

O Controle de Reações Químicas

17

Princípios de Reatividade: A Química de Ácidos e Bases

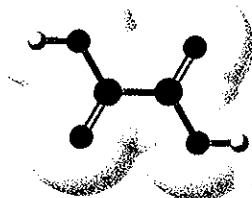
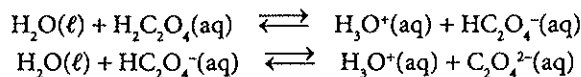
Objetivos do Capítulo

- Utilizar os conceitos de Brønsted-Lowry e de Lewis de ácidos e bases.
- Aplicar os princípios de equilíbrio químico a ácidos e bases em solução aquosa.
- Prever o resultado de reações de ácidos e bases.
- Compreender a influência das estruturas e ligações sobre as propriedades ácido-base.

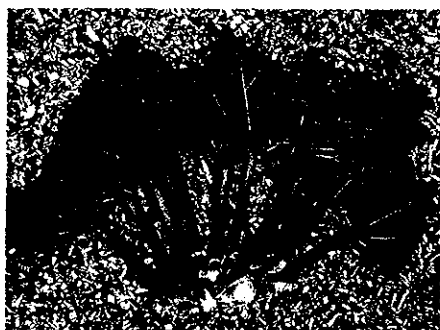
Ácidos da Natureza

Nos Estados Unidos, muitas pessoas cultivam ruibarbo em seus jardins porque os talos da planta, quando cozidas com açúcar, se tornam uma deliciosa sobremesa ou recheio para torta ou bolo. Mas as folhas dessa planta podem nos deixar doentes. Por quê?

As folhas de ruibarbo são uma fonte de ácido oxálico, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, um ácido orgânico.



Ácido oxálico, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$



Wikimedia Commons Dieter Weidr

Ruibarbo, fonte de muitos ácidos orgânicos. As folhas e os talos de ruibarbo são fontes de ácidos, como o oxálico, cítrico, acético e succínico, entre outros.

Algumas pessoas morreram por terem ingerido substância anti-congelante acidentalmente, porque o etilenoglicol em anticongelantes, quando dentro do organismo, é convertido em ácido oxálico. Os sintomas de envenenamento por ingestão de ácido oxálico incluem náuseas, vômitos, dores abdominais e hemorragia. O ácido oxálico é encontrado nos caules e nas folhas de muitas plantas além do ruibarbo, como repolho, espinafre e beterraba. Uma vez que ele é encontrado também em outras substâncias comestíveis, que incluem coco, amendoim e chá, em média, uma pessoa consome cerca de 150 mg de ácido oxálico por dia. Mas isso pode matar uma pessoa? Para um indivíduo que pesa aproximadamente 65,8 kg, a dose letal seria cerca de 24 g de ácido oxálico puro. Seria necessário comer uma plantação inteira de folhas de ruibarbo ou beber um oceano de chá para se aproximar da possibilidade de ingerir uma dose fatal dessa substância. Contudo, em primeiro lugar, a pessoa teria uma diarreia muito grave, pois o organismo reconhece que o ácido oxálico é uma toxina natural e é estimulado a eliminá-lo.

Apesar do pequeno risco de se ingerir ruibarbo em excesso, essa planta é cultivada há milhares de anos, por causa de suas propriedades benéficas à saúde. Em particular, os herbalistas chineses utilizam o ruibarbo na medicina tradicional há séculos. Na realidade, essa planta foi considerada tão importante que os imperadores da China, nos séculos XVIII e XIX, proibiram sua exportação. O ruibarbo também era cultivado na Rússia e, posteriormente, na Inglaterra. Ele surgiu pela primeira vez nos Estados Unidos por volta do ano 1800.

As folhas de ruibarbo contêm uma quantidade muito grande desse ácido, de 3.000 a 11.000 partes por milhão. O problema relacionado à ingestão de ácido oxálico é que ele interfere em elementos essenciais do corpo, como o ferro, o magnésio e, especialmente, o cálcio. O íon Ca^{2+} e o ácido oxálico reagem para formar oxalato de cálcio insolúvel, CaC_2O_4 .



Essa reação não somente remove efetivamente íons cálcio do corpo, mas cristais de oxalato de cálcio também podem provocar o crescimento de dolorosas pedras nos rins e na bexiga. Por essa razão, as pessoas suscetíveis a ter pedras nos rins precisam adotar dietas de baixo consumo de ácido oxálico. Muitas pessoas também devem ter o cuidado de não ingerir muita vitamina C, um composto que pode ser transformado em ácido oxálico no corpo.

Algumas pessoas morreram por terem ingerido substância anti-



Charles D. Winters

Oxalato de cálcio. O oxalato de cálcio se precipita quando soluções de cloreto de cálcio e do ácido oxálico orgânico são misturadas.

PARA REVER ANTES DE INICIAR

- Reveja a escala de pH na Seção 5.9, vol. 1.
- Reveja a discussão de ácidos e bases e sua química no Capítulo 5.
- Reveja os princípios de equilíbrio químico no Capítulo 16.

Ácidos e bases estão entre as substâncias mais comuns na natureza. Aminoácidos, por exemplo, são os elementos fundamentais das proteínas. O pH de lagos, rios e oceanos é afetado por ácidos e bases dissolvidos, além disso, nossas funções corporais também dependem de ácidos e bases. Este capítulo e o próximo tratam da química dessas substâncias.

17.1 Ácidos, Bases e o Conceito de Equilíbrio

Um ácido foi descrito no Capítulo 5, vol. 1, como qualquer substância que, quando dissolvida em água, é capaz de aumentar a concentração de íons hidrogênio, H^+ [página 158, vol. 1]. Uma base foi definida como qualquer substância capaz de aumentar a concentração de íons hidróxido, OH^- , quando dissolvida em água. Duas outras características de ácidos e bases foram também introduzidas:

- Ácidos e bases podem ser aproximadamente divididos em eletrólitos fortes (como HCl , HNO_3 e $NaOH$) e eletrólitos fracos (CH_3CO_2H e NH_3) [Tabela 5.2, Ácidos e Bases Comuns, página 160, vol. 1].
- Um íon H^+ – núcleo de um átomo de hidrogênio – simplesmente não é capaz de existir separadamente em água. Assim, quando o ácido é dissolvido em água, o próton doado pelo ácido combina-se com a água para produzir o íon hidrônio, H_3O^+ , e íons similares (veja também *Um Exame Mais Detalhado: Íons H^+ em Água*, página 160, vol. 1).

