

Equilíbrio Químico: Ácidos e Bases

Química Geral Teórica

Prof. Guilherme Duarte, Ph. D.

1 Teorias de acidez e basicidade

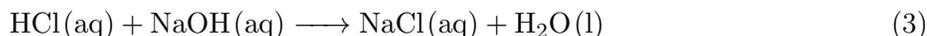
O estudo da acidez e da basicidade tem um papel central em química devido às suas aplicações nas sínteses de materiais diversos, em estudos analíticos e na bioquímica. A evolução desse conceito teve início com Svante Arrhenius, que definiu ácido como a espécie que, em água, provocava o aumento da concentração de H^+ :



Base, por sua vez, é a substância química que, em água, provocava o aumento da concentração de íons OH^- :



Uma reação entre um ácido e uma base de Arrhenius gera sempre um sal (formado pelo cátion da base e o ânion do ácido) e água, como no caso da reação:



Uma forma comum de se referir à capacidade de aumentar ou diminuir a concentração de íons H^+ ou OH^- é discutir a força do ácido ou da base. Uma forma comum é por meio do pH e do pOH:

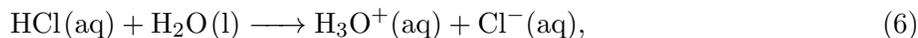
$$\begin{aligned} pH &= -\log_{10} [H^+] \\ pOH &= -\log_{10} [OH^-] \end{aligned} \quad (4)$$

Normalmente usa-se o pH nas discussões sobre acidez e basicidade em água: quanto mais ácido o meio, menor o pH; quanto mais básico o meio, maior o pH.

Uma teoria funcionalmente mais útil e mais geral que a de Arrhenius é a desenvolvida por Johannes Nicolaus Brønsted e Martin Lowry que define ácido como a espécie doadora de prótons e base como a espécie aceptora de prótons. Essa expansão permitiu a generalização do conceito de basicidade para incluir moléculas como a amônia:



Segundo a teoria de Brønsted-Lowry, um ácido, ao perder um próton, se torna sua base conjugada. Assim, na reação:



o íon cloreto é a **base conjugada** do ácido clorídrico. De forma semelhante, quando uma base ganha um próton, se torna seu ácido conjugado, assim o íon amônio (Equação 5) é o ácido conjugado da amônia. É comum referir-se ao processo de perda de prótons (H^+) por **desprotonar** e ao processo de ganho de prótons por **protonar**.

Por fim, uma das teorias mais recentes de ampla aplicação é a teoria de Lewis que diz que **ácidos são espécies aceptoras de pares de elétrons**, enquanto **bases são espécies doadoras de**

pares de elétrons. A reação da amônia com o trifluoroborano é um exemplo clássico de reação ácido-base segundo Lewis (Figura 1). O ácido de Lewis é uma espécie com um orbital vazio de baixa energia que pode receber um par de elétrons da base, uma espécie com pares de elétrons disponíveis para formar uma ligação covalente coordenada. Perceba que a teoria de Brønsted-Lowry é um caso especial da teoria de Lewis em que o próton é o ácido de Lewis.

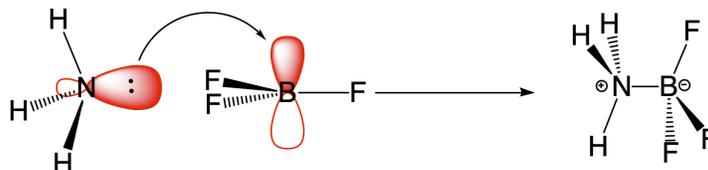


Figura 1: Formação de um complexo ácido-base de Lewis entre uma molécula de NH_3 e uma molécula de BF_3 .

A teoria de Lewis é essencial para prever e avaliar propostas de mecanismos de reações dentro de química. Conforme mostra a Figura 1, indicamos o movimento de pares de elétrons por meio de setas, indicando “ataques” de elétrons em orbitais não ligantes em orbitais vazios disponíveis, que podem ser orbitais de valência vacantes, como é o caso do orbital $2p_z$ no átomo de boro, mas pode ser um orbital antiligante, provocando mudanças na estrutura eletrônica molecular que levam à formação de uma nova molécula.

