

AULA 4

Equilíbrio Ácido – Base

Introdução ao Equilíbrio Ácido-Base

Objetivos

- ✓ Conhecer as teorias de ácidos e bases de Arrhenius, de Brønsted e Lowry e de Lewis.
- ✓ Identificar os pares ácidos e bases conjugados em uma reação química.
- ✓ Conhecer o processo de autoionização da água e sua constante de equilíbrio.
- ✓ Escrever a constante de equilíbrio para reações ácido e base.
- ✓ Reconhecer a força dos ácidos e bases por meio de suas constantes de equilíbrio K_a e K_b , respectivamente.
- ✓ Conhecer a escala logarítmica para as soluções ácidas e básicas.
- ✓ Calcular o pH de soluções de sais de reações ácidas, básicas, neutras e anfóteras.
- ✓ Calcular o pH de soluções de ácidos polipróticos e bases poliácidas.

Introdução

1. Teoria protônica dos ácidos e bases

A classificação de certas substâncias como ácidas ou básicas teve sua origem na observação de algumas propriedades físicas e químicas que estes compostos conferem às suas soluções aquosas e de algumas características organolépticas dessas substâncias.

Os ácidos são substâncias eletrolíticas de sabor azedo, que reagem com diversos metais (os chamados metais ativos) liberando gás hidrogênio, reagem também com carbonatos liberando gás carbônico, avermelham o papel de tornassol e destroem as propriedades das bases.

As bases são substâncias eletrolíticas amargas, escorregadias ao tato, deixam o papel de tornassol azul e destroem as propriedades dos ácidos.

As teorias sobre ácidos e bases foram propostas para explicar o comportamento dessas substâncias baseando-se em algum princípio mais geral.

As principais teorias são de Arrhenius (1887), de Brønsted-Lowry (1923) e de Lewis (1923).

1.1. Teoria de Arrhenius

Arrhenius definiu os ácidos como substâncias que contêm hidrogênio em sua fórmula e que em soluções aquosas se dissociam ou ionizam formando íons H^+ e as bases como substâncias que contêm a hidroxila em sua fórmula e se dissociam formando íons OH^- . Assim, a produção de íons H^+ ou de íons OH^- em solução aquosa é, de acordo com Arrhenius, a responsável pelas propriedades ácidas e básicas de substâncias, respectivamente. Esquemáticamente, em solução aquosa, escrevemos,

Ácidos: $HA \xrightarrow{H_2O} H^+ + A^-$ Se dissociam ou ionizam e fornecem o íon hidrogênio

Bases: $BOH \xrightarrow{H_2O} B^+ + OH^-$ Se dissociam e fornecem o íon hidróxido

A reação de neutralização de um ácido com uma base corresponde, portanto, a combinação entre as espécies iônicas H^+ e OH^- , produzindo água, conforme a equação:

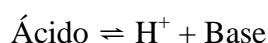


A teoria de Arrhenius ignora o papel ativo que o solvente exerce no processo de dissociação ou de ionização, além de não explicar o caráter básico de algumas soluções, como é o caso de uma solução de amônia, NH_3 . Na tentativa de suprir as limitações dessa teoria, outras teorias foram propostas.

1.2. Teoria de Brønsted-Lowry

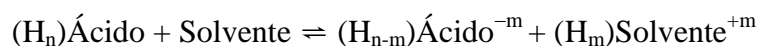
Brønsted e Lowry, independentemente, propuseram uma teoria mais ampla e geral para a definição de ácidos e bases. Segundo essa teoria, o comportamento como ácido e como base depende da reação da qual a espécie participa. Os ácidos foram definidos como espécies capazes de doar prótons numa reação química, e as bases, como espécies capazes de receber prótons numa reação química. Dessa forma, nem os ácidos nem as bases seriam classificados como tais, se estivessem isolados. A sua classificação depende, necessariamente, da análise de uma reação química específica.

Esse comportamento pode ser representado por:

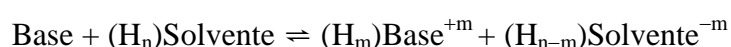


Portanto, quando um ácido perde um próton resulta em uma espécie deficiente de próton, que por sua vez se comporta como uma base. O ácido e a sua base correspondente formam um par ácido-base conjugado.