Examinemos agora, detalhadamente, o que significa um eletrólito forte ou fraco (Figura 17.1). O ácido clorídrico é um ácido forte, portanto, 100% do ácido ioniza-se para produzir íons hidrônio e cloreto. Por outro lado, o ácido acético e a amônia são eletrólitos fracos. Eles se ionizam muito pouco em água. Por exemplo, para o ácido acético, o ácido, seu ânion e o íon hidrônio estão todos presentes em equilíbrio em solução, mas os íons do produto estão presentes em concentrações muito baixas, em relação à concentração do ácido. Este capítulo descreve até que ponto ácidos ou bases se ionizam, em termos da constante de equilíbrio do processo de ionização.

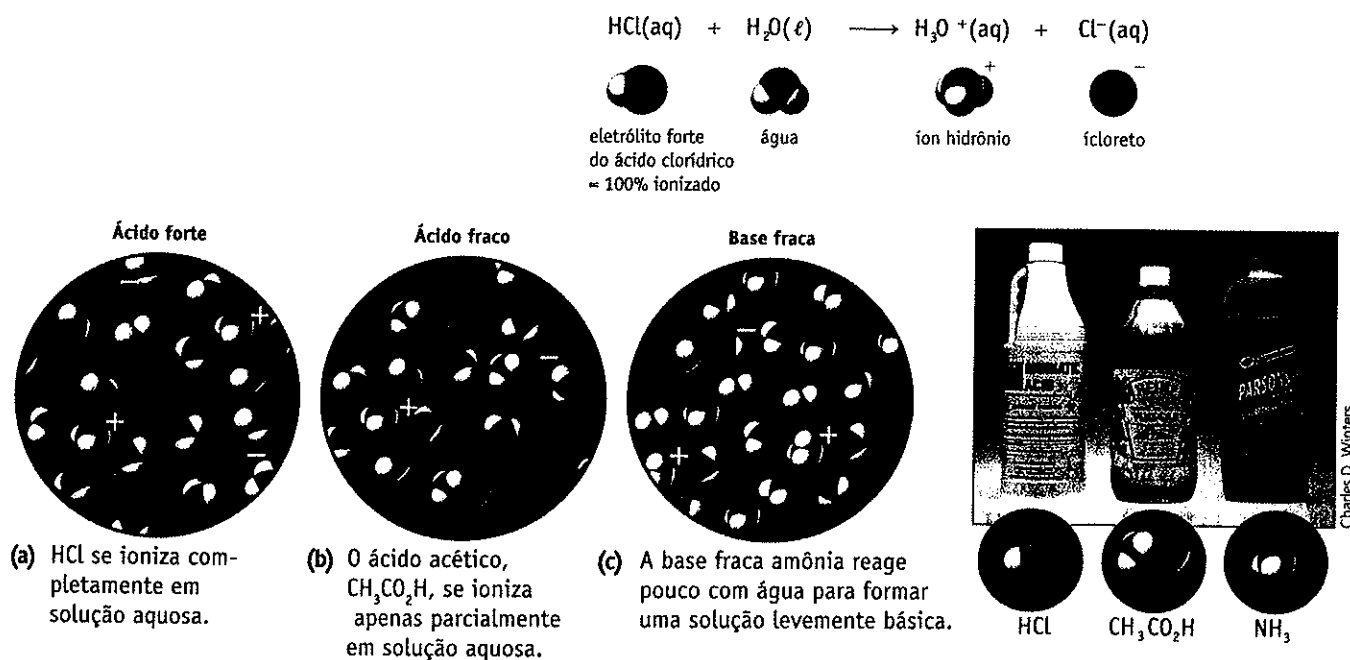
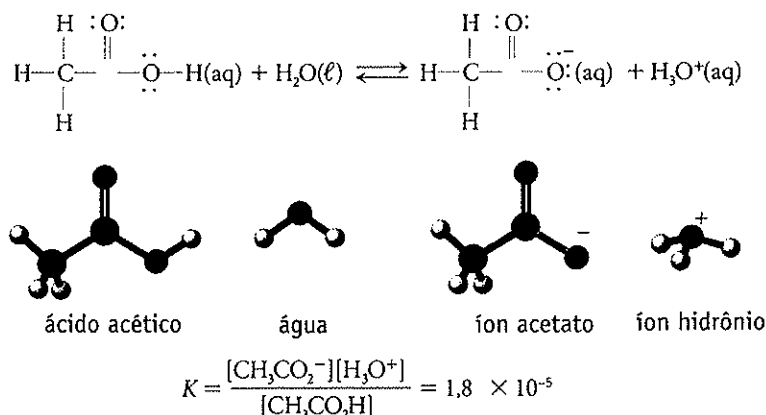


Figura 17.1 Ácidos e bases. (a) Ácido clorídrico, um ácido forte, é vendido para uso doméstico sob o nome de “ácido muriático”. O ácido se ioniza completamente em água. (b) O vinagre é uma solução de ácido acético, um ácido fraco, que se ioniza em água somente até certo ponto. (c) A amônia é uma base fraca, que se ioniza apenas um pouco em água.

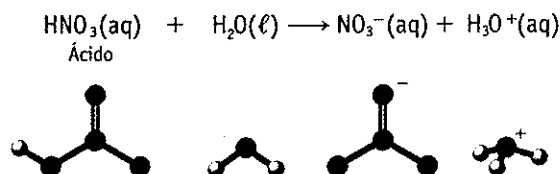


As constantes de equilíbrio para a ionização de muitos ácidos e bases fracos, frequentemente chamadas **constantes de ionização**, são uma medida de até que ponto essas substâncias ionizam-se em água. Portanto, as constantes de ionização são um reflexo da força do ácido e da base.

