$

$$\text{pH} = -\log (10^{-8}) = 8$$

...

$$[\text{H}^+] = 10^{-13} \text{ M}$$

$$\text{pH} = -\log (10^{-13}) = 13$$

$$[\text{H}^+] = 10^{-14} \text{ M}$$

$$\text{pH} = -\log (10^{-14}) = 14$$

A água da chuva, a água destilada e a água pura

Porque será que a água da chuva é ácida?

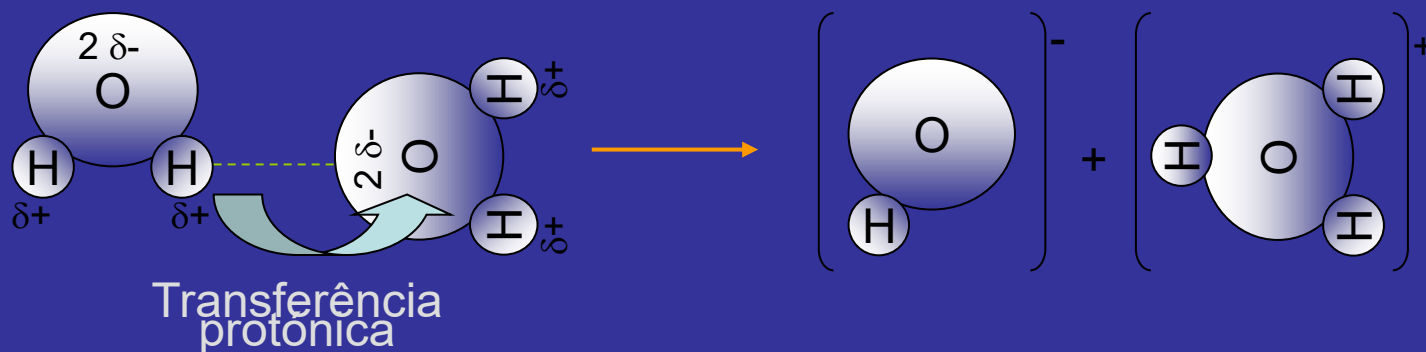
- Devido à **dissolução do dióxido de carbono (CO₂) atmosférico**, a chuva que cai sobre a superfície do planeta torna-se ácida, pois formam-se **iões H⁺(aq)** e **iões HCO₃⁻(aq) - hidrogenocarbonato**.
- A equação química que traduz essa reação é:



- A **chuva** é considerada **normal** se: $5,6 \leq \text{pH} < 7$ (25 °C)
- A **chuva** será considerada **ácida** se: $\text{pH} < 5,6$ (25 °C)
- A **água destilada** só tem $\text{pH} = 7$, a **25 °C**, se não tiver estado em contato com o ar (CO_2) ou outros contaminantes que acidifiquem a água.
- A **água pura**, como é só água, não contém partículas dissolvidas que a tornem ácida ou alcalina. O valor do seu **pH** é, a 25 °C, igual a **7**.

A auto - ionização da água:

- A água “quimicamente pura” não é exclusivamente o composto H_2O . A água sofre espontaneamente, em pequena extensão, **auto - ionização** traduzida por:



- É equivalente representar: $\text{H}_2\text{O} (\text{l}) \rightleftharpoons \text{H}^+ (\text{aq}) + \text{OH}^- (\text{aq})$

A constante de autoprotólise da água

Atendendo à equação química



a constante de equilíbrio é:

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

A constante K_w (*water*) designa-se **constante de auto - ionização da água** ou **constante de ionização da água**.

Na água pura e a 25 °C:

$$K_w = 1,00 \times 10^{-14}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = 1,00 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$$

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

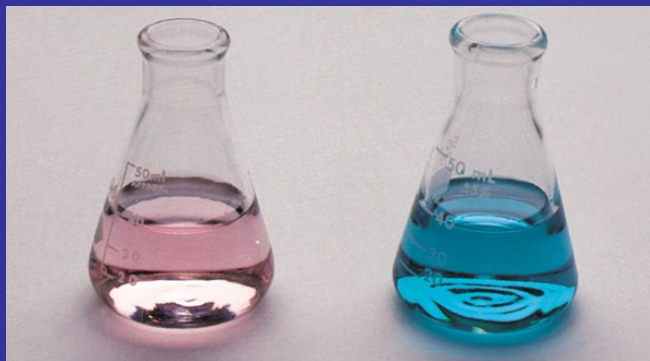
EXEMPLO

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

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

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

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



Exercícios - exemplos

- 1** – Calcule a $[\text{OH}^-]$ numa solução aquosa em que $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1,0 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$, a 25°C .

$$\begin{aligned} \text{A } 25^\circ\text{C}, [\text{H}_3\text{O}^+] \times [\text{HO}^-] &= 1,0 \times 10^{-14} \Leftrightarrow [\text{HO}^-] = \frac{1,0 \times 10^{-14}}{1,0 \times 10^{-5}} \\ &= 1,0 \times 10^{-9} \text{ mol dm}^{-3} \end{aligned}$$

- 2** – Mostre que, se a água pura for aquecida de 25°C a 50°C , a concentração de iões H_3O^+ varia de $1,0 \times 10^{-7}$ para $2,3 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$.