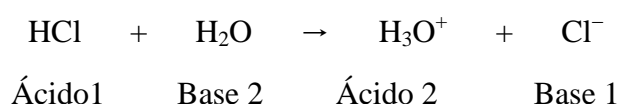
Para que um ácido possa doar um próton, torna-se necessário a presença de uma base para recebê-lo e vice-versa. Em especial, o mecanismo de dissociação ou ionização dos ácidos em uma solução deve ser entendido como a transferência de um ou mais próton(s) do ácido para o solvente:



Reciprocamente, o mecanismo de dissociação ou ionização das bases em solução pode ser entendido como a transferência de próton(s) do solvente para a base:

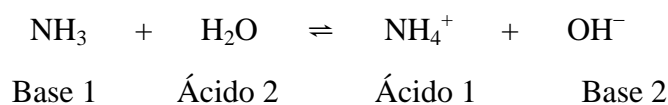


Por exemplo, em soluções aquosas podemos descrever a ionização do ácido clorídrico por:



onde HCl (ácido 1) e o íon cloreto, Cl^- (base 1) formam um par conjugado de ácido e base e a H_2O (base 2) e o íon hidrônio H_3O^+ (ácido 2) formam o outro par conjugado de ácido e base. Observe que neste caso é formada a espécie H_3O^+ , proveniente da abstração dos íons H^+ doados pelo ácido para as moléculas do solvente, H_2O .

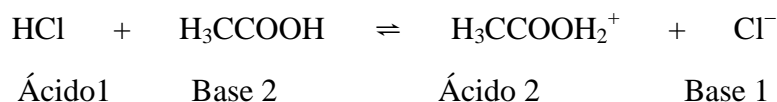
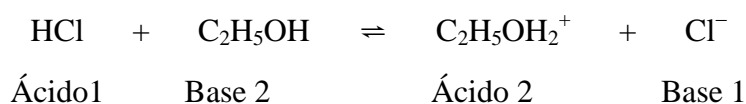
Outro exemplo, em soluções aquosas podemos descrever a ionização da amônia por:



onde a amônia, NH_3 (base 1) e o íon amônio, NH_4^+ (ácido 1) formam um par conjugado e a H_2O (ácido 2) e o íon hidroxila, OH^- (base 2) formam o outro par conjugado.

De acordo com esses mecanismos, podemos verificar o papel ativo do solvente que pode, ora agir como uma base, ora como um ácido. Espécies que assim procedem são denominadas anfóteras. Substâncias anfóteras comportam-se como ácidos ou bases, dependendo das outras substâncias (reagentes) que estão presentes em uma solução.

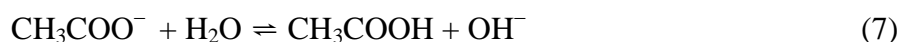
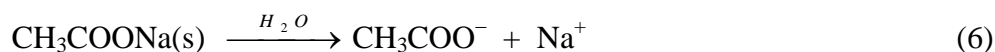
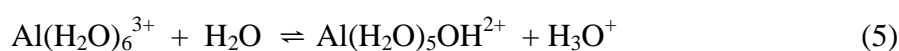
As reações ácido-base não estão limitadas apenas a água, mas podem ocorrer com outros solventes que tenham caráter ácido ou básico. Vejamos alguns exemplos:



No primeiro caso, em uma solução alcoólica, o etanol, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, é um solvente com características básicas, pois recebe um próton do ácido clorídrico. No segundo caso, uma situação interessante, o ácido acético, H_3CCOOH , age como uma base na presença do ácido clorídrico.

Na teoria de Brønsted-Lowry, o termo neutralização não tem o sentido de destituição das propriedades do ácido e da base, já que a reação entre eles resulta em um novo ácido e em uma nova base. O termo neutralização só pode ser aplicado para reações onde o produto da reação é apenas a água.. Em reações que levam à formação de outros produtos, esse termo não poderá ser aplicado, visto que o par formado também é um ácido e uma base e, assim, a solução resultante não será neutra.