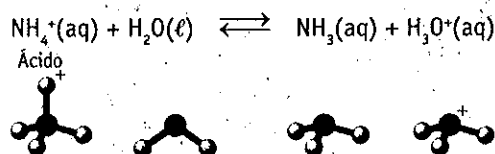
- Ácidos ou bases que se ionizam extensivamente, com $K > 1$, são chamados *ácidos* ou *bases fortes*.
- Ácidos ou bases que não se ionizam extensivamente, com $K < 1$, são chamados *ácidos* ou *bases fracos*.

17.2 O Conceito de Brønsted-Lowry de Ácidos e Bases

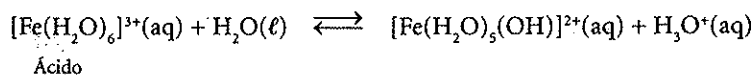
Em 1923, Johannes N. Brønsted (1879-1947), em Copenhague (Dinamarca), e Thomas M. Lowry (1874-1936), em Cambridge (Inglaterra), apresentaram independentemente um novo conceito de comportamento de ácidos e bases. Eles propuseram que um **ácido** é qualquer substância capaz de *doar um próton* a outra substância. Assim, **ácidos de Brønsted** podem ser compostos moleculares como o ácido nítrico:



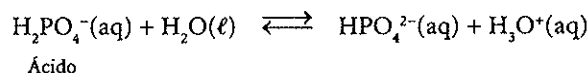
ou podem ser cátions, como o NH_4^+ ,



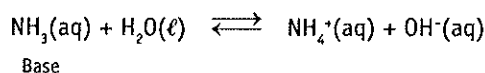
cátions metálicos hidratados,



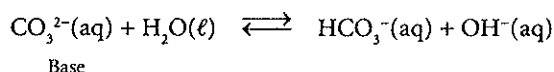
ou ânions



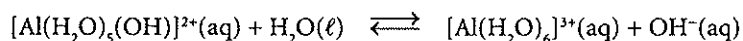
De acordo com Brønsted e Lowry, uma **base de Brønsted** é uma substância capaz de *aceitar um próton* de qualquer outra substância. Elas também podem ser compostos moleculares:



ou podem ser ânions,



ou cátions



Uma grande variedade de ácidos de Brønsted é conhecida, e você deve se familiarizar com vários deles (veja a Tabela 5.2, página 160, vol. 1). Ácidos como HF, HCl, HNO₃ e CH₃CO₂H (ácido acético) são capazes de doar um próton e são, portanto, chamados **ácidos monopróticos**. Outros ácidos, denominados **ácidos polipróticos** (Tabela 17.1), são capazes de doar dois ou mais prótons. Um exemplo é o ácido sulfúrico:

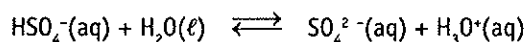
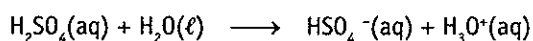
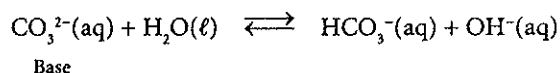


Tabela 17.1 Ácidos e Bases Polipróticos

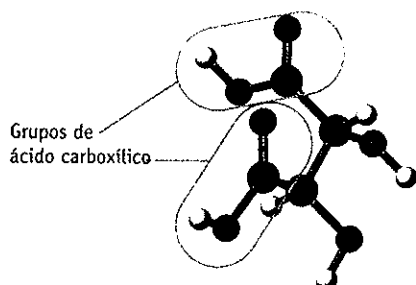
Forma Ácida	Forma Anfiprótica	Forma Básica
H ₂ S (ácido sulfídrico ou sulfeto de hidrogênio)	HS ⁻ (íon hidrogenossulfeto)	S ²⁻ (íon sulfeto)
H ₃ PO ₄ (ácido fosfórico)	H ₂ PO ₄ ⁻ (íon dihidrogenofosfato) HPO ₄ ²⁻ (íon hidrogenofosfato)	PO ₄ ³⁻ (íon fosfato)
H ₂ CO ₃ (ácido carbônico)	HCO ₃ ⁻ (íon hidrogenocarbonato ou bicarbonato)	CO ₃ ²⁻ (íon carbonato)
H ₂ C ₂ O ₄ (ácido oxálico)	HC ₂ O ₄ ⁻ (íon hidrogeno-oxalato)	C ₂ O ₄ ²⁻ (íon oxalato)

Assim como existem ácidos que podem doar mais de um próton, existem algumas **bases polipróticas** que são capazes de aceitar mais de um próton. Os ânions de ácidos polipróticos são bases polipróticas; exemplos incluem SO₄²⁻, PO₄³⁻, CO₃²⁻ e C₂O₄²⁻. Esse comportamento é ilustrado pelos íons carbonato e bicarbonato:



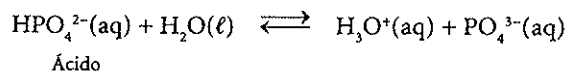


Charles D. Winters



O ácido tartárico, $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$, é um ácido di-prótico de ocorrência natural. Juntamente com seu sal de potássio é encontrado em muitas frutas.

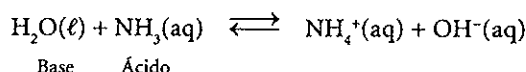
Algumas moléculas ou alguns íons são capazes de se comportar como um ácido ou uma base de Brønsted. Essas espécies são chamadas **anfipróticas**; um exemplo é o íon hidrogenofosfato (Tabela 17.1).