2 Produto iônico da água

A água é uma molécula importante por razões biológicas, por suas diversas aplicações tecnológicas e por sua presença ubíqua na vida humana em sociedade. Sua importância está fundamentada em suas propriedades únicas relacionadas à sua capacidade de fazer ligações de hidrogênio, ao seu pequeno dipolo, às suas diferentes formas de organização e à sua capacidade de autoionizar-se:



O íon hidrônio é uma forma menos irreal de representação de um próton em solução. A constante de equilíbrio da reação de autoionização é:

$$K = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]^2}.$$

Como a água é o meio em que ocorre a ionização e está em excesso, $[\text{H}_2\text{O}] \approx \text{constante}$, logo:

$$K[\text{H}_2\text{O}]^2 = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = K_w \quad (8)$$

em que K_w é chamado de produto iônico da água. A 25°C , $K_w = 1.0 \times 10^{-14}$. Em água pura nessa temperatura, como $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 1.0 \times 10^{-7}$, indicando que o estado de neutralidade tem $\text{pH} = 7.0$. A partir da expressão do produto iônico também podemos inferir que, em um sistema a 25°C :

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14. \quad (9)$$

Pelo **Princípio de Le Chatelier**, para manter $K_w = 1.0 \times 10^{-14}$, a adição de ácidos ou bases em solução aquosa desloca o equilíbrio de forma a manter o produto $[\text{H}^+][\text{OH}^-]$ constante. A partir disso, podemos resolver alguns problemas comuns:

Sabendo que o HCl é um ácido forte que se ioniza completamente em solução, quais são as concentrações de H^+ e OH^- em uma solução de HCl(aq) de concentração $2.0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$?

Sabemos que $[\text{HCl}] = 2.0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e que $K_w = 1.0 \times 10^{-14}$. Como o HCl está 100% ionizado, a concentração de H^+ será igual a concentração de HCl:

$$[\text{H}^+] = 2.0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$

Usando o produto iônico, temos que:

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_w}{[\text{H}^+]} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{2.0 \times 10^{-3}} = 5.0 \times 10^{-12} \text{ mol L}^{-1}$$

Um problema um pouco mais capcioso envolve o cálculo do pH de soluções extremamente diluídas de ácidos ou bases fortes. Por exemplo:

Para calcular o pH de uma solução de HCl de concentração $1.0 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ devemos suprimir o impulso de calcular o $\log_{10} [\text{HCl}]$ e lembrar que a autoionização da água naturalmente adiciona uma concentração de $1.0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ de íons H^+ no meio. Quando o ácido é forte e concentrado, o princípio de Le Chatelier faz todos esses prótons se deslocarem no sentido de formação da água, mas nesse caso, não. É necessário contabilizá-los. Sabemos que, como o ácido é completamente ionizado:

$$[\text{Cl}^-] = 1.0 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}.$$

Também sabemos que, como a solução tem carga total zero:

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{Cl}^-]$$

e que $[\text{H}^+][\text{OH}^-] = K_w$. Se isolarmos $[\text{OH}^-]$ na expressão de balanço de carga e substituirmos no produto iônico, temos que:

$$[\text{H}^+]^2 - [\text{Cl}^-][\text{H}^+] - K_w = 0$$

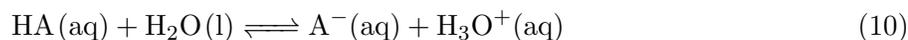
Resolvendo a equação de segundo grau resultante e descartando a concentração negativa, temos que $[\text{H}^+] = 10.51 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$, que resulta em pH:

$$pH = -\log_{10} (10.51 \times 10^{-8}) = 6.978$$

um valor bem próximo da neutralidade.

3 Quantificação da força de ácidos e bases

Considere a reação de ionização de um ácido genérico em água:



A constante de equilíbrio da ionização é dada por:

$$K = \frac{[\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}][\text{H}_2\text{O}]} \quad (11)$$

Como o meio é aquoso e a água está em excesso, sua concentração pode ser multiplicada pela constante de equilíbrio, formando a constante de ionização do ácido, K_a :

$$K_a = K[\text{H}_2\text{O}] = \frac{[\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}]} \quad (12)$$

De forma semelhante, podemos definir a constante de dissociação de bases de Arrhenius:

$$K_b = \frac{[\text{B}^+][\text{OH}^-]}{[\text{BOH}]} \quad (13)$$

em que a base BOH se dissocia em B^+ e OH^- . É importante notar que quanto maior forem K_a e K_b , mais fortes são os ácidos e as bases, isto é, mais presentes em solução estarão os produtos das reações de ionização e dissociação. Disso podemos inferir que:

Quanto mais forte for um ácido, mais fraca será sua base conjugada. Quanto mais forte for uma base, mais fraco será seu ácido conjugado.