A teoria de Brønsted-Lowry unifica certos processos envolvendo um ácido e uma base. Um exemplo é a reação de hidrólise dos sais que nada mais é do que uma reação ácido-base. Hidrólise é uma reação onde há a participação da água, de forma direta:



Note que nas equações 1, 3 e 6, a água participa do processo de dissolução dos sólidos, cloreto de amônio, NH_4Cl , cloreto de alumínio, AlCl_3 e acetato de sódio, CH_3COONa , estabilizando os íons formados em solução. Nas equações 2, 4, 5 e 7 ocorre a hidrólise, determinando o caráter ácido ou básico da respectiva solução. Na equação 4 temos a formação de um aquocomplexo que, por sua vez, será hidrolisado.

É oportuno apontarmos, neste momento, que existem outras teorias mais amplas e mais complexas de ácidos e bases do que as duas citadas anteriormente. Porém, no que concerne a presente disciplina, a teoria de Brønsted-Lowry é suficiente para as discussões e análises que desejamos fazer. Em Química Analítica, trabalharemos com a teoria de Brønsted-Lowry e, sem perda de generalidade, concentraremos nossas atenções apenas para soluções que utilizam água como solvente.

2. Autoionização da água

O caráter anfótero da água se manifesta na sua autoionização, isto é, na reação ácido-base entre duas moléculas de água. A água é um eletrólito extremamente fraco, que se ioniza segundo a equação:



A constante K_w , é denominada de produto iônico da água e, a 25 °C, tem o valor numérico de $1,008 \times 10^{-14}$. Por conveniência vamos, nas nossas considerações futuras, considerá-lo igual a $1,00 \times 10^{-14}$. Deste modo, dada a relação estequiométrica da equação de autoionização da água, temos que $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-]$ e, portanto,

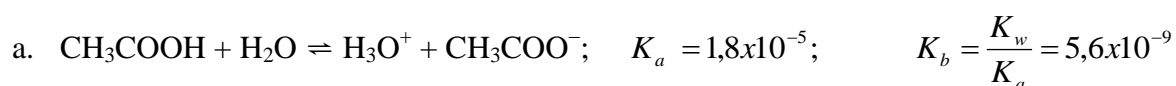
$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-7} \text{ mol L}^{-1} = [\text{OH}^-]$$

3. Força de ácidos e bases

A força de um ácido ou de uma base é devida a extensão da reação do ácido ou da base com água. Esta força representa fisicamente a tendência que um ácido tem em doar ou que uma base tem em receber prótons.

Uma propriedade importante dos pares ácido e base conjugados surge de uma relação de reciprocidade que ocorre para a tendência entre receber ou doar prótons: se um ácido tem uma grande tendência em doar prótons, a sua base conjugada tem, necessariamente, pouca tendência em recebê-los, e vice-versa. Se um ácido tem uma pequena tendência em doar prótons, a sua base conjugada tem, necessariamente, uma grande tendência em recebê-los. Desta forma, entendemos que um ácido relativamente forte dá origem a uma base conjugada relativamente fraca e, reciprocamente, um ácido relativamente fraco dá origem a uma base conjugada relativamente forte.

Como exemplos, tomemos os casos das soluções aquosas de ácido acético (a) e fenol (b):



O ácido acético tem uma maior tendência em doar um próton para água do que a sua base conjugada, o íon acetato, CH_3COO^- , tem de receber um próton da água. Essa conclusão é fundamentada pelos valores das chamadas constantes de acidez K_a e basicidade K_b do ácido acético e do íon acetato; é observado que $K_a > K_b$. Portanto, se um ácido é relativamente forte, conseqüentemente, sua base conjugada será relativamente fraca, o que é confirmado pelos valores numéricos das respectivas constantes de acidez K_a e basicidade K_b .



Se observarmos os valores de K_a e K_b para as espécies $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$, fenol, e $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$, íon fenolato, podemos concluir que o fenol tem uma menor tendência em doar um próton para água do que a sua base conjugada tem de receber um próton da água.

Comparando os valores de K_a do ácido acético ($K_a=1,8 \times 10^{-5}$) e do fenol ($K_a=1,1 \times 10^{-10}$) podemos concluir, imediatamente, que o ácido acético é um ácido mais forte do que o fenol. Por outro lado, as constantes $K_b = 5,6 \times 10^{-9}$ e $K_b = 9,1 \times 10^{-5}$ dos íons acetato e fenolato, respectivamente, indicam que o fenolato é uma base muito mais forte que o acetato.