Um último aspecto importante é ilustrado pelas equações químicas acima: a água é anfiprótica. Ela pode aceitar um próton para formar H_3O^+ ,



ou pode doar um próton para formar o íon OH^-

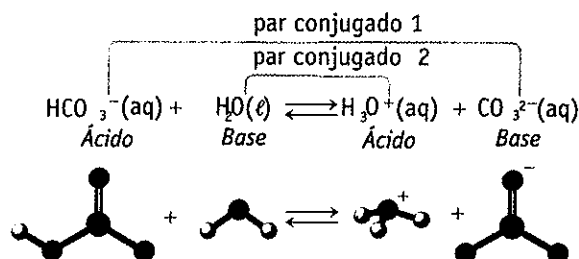


Exercício 17.1 Ácidos e Bases de Brønsted

- Escreva a equação balanceada para a reação que ocorre quando H_3PO_4 , o ácido fosfórico, doa um próton à água para formar o íon dihidrogenofosfato. Esse íon é um ácido, uma base ou é anfiprótico?
- Escreva a equação balanceada para a reação que ocorre quando o íon cianeto, CN^- , aceita um próton da água para formar HCN . O CN^- é um ácido ou uma base de Brønsted?

PARES ÁCIDO-BASE CONJUGADOS

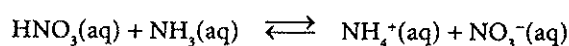
Em cada uma das reações escritas até aqui, neste capítulo, *um próton foi transferido* para a água ou a partir da água. Por exemplo, uma reação importante para o controle da acidez em sistemas biológicos envolve o íon hidrogenocarbonato, que é capaz de atuar como uma base (página 81, vol. 1) ou um ácido em água:



Essa equação para o HCO_3^- como um ácido exemplifica uma característica de todas as reações que envolvem ácidos e bases de Brønsted. Os íons HCO_3^- e CO_3^{2-} são relacionados pela perda ou pelo ganho de H^+ , assim como H_2O e H_3O^+ . Um par de compostos ou íons que diferem pela presença de um H^+ é chamado **par ácido-base conjugado**. Dizemos que HCO_3^- é o ácido conjugado da base CO_3^{2-} , ou que CO_3^{2-} é a base conjugada do ácido HCO_3^- . *Todas as reações entre um ácido e uma base de Brønsted envolvem a transferência de H^+ e têm dois pares ácido-base conjugados.* Para se convencer disso, observe as reações anteriores e a Tabela 17.2.

Exercício 17.2 Ácidos e Bases Conjugados

Na reação a seguir, identifique o ácido à esquerda, e sua base conjugada, à direita. Do mesmo modo, identifique a base à esquerda, e o ácido, à direita.



17.3 Água e a Escala de pH

As propriedades da água são tópico recorrente neste livro [Seções 5.1 e 13.3, vol. 1]. Como geralmente usamos soluções aquosas de ácidos e bases, e como as reações ácido-base em seu organismo ocorrem em seu interior aquoso, deparamo-nos novamente com o comportamento da água.

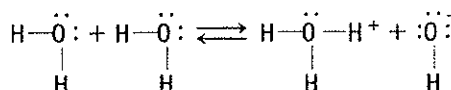
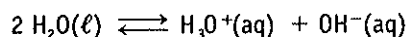
Tabela 17.2 Pares Ácido-Base Conjugados*

Nome	Ácido 1		Base 2		Base 1		Ácido 2
Ácido clorídrico	HCl	+	H ₂ O	→	Cl ⁻	+	H ₃ O ⁺
Ácido nítrico	HNO ₃	+	H ₂ O	→	NO ₃ ⁻	+	H ₃ O ⁺
Hidrogenocarbonato	HCO ₃ ⁻	+	H ₂ O	⇌	CO ₃ ²⁻	+	H ₃ O ⁺
Ácido acético	CH ₃ CO ₂ H	+	H ₂ O	⇌	CH ₃ CO ₂ ⁻	+	H ₃ O ⁺
Ácido cianídrico	HCN	+	H ₂ O	⇌	CH ⁻	+	H ₃ O ⁺
Sulfeto de hidrogênio	H ₂ S	+	H ₂ O	⇌	HS ⁻	+	H ₃ O ⁺
Amônia	H ₂ O	+	NH ₃	⇌	OH ⁻	+	NH ₄ ⁺
Íon carbonato	H ₂ O	+	CO ₃ ²⁻	⇌	OH ⁻	+	HCO ₃ ⁻
Água	H ₂ O	+	H ₂ O	⇌	OH ⁻	+	H ₃ O ⁺

* Ácido 1 e base 1 formam um par conjugado, assim como base 2 e ácido 2.

AUTOIONIZAÇÃO DA ÁGUA E A CONSTANTE DE IONIZAÇÃO DA ÁGUA, K_w

Não é necessária a presença de um ácido como o HCl para que o íon hidrônio exista em água. De fato, duas moléculas de água interagem entre si para produzir um íon hidrônio e um íon hidróxido por meio da transferência de um próton de uma molécula de água para a outra:



Essa reação de **autoionização** foi demonstrada há muitos anos por Friedrich Kohlrausch (1840-1910). Ele descobriu que, mesmo depois de a água ter sido exaustivamente purificada, ela ainda conduz eletricidade em escala muito pequena, porque a autoionização produz concentrações muito baixas de íons H_3O^+ e OH^- . A autoionização da água é o fator fundamental de nossos conceitos de comportamento ácido-base em solução aquosa.

Quando a água se autoioniza, o equilíbrio é muito deslocado para a esquerda. De fato, em água pura a 25 °C, apenas duas moléculas de água por bilhão (10^9) encontram-se ionizadas em qualquer instante. Para expressar essa ideia de maneira mais quantitativa, podemos escrever a expressão da constante de equilíbrio para a autoionização.