Na água pura: $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HO}^-]$

a 25°C : $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1,0 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$

a 50°C : $K_w = 5,3 \times 10^{-14} = [\text{H}_3\text{O}^+] \times [\text{HO}^-] \Leftrightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 2,3 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$

- 3 –** Numa dada solução aquosa, a $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$. Calcule o pH e a $[\text{OH}^-]$ da solução, a 25 °C.

$$\text{pH} = -\log(1,0 \times 10^{-3}) = 3,0$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] \times [\text{HO}^-] = 1,0 \times 10^{-14} \Leftrightarrow [\text{HO}^-] = \frac{1,0 \times 10^{-14}}{1,0 \times 10^{-3}} = 1,0 \times 10^{-11} \text{ mol dm}^{-3}$$

- 4 –** Uma solução aquosa apresenta $[\text{OH}^-] = 1,0 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$, a 60 °C. A solução é ácida, básica ou neutra, a 60 °C? ($K_w = 1,0 \times 10^{-13}$, a 60 °C)

$$\text{A } 60 \text{ °C, } [\text{H}_3\text{O}^+] \times [\text{HO}^-] = 1,0 \times 10^{-13}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{1,0 \times 10^{-13}}{1,0 \times 10^{-7}} = 1,0 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$$

$$\text{Como } [\text{H}_3\text{O}^+] > [\text{HO}^-] \Rightarrow \text{A solução é ácida}$$

5 – 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 iões H^+ da água da chuva?

$$pH = -\log [H^+]$$

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

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

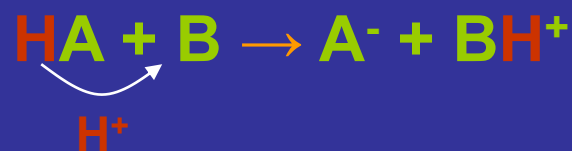
$$pH + pOH = 14,00$$

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

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

Ácidos e Bases conjugados

Numa **reação ácido - base** genérica temos:



Exemplos:



ácido

base

base conjugada

ácido conjugado



base

ácido

ácido conjugado

base conjugada

- Duas espécies químicas que diferem num só H^+ constituem um **par conjugado ácido - base**.
- Um par ácido - base conjugado representa-se por: **HA/A⁻**

Exemplos:



- Na representação de um **par conjugado ácido - base**, deve ser indicado **em primeiro lugar o ácido**.

Espécies químicas anfotéricas ou anfipróticas

Sempre que uma espécie química se comporta tanto como ácido ou como base designa-se de **anfotérica** ou **anfiprótica** (ex: H_2O)

Forças Relativas de Pares Ácido-Base Conjugados

	Ácido	Base conjugada	
Força Ácida Crescente ↑	Ácidos fortes	HClO ₄ (ácido perclórico)	ClO ₄ ⁻ (ião perclorato)
		HI (ácido hidroiódico)	I ⁻ (ião iodeto)
		HBr (ácido bromídrico)	Br ⁻ (ião brometo)
		HCl (ácido clorídrico)	Cl ⁻ (ião cloreto)
		H ₂ SO ₄ (ácido sulfúrico)	HSO ₄ ⁻ (hidrogenossulfatação)
		HNO ₃ (ácido nítrico)	NO ₃ ⁻ (ião nitrato)
	Ácidos fracos	H ₃ O ⁺ (ião hidrônio)	H ₂ O (água)
		HSO ₄ ⁻ (hidrogenossulfatação)	NO ₄ ²⁻ (ião sulfato)
		HF (ácido fluorídrico)	F ⁻ (ião fluoreto)
		HNO ₂ (ácido nitroso)	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)
			Força Básica Crescente ↓

Constantes de protólise e extensão da ionização

Para as seguintes reações de equilíbrio:



As constantes de acidez serão:

$$K_{a(\text{HCl})} = \frac{[\text{H}^+] \times [\text{Cl}^-]}{[\text{HCl}]} \text{ e } K_{a(\text{CH}_3\text{COOH})} = \frac{[\text{H}^+] \times [\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

Assim, as **constantes de acidez** ou **basicidade** dão indicação da **força dos ácidos** ou **bases**, bem como da **extensão das suas reações de equilíbrio**.

Constantes de acidez de alguns ácidos monoproticos (1 H) em água, a 25 °C

Ácido		K_a (adimensional)
Ácido nítrico	HNO_3	muito elevada
Ácido perclórico	HClO_4	muito elevada
Iodeto de hidrogénio	HI	muito elevada
Brometo de hidrogénio	HBr	muito elevada
Cloreto de hidrogénio	HCl	muito elevada ($>10^6$)
Ácido cloroso	HClO_2	$1,1 \times 10^{-2}$
Fluoreto de hidrogénio	HF	$6,8 \times 10^{-4}$
Ácido acético	CH_3COOH	$1,8 \times 10^{-5}$
Ácido hipocloroso	HClO	$3,0 \times 10^{-8}$
Catão amónio	NH_4^+	$5,6 \times 10^{-10}$

Ác.
muito
fortes

- Do quadro anterior pode-se constatar que:



- Pode-se, então, concluir que **quanto maior a extensão da reação, no sentido direto, maior a constante de acidez.**
- No caso dos ácidos que sofrem dissociação eletrolítica em elevada extensão, **K_a muito elevada**, o equilíbrio iónico está bastante deslocado no sentido dos produtos. Nestas situações a dupla seta é substituída por uma única seta, $\rightarrow$, indicando que a **dissociação é praticamente completa.**

Exemplo:



No caso das bases:

- As bases também se podem classificar em **bases fortes**, como o anião amida, NH_2^- , e **bases fracas**, como NH_3 e CH_3COO^- .
- No caso dos **hidróxidos** dá-se uma dissociação praticamente **completa** quando se dissolvem em água → são **muito fortes**.
- No caso das **bases fracas**, a formação de iões (**ionização**) dá-se em **pequena extensão**.
- Comparando duas situações a 25 °C:



Conclui-se:

Quanto mais forte for uma base (nas mesmas condições de concentração e temperatura) **maior é o pH da solução**.