Uma classificação mais geral do caráter ácido ou básico das substâncias pode ser feita comparando suas forças com o caráter básico ou ácido de uma substância de referência. Normalmente, para o caso das soluções aquosas, a água é escolhida como a espécie de referência. Ordenamos, assim, os ácidos conforme a sua força em relação à sua reação com a água.

Por exemplo: consideremos os seguintes ácidos e as suas respectivas constantes de acidez:

1. Ácido cloroso: $\text{HClO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{ClO}_2^-$; $K_a = 1,1 \times 10^{-2}$
2. Ácido acético: $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{CH}_3\text{COO}^-$; $K_a=1,2 \times 10^{-5}$;
3. Ácido fenílico - fenol: $\text{C}_6\text{H}_6\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$; $K_a = 4,2 \times 10^{-10}$;

Qual dos três tem maior tendência em agir como ácido em solução aquosa? Ou, em outras palavras, qual dos três tem maior tendência em doar prótons para água?

Considerando o valor numérico das constantes de acidez, podemos dizer que o ácido cloroso é mais forte, ou seja, tem maior tendência em doar prótons para a água do que o ácido acético, que por sua vez, é mais forte do que o fenol.

Podemos também, a partir desses dados, ordenar a força das bases conjugadas desses ácidos. Neste caso, a base conjugada do fenol, o íon fenolato, é mais forte, ou seja, tem maior tendência em receber o próton da água, do que a base conjugada do ácido acético, o íon acetato, que por sua vez, é mais forte do que o íon clorito.

Exercício: Para as seguintes bases e suas respectivas constantes de basicidade, qual tem maior tendência em receber prótons da água? Qual delas dará origem ao ácido conjugado mais forte?

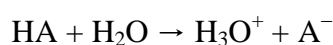


Resumindo

Quanto maior a constante ácida K_a , maior é a força do ácido;

Quanto maior a constante básica K_b , maior é a força da base.

Devemos observar que não é possível estabelecer as forças relativas dos ácidos e bases fortes em relação à água. A água não tem capacidade para diferenciar a força dos ácidos e das bases fortes, comportamento denominado efeito nivelador. A razão da existência do efeito nivelador se deve ao fato de que, para um ácido forte HX, a sua dissociação

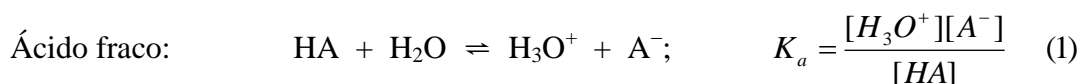


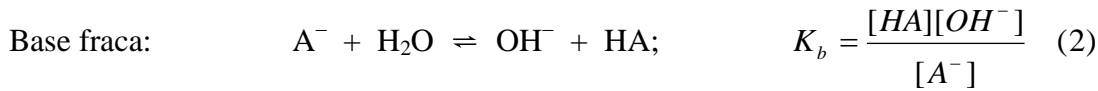
é completa em água, e a constante de equilíbrio dessa reação, $K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{X}^-]}{[\text{HX}]}$, tende para infinito, pois a concentração de HX é desprezível.

Desse modo, todos os ácidos e bases fortes têm constantes que não são mensuráveis e, por conseguinte, não conseguimos medir a força relativa dos ácidos e bases fortes em relação à água. Logo, esse solvente nivela a força desses ácidos e dessas bases e não os diferencia em relação à sua força. Outros solventes podem, entretanto, ser usados para diferenciar a força dos ácidos e bases fortes (Efeito Diferenciador).

4. Constante de ionização dos pares ácidos e bases conjugados

Podemos estabelecer uma relação entre as constantes de ionização, K_a e K_b , de um par ácido-base conjugado fracos,





Para isso, além das relações (1) e (2) acima, introduzimos a constante do produto iônico da água, $K_w = [H_3O^+][OH^-]$. Rearranjando essa última expressão, obtemos

$$[OH^-] = \frac{K_w}{[H_3O^+]}$$

que introduzida na equação (2), fornece:

$$K_b = \frac{K_w [HA]}{[A^-][H_3O^+]}$$

ou

$$\frac{K_b}{K_w} = \frac{[HA]}{[A^-][H_3O^+]}$$
 (3)

Porém, sabemos que $K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]}$, o que nos leva a reduzir a equação (3) à forma

$$\frac{K_b}{K_w} = \frac{1}{K_a}$$

ou

$$K_w = K_a \times K_b$$
 (4)

Esta última relação possibilita a determinação da constante K_b de uma base conjugada à um ácido, cuja constante ácida é K_a , e vice-versa.