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

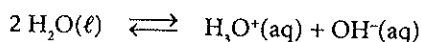
Lembre-se de que, em água pura ou soluções aquosas diluídas (Seção 16.2), a concentração de água pode ser considerada constante (55,5 M). Por esse motivo, $[\text{H}_2\text{O}]^2$ é incluída na constante K e a expressão da constante de equilíbrio torna-se:

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

Atribui-se um símbolo especial a essa constante de equilíbrio, K_w , conhecida como **constante de ionização da água**. Em água pura, a transferência de um próton entre duas moléculas de água leva a um H_3O^+ e um OH^- . Como essa é a única fonte desses íons em água pura, sabemos que $[\text{H}_3\text{O}^+]$ tem de ser igual a $[\text{OH}^-]$. Medidas de condutividade elétrica mostram que $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = 1,0 \times 10^{-7} \text{ M}$ a 25 °C então; K_w tem um valor de $1,0 \times 10^{-14}$ a 25 °C.

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 1,0 \times 10^{-14} \text{ a } 25 \text{ °C} \quad (17.1)$$

Em água pura, as concentrações de íon hidrônio e íon hidróxido são iguais e dizemos que a água é *neutra*. No entanto, se algum ácido ou base for adicionado à água, o equilíbrio



• K_w e a Temperatura

A equação $K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$ é válida em água pura e em qualquer solução aquosa. K_w depende da temperatura porque a reação de autoionização é endotérmica. K_w aumenta com a temperatura.

°C	K_w
10	$0,29 \times 10^{-14}$
15	$0,45 \times 10^{-14}$
20	$0,68 \times 10^{-14}$
25	$1,01 \times 10^{-14}$
30	$1,47 \times 10^{-14}$
50	$5,48 \times 10^{-14}$

será perturbado. A adição de ácido aumenta a concentração de íons H_3O^+ e, portanto, a solução se torna *ácida*. Para se opor a esse aumento, o princípio de Le Chatelier [Seção 16.6] prevê que uma pequena fração dos íons H_3O^+ reagirá com íons OH^- provenientes da autoionização da água para formar água. Isso leva à redução de $[\text{OH}^-]$ até que o produto entre $[\text{H}_3\text{O}^+]$ e $[\text{OH}^-]$ seja novamente igual a $1,0 \times 10^{-14}$ a 25 °C. De maneira semelhante, a adição de uma base à água pura leva a uma solução *básica*, porque a concentração de íons OH^- aumenta. O princípio de Le Chatelier prevê que parte dos íons OH^- adicionados reagirá com os íons H_3O^+ presentes na solução em virtude da autoionização da água, diminuindo assim a concentração de $[\text{H}_3\text{O}^+]$ até que o valor do produto $[\text{H}_3\text{O}^+] \times [\text{OH}^-]$ seja igual a $1,0 \times 10^{-14}$ a 25 °C.

Portanto, para soluções aquosas a 25 °C, podemos dizer que:

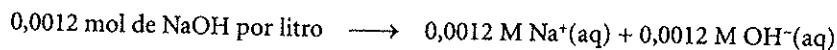
- Em uma solução **neutra**, $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-]$.
Ambos são iguais a $1,0 \times 10^{-7} \text{ M}$.
- Em uma solução **ácida**, $[\text{H}_3\text{O}^+] > [\text{OH}^-]$.
 $[\text{H}_3\text{O}^+] > 1,0 \times 10^{-7} \text{ M}$ e $[\text{OH}^-] < 1,0 \times 10^{-7} \text{ M}$.
- Em uma solução **básica**, $[\text{H}_3\text{O}^+] < [\text{OH}^-]$.
 $[\text{H}_3\text{O}^+] < 1,0 \times 10^{-7} \text{ M}$ e $[\text{OH}^-] > 1,0 \times 10^{-7} \text{ M}$.

Exemplo 17.1 Concentrações de Íons em uma Solução de Base Forte

Problema • Quais são as concentrações dos íons hidróxido e hidrônio em uma solução de NaOH 0,0012 M, a 25 °C?

Estratégia • NaOH, uma base forte, é 100% dissociada em íons, em água, portanto, consideramos que a concentração de íons OH^- é igual à concentração de NaOH. A concentração de íons H_3O^+ pode ser, então, calculada a partir da Equação 17.1.

Solução • A concentração inicial de OH^- é 0,0012 M:



Substituindo a concentração de OH^- na Equação 17.1, temos:

$$K_w = 1,0 \times 10^{-14} = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+](0,0012)$$

e portanto:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{1,0 \times 10^{-14}}{0,0012} = 8,3 \times 10^{-12} \text{ M}$$

Comentário • Por que não levamos em consideração os íons produzidos na autoionização da água? Espera-se que isso adicione à solução íons OH^- e H_3O^+ (com a concentração de $x \text{ mol/L}$). Quando se atinge o equilíbrio nesse caso, isso significa que a concentração de H_3O^+ é x , e

$$[\text{OH}^-] = (0,0012 \text{ M} + \text{OH}^- \text{ da autoionização da água})$$

$$[\text{OH}^-] = (0,0012 \text{ M} + x)$$

Em água pura, a quantidade gerada de íons OH^- é $1,0 \times 10^{-7} \text{ M}$. O princípio de Le Chatelier [Seção 16.6] sugere que a quantidade deveria ser ainda menor quando já existem íons OH^- presentes devido ao NaOH; ou seja, x deve ser $\ll 1,0 \times 10^{-7} \text{ M}$. Isso quer dizer que x no termo $(0,0012 + x)$ é insignificante se comparado a 0,0012. (Seguindo as regras para algarismos significativos, a soma de 0,0012 a um número ainda menor do que $1,0 \times 10^{-7}$ é 0,0012.) Portanto, a concentração de equilíbrio de OH^- é equivalente à quantidade de NaOH adicionado.

E o íon Na^+ ? Conforme veremos adiante (página 810), íons de metais alcalinos não têm efeito sobre a acidez ou a basicidade de uma solução.

Exercício 17.3 Concentração de Íons Hidrônio em uma Solução de Ácido Forte

Uma solução do ácido forte HCl tem $[\text{HCl}] = 4,0 \times 10^{-3} \text{ M}$. Quais são as concentrações de H_3O^+ e OH^- nessa solução, a 25 °C? (Lembre-se de que como o HCl é um ácido forte, ele encontra-se 100% ionizado em água.)