A força relativa dessas espécies é quantificável por meio de suas constantes de equilíbrio. Como acidez e basicidade são conceitos conectados, focaremos a discussão nas constantes de acidez. Como em química podemos trabalhar com concentrações em escalas microscópicas, da mesma forma que calculamos pH, podemos calcular o logaritmo da constante de acidez, K_a e encontrar o $\text{p}K_a$:

$$\text{p}K_a = -\log_{10} K_a \quad (14)$$

Como constantes de equilíbrio estão relacionadas à energia livre de Gibbs padrão de reação, podemos ter uma ideia de força de um ácido com base na estabilidade dos produtos da reação de ionização. A energia livre de Gibbs padrão está relacionada ao $\text{p}K_a$ por:

$$\Delta_r G^\circ \approx 1.4 \text{p}K_a \quad (15)$$

A Equação 15 deixa claro que quanto menor for o $\text{p}K_a$, mais espontâneo será o processo de formação dos produtos da reação de ionização. Podemos encontrar alguns valores de $\text{p}K_a$ na Tabela 1.^{1 2}

¹Veja as referências *Helv. Chim. Acta* 2014, 97, 1 e *J. Chem. Educ.* 2017, 94, 690 para a explicação dos valores de $\text{p}K_a$ da água e do hidrônio.

²Valores < 0 e > 14 foram obtidos por extrapolações.

Tabela 1: Valores de pK_a em água de algumas espécies químicas de interesse.

Substrato	pK_a	Substrato	pK_a
H ₂ O	14.0	HNO ₂	3.29
H ₃ O ⁺	0.0	CH ₃ CO ₂ H	4.76
H ₂ S	7.00	CH ₃ OH	15.5
HBr	-9	HN ₃	4.72
HCl	-8	NH ₃	38
HF	3.17	NH ₄ ⁺	9.2
HClO ₄	-10	HOOH	11.6
HCN	9.4	CH ₃ SO ₃ H	-2.6
HNO ₃	-1.3	(CH ₃ CH ₂) ₃ NH ⁺	10.75

4 A equação de Henderson-Hasselbach

Se tomarmos o logaritmo da Equação 12, que define o K_a , encontramos uma das equações mais importantes do dia-a-dia em laboratório, a equação de Henderson-Hasselbach:

$$\text{pH} = pK_a + \log_{10} \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad (16)$$

Essa equação é importante por nos permitir entender de forma simples a composição da solução de trabalho apenas conhecendo o seu pH e o pK_a da espécie de interesse. Por exemplo, se tivermos um ácido HA de $pK_a = 4$ em uma solução de $\text{pH} = 3$, temos que:

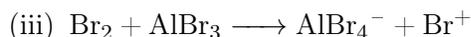
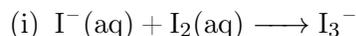
$$3 = 4 + \log_{10} \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \implies \log_{10} \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = -1 \implies \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = 0.1,$$

sinalizando que para cada unidade de A^- , há dez de HA. Se o $\text{pH} = pK_a$, observamos que:

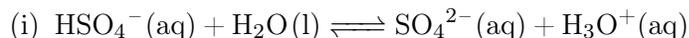
$$\frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = 1.$$

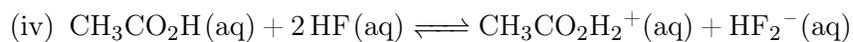
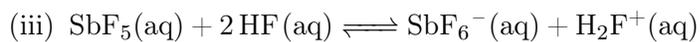
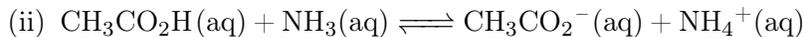
5 Exercícios de Fixação

1. Identifique quem é o ácido de Lewis e quem é a base de Lewis entre os reagentes das reações a seguir.



2. Identifique os pares conjugados nos equilíbrios a seguir:





3. Quando hidreto de sódio, NaH, é adicionado em água, produz hidrogênio em uma reação perigosa. Escreva a equação química balanceada da reação e identifique os pares conjugados.

4. Calcule o pH de uma solução de HNO_3 de concentração igual a $3.14 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$.

5. O quê podemos inferir da estabilidade relativa dos íons Br^- , Cl^- e F^- em água com base nos valores de pK_a de seus ácidos conjugados na Tabela 1?