5. Escala de pH e pOH

Nas discussões sobre equilíbrio químico, frequentemente, trabalhamos com números muito pequenos para as constantes K_a de um ácido ou K_b de uma base. Deste modo, é conveniente trabalharmos com esses números em uma escala logarítmica. Para isso utilizaremos, sempre que possível, o operador **p** que implica na extração do recíproco do logaritmo (base 10) de um número. Por definição, se **X** é um número real e positivo, então,

$$pX = -\log(X)$$

Se $[A]$ é a concentração em mol por litro, mol L^{-1} , de uma dada substância A em uma solução, então,

$$pA = -\log([A])$$

Faremos uso frequente do logaritmo (base 10) negativo da concentração de íons hidrônio $[\text{H}_3\text{O}^+]$, expressa em mol L^{-1} , em solução aquosa. A esse logaritmo chamaremos de pH da solução. Pela definição da função p, escreveremos, então,

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

Os cálculos dos logaritmos das concentrações de íons $[\text{H}_3\text{O}^+]$, em mol L^{-1} , podem ser feitos com auxílio das propriedades simples dos logaritmos (veja o livro de Cálculo Diferencial e Integral I) e de uma calculadora que possua esse recurso.

Por exemplo, se $[\text{H}_3\text{O}^+] = 2,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, então $\text{pH} = -\log(2,0 \times 10^{-4}) = 3,7$ ou,

$$\text{pH} = -\log 10^{-4} + (-\log 2,0)$$

$$\text{pH} = 4 - 0,3$$

$$\text{pH} = 3,7$$

Analogamente, definimos pOH como o recíproco do logaritmo (base 10) da concentração de íons hidroxila $[\text{OH}^-]$, em mol L^{-1} , em uma solução:

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

Considerando a equação que define o produto iônico da água, $[\text{H}_3\text{O}^+] [\text{OH}^-] = 10^{-14}$, podemos escrever uma relação entre pH e pOH, na forma:

$$-\log([\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]) = -\log([\text{H}_3\text{O}^+]) - \log([\text{OH}^-]) = -\log(10^{-14}) \text{ ou,}$$

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14 \quad (5)$$

Por outro lado, usando a equação $K_w = K_a K_b$, obtemos:

$$-\log(K_a K_b) = -\log K_a + (-\log K_b) = -\log(10^{-14})$$

ou,

$$\text{p}K_a + \text{p}K_b = 14 \quad (6)$$

Baseado nas igualdades (5) e (6), as soluções são classificadas, em geral, como soluções ácidas se o seu pH é menor que 7, e como soluções básicas se o seu pH é maior que 7. Soluções com $\text{pH}=7$ são classificadas como neutras.

Anote!

pH < 7, Soluções ácidas

pH > 7, Soluções básicas

pH = 7, Soluções neutras

AUTO AVALIAÇÃO

1. Explique a teoria de Brönsted e Lowry.
2. Nas reações químicas descritas abaixo, identifique os pares ácido e base conjugados:
 - a. $\text{PO}_4^{3-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HPO}_4^{2-} + \text{OH}^-$;
 - b. $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NO}_3^- + \text{H}_3\text{O}^+$;
 - c. $\text{HCOOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCOO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$;
 - d. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3^+ + \text{OH}^-$;
3. Escreva as expressões de constante de equilíbrio para reações ácido e base descritas no item 2.
4. Consulte uma tabela com as constantes de ionização dos ácidos e bases. Baseando-se nos valores das constantes de equilíbrio, estabeleça a força dos seguintes ácidos e suas bases conjugadas e bases e seus ácidos conjugados, em ordem crescente:
 - a. ácido benzóico; ácido fórmico; ácido cloroacético; ácido nitroso; ácido fluorídrico
 - b. dimetilamina; benzilamina; piridina; amônia; anilina
5. Para os ácidos ou bases fortes é possível estabelecer a força relativa entre eles? Justifique sua resposta.