A ESCALA DE pH

O pH de uma solução é definido como o negativo do logaritmo na base 10 da concentração de íons hidrônio (Seção 5.9, página 181, vol. 1).

• A Escala pK

Em geral $-\log X = \text{p}X$, portanto $-\log K = \text{p}K$.

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

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

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] \quad (5.2 \text{ e } 17.2)$$

De modo semelhante, podemos agora definir o pOH de uma solução como o negativo do logaritmo na base 10 da concentração de íons hidróxido:

$$\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] \quad (17.3)$$

Em água pura, as concentrações de íons hidrônio e hidróxido são ambas $1,0 \times 10^{-7} \text{ M}$. Portanto, em água pura a 25 °C:

$$\text{pH} = -\log (1,0 \times 10^{-7}) = 7,00$$

Da mesma maneira, pode-se demonstrar que o pOH da água pura também é 7,00 a 25 °C.

Se tomarmos os logaritmos negativos de ambos os lados da expressão $K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$, obteremos outra equação útil:

$$\begin{aligned} K_w &= 1,0 \times 10^{-14} = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] \\ -\log K_w &= -\log(1,0 \times 10^{-14}) = -\log([\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]) \\ \text{p}K_w &= 14,00 = -\log([\text{H}_3\text{O}^+]) + (-\log[\text{OH}^-]) \end{aligned}$$

$$\text{p}K_w = 14,00 = \text{pH} + \text{pOH} \quad (17.4)$$

A soma do pH ao pOH de uma solução deve ser igual a 14,00 a 25 °C.

Conforme ilustrado nas figuras 5.20 (Capítulo 5, vol. 1) e 17.2, soluções com pH menor que 7,00 (a 25 °C) são ácidas, ao passo que soluções com pH maior do que 7,00 são básicas. Soluções com pH = 7,00 a 25 °C são neutras.

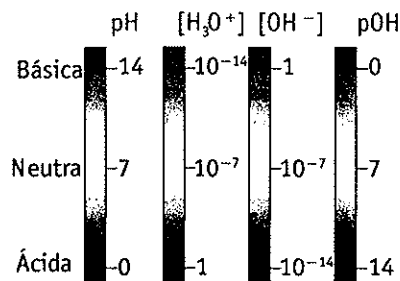


Figura 17.2 pH e pOH. Esta figura mostra a relação entre as concentrações de íons hidrônio e íons hidróxido e o pH e pOH.

DETERMINANDO E CALCULANDO O pH

O papel de tornassol comum mostrará se uma solução é ácida ou básica, e existe disponível uma grande variedade de corantes, chamados indicadores ácido-base, que mudam de cor em um intervalo conhecido de pH (Seção 18.3). Os indicadores que utilizamos nos laboratórios, como a fenolftaleína, são ácidos ou bases de Brønsted, que têm, como propriedade, o fato de que o ácido e sua base conjugada apresentam cores diferentes.

• Cálculos de pH

Como medimos o pH para determinar as concentrações em solução de íons H_3O^+ e OH^- , é útil que possamos converter leituras experimentais de pH em concentrações. Reveja o Exemplo 5.11, pH de Soluções, Capítulo 5, vol. 1, e teste a si mesmo com o Exercício 17.4.

O cálculo de pH a partir da concentração de íons hidrônio, ou a concentração de íons hidrônio a partir do pH, foi apresentada no Capítulo 5 (vol. 1, p. 147). O Exercício 17.4 analisa esses cálculos.

Exercício 17.4 Revendo Cálculos de pH

- (a) Qual é o pH de uma solução 0,0012 M de NaOH, a 25 °C?
- (b) O pH de um refrigerante dietético é 4,32 a 25 °C. Quais são as concentrações de íons hidrônio e hidróxido no refrigerante?
- (c) Se o pH de uma solução contendo a base forte $\text{Sr}(\text{OH})_2$ é 10,46, a 25 °C, qual é a concentração de $\text{Sr}(\text{OH})_2$ em mol/L?

17.4 Constantes de Equilíbrio de Ácidos e Bases

• Ácidos Fracos ou Bases Fracas

Se um ácido ou uma base for fraco, uma solução aquosa diluída do ácido ou da base (digamos, 0,1 M) terá valores de pH entre os seguintes limites.

Ácido Pequena $[\text{H}_3\text{O}^+]$
fraco ($\sim 10^{-2}$ até $< 10^{-7}$ M) pH de 2 a

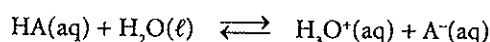
Base Pequena $[\text{OH}^-]$
fraca ($\sim 10^{-2}$ até $< 10^{-7}$ M) pH de 12

Como podemos definir quantitativamente até que ponto um ácido ou uma base reage com água? Isto é, como podemos definir as forças relativas de ácidos e bases?

Uma maneira de se definir as forças relativas de uma série de ácidos seria medir o pH de soluções de ácidos de igual concentração: quanto menor o pH, mais forte o ácido.

- Para um ácido forte, $[\text{H}_3\text{O}^+]$ em solução será igual à concentração original do ácido (Exercício 17.3). De modo similar, para uma base forte, $[\text{OH}^-]$ será igual à concentração original de base (Exemplo 17.1).
- Para um ácido fraco, $[\text{H}_3\text{O}^+]$ será muito menor do que a concentração original de ácido. Isto é, $[\text{H}_3\text{O}^+]$ será menor do que seria se o ácido fosse forte com a mesma concentração. De forma análoga, uma base fraca leva a uma $[\text{OH}^-]$ menor do que seria se a base fosse forte, com a mesma concentração.
- Para uma série de ácidos fracos monopróticos (do tipo HA) com a mesma concentração, $[\text{H}_3\text{O}^+]$ aumentará (e o pH diminuirá) à medida que os ácidos tornam-se mais fortes. De modo semelhante, para uma série de bases fracas, $[\text{OH}^-]$ aumentará (e o pH também aumentará) à medida que as bases tornam-se mais fortes.

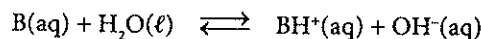
A força relativa de um ácido ou de uma base pode ser expressa quantitativamente com uma constante de equilíbrio. Para um ácido geral HA, podemos escrever:



$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

onde a constante de equilíbrio, K , traz um subscrito “a” para indicar que é uma constante de equilíbrio para um *ácido* em água. Para ácidos fracos, o valor de K_a é menor do que 1, porque o produto $[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]$ é menor do que a concentração de equilíbrio do ácido fraco, $[\text{HA}]$. Para uma série de ácidos com a mesma concentração, a força do ácido aumenta à medida que o valor de K_a aumenta.

De modo similar, podemos escrever a expressão da constante de equilíbrio para uma *base fraca* B em água. Aqui, atribuímos o subscrito “b” a K . Seu valor também é menor do que 1 para bases fracas:



$$K_b = \frac{[\text{BH}^+][\text{OH}^-]}{[\text{B}]}$$

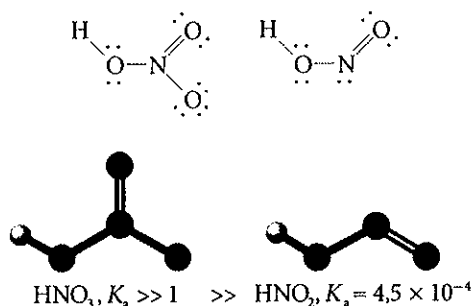
(17.6)

Alguns ácidos e bases estão na Tabela 17.3, onde cada ácido ou base é enumerado com seu valor de K_a ou K_b , respectivamente. A seguir, algumas observações importantes relacionadas com essa tabela.

- Os ácidos estão enumerados à esquerda e suas bases conjugadas à direita.
- Um valor alto de K indica que os produtos de ionização são altamente favorecidos, enquanto um valor baixo de K indica que os reagentes são favorecidos.
- Os ácidos mais fortes estão na parte superior à esquerda. Eles apresentam os valores mais altos de K_a . Os valores de K_a tornam-se menores ao descermos na tabela à medida que a força dos ácidos diminui.

- As bases mais fortes estão na parte inferior à direita. Elas apresentam os valores mais altos de K_b . Os valores de K_b tornam-se maiores ao descermos na tabela à medida que a força das bases aumenta.
- Quanto mais fraco o ácido, mais forte é sua base conjugada, isto é, quanto menor o valor de K_a , maior o valor de K_b correspondente.
- Alguns ácidos ou bases são listados com valores de K_a ou K_b muito altos ou muito baixos. Ácidos mais fortes do que H_3O^+ são completamente ionizados, portanto seus valores de K_a são "altos". Suas bases conjugadas produzem quantidades insignificantes de íons OH^- , portanto seus valores de K_b são "muito baixos". Argumentos semelhantes valem para bases fortes e seus ácidos conjugados.

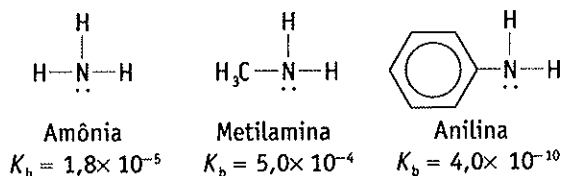
Para ilustrar essas ideias, vamos comparar alguns ácidos e bases comuns. Por exemplo, o ácido nítrico, um ácido forte, é *muito* mais forte do que o ácido fraco ácido nitroso.



Suas bases conjugadas, entretanto, têm sua força relativa invertida. Na verdade, o íon NO_3^- é uma base tão fraca que sua presença não afeta o pH de uma solução.

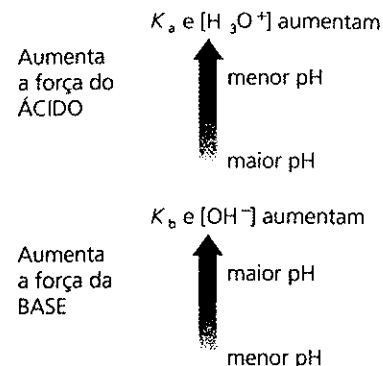
Os três ácidos orgânicos apresentados ao lado diminuem em força à medida que mais átomos de carbono são adicionados ao grupo do ácido carboxílico. Entretanto, para suas bases conjugadas, observa-se o oposto, como esperado. Isto é, o íon propanoato, $CH_3CH_2CO_2^-$ ($K_b = 7,7 \times 10^{-10}$) é uma base mais forte do que o íon formato, HCO_2^- ($K_b = 5,6 \times 10^{-11}$).

Na natureza há abundância de bases fracas, bem como de ácidos fracos (Figura 17.3). A amônia e seu ácido conjugado, o íon amônio, são parte do ciclo do nitrogênio na natureza. Sistemas biológicos reduzem o íon nitrato a NH_3 e NH_4^+ e incorporam nitrogênio a aminoácidos e a proteínas. Muitas bases orgânicas podem ser derivadas a partir do NH_3 por meio da substituição de átomos de H por grupos orgânicos.

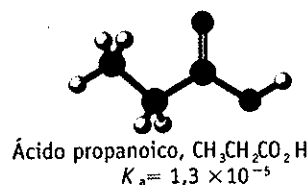
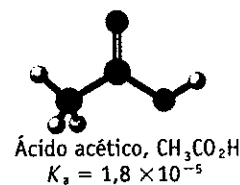
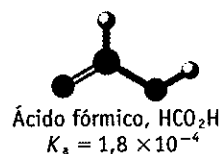


A amônia é uma base mais fraca do que a metilamina (K_b de $NH_3 < K_b$ de CH_3NH_2). Reciprocamente, o ácido conjugado da amônia, NH_4^+ ($K_a = 5,6 \times 10^{-10}$) é mais forte do que o ácido conjugado da metilamina, $CH_3NH_3^+$ ($K_a = 2,0 \times 10^{-11}$).

• K_a , K_b , $[H_3O^+]$ e pH



K_a aumenta;
aumenta a força do ácido



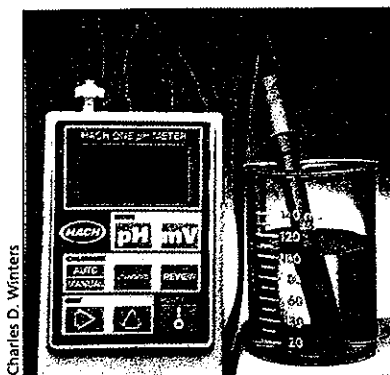
K_b da base
conjugada
aumenta

Tabela 17.3 Constantes de Ionização de Alguns Ácidos e suas Bases Conjugadas

Nome do Ácido	Ácido	K_a	Base	K_b	Nome da Base
Ácido perclórico	HClO_4	grande	ClO_4^-	muito pequena	íon perclorato
Ácido sulfúrico	H_2SO_4	grande	HSO_4^-	muito pequena	íon hidrogenosulfato
Ácido clorídrico	HCl	grande	Cl^-	muito pequena	íon cloreto
Ácido nítrico	HNO_3	grande	NO_3^-	muito pequena	íon nitrato
Íon hidrônio	H_3O^+	1,0	H_2O	$1,0 \times 10^{-14}$	água
Ácido sulfuroso	H_2SO_3	$1,2 \times 10^{-2}$	HSO_3^-	$8,3 \times 10^{-13}$	íon hidrogenosulfito
Íon hidrogenosulfato	HSO_4^-	$1,2 \times 10^{-2}$	SO_4^{2-}	$8,3 \times 10^{-13}$	íon sulfato
Ácido fosfórico	H_3PO_4	$7,5 \times 10^{-3}$	H_2PO_4^-	$1,3 \times 10^{-12}$	íon dihidrogenofosfato
Íon hexaaquaferro(III)	$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	$6,3 \times 10^{-3}$	$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]^{2+}$	$1,6 \times 10^{-12}$	íon pentaquahidroxoferro(III)
Ácido fluorídrico	HF	$7,2 \times 10^{-4}$	F^-	$1,4 \times 10^{-11}$	íon fluoreto
Ácido nitroso	HNO_2	$4,5 \times 10^{-4}$	NO_2^-	$2,2 \times 10^{-11}$	íon nitrito
Ácido fórmico	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}$	$6,3 \times 10^{-5}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2^-$	$1,6 \times 10^{-10}$	íon formiato
Ácido benzoico	HCO_2H	$1,8 \times 10^{-4}$	HCO_2^-	$5,6 \times 10^{-11}$	íon benzoato
Ácido acético	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$	$1,8 \times 10^{-5}$	CH_3CO_2^-	$5,6 \times 10^{-10}$	íon acetato
Ácido propanoico	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$	$1,3 \times 10^{-5}$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}_2^-$	$7,7 \times 10^{-10}$	íon propanoato
Íon hexaaquaalúminio	$[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	$7,9 \times 10^{-6}$	$[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]^{2+}$	$1,3 \times 10^{-9}$	íon pentaquahidroxooalúminio
Ácido carbônico	H_2CO_3	$4,2 \times 10^{-7}$	HCO_3^-	$2,4 \times 10^{-8}$	íon hidrogenocarbonato
Íon hexaaquacobre(II)	$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	$1,6 \times 10^{-7}$	$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]^+$	$6,3 \times 10^{-8}$	íon pentaquahidroxocobre(II)
Sulfeto de hidrogênio	H_2S	1×10^{-7}	HS^-	1×10^{-7}	íon hidrogenosulfeto
Íon dihidrogenofosfato	H_2PO_4^-	$6,2 \times 10^{-8}$	HPO_4^{2-}	$1,6 \times 10^{-7}$	íon hidrogenofosfato
Íon hidrogenosulfito	HSO_3^-	$6,2 \times 10^{-8}$	SO_3^{2-}	$1,6 \times 10^{-7}$	íon sulfito
Ácido hipocloroso	HClO	$3,5 \times 10^{-8}$	ClO^-	$2,9 \times 10^{-7}$	íon hipoclorito
Íon hexaaquachumbo(II)	$[\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	$1,5 \times 10^{-8}$	$[\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]^+$	$6,7 \times 10^{-7}$	íon pentaquahidroxochumbo(II)
Íon hexaaquacobalto(II)	$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	$1,3 \times 10^{-9}$	$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]^+$	$7,7 \times 10^{-6}$	íon pentaquahidroxocobalto(II)
Ácido bórico	$\text{B}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})$	$7,3 \times 10^{-10}$	$\text{B}(\text{OH})_4^-$	$1,4 \times 10^{-5}$	íon tetrahidroxoborato
Íon amônio	NH_4^+	$5,6 \times 10^{-10}$	NH_3	$1,8 \times 10^{-5}$	amônia
Ácido cianídrico	HCN	$4,0 \times 10^{-10}$	CN^-	$2,5 \times 10^{-5}$	íon cianeto
Íon hexaaquaferro(II)	$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	$3,2 \times 10^{-10}$	$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]^+$	$3,1 \times 10^{-5}$	íon pentaquahidroxoferro(II)
Íon hidrogenocarbonato	HCO_3^-	$4,8 \times 10^{-11}$	CO_3^{2-}	$2,1 \times 10^{-4}$	íon carbonato
Íon hexaaquaníquel(II)	$[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	$2,5 \times 10^{-11}$	$[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]^+$	$4,0 \times 10^{-4}$	íon pentaquahidroxoníquel(II)
Íon hidrogenofosfato	HPO_4^{2-}	$3,6 \times 10^{-13}$	PO_4^{3-}	$2,8 \times 10^{-2}$	íon fosfato
Água	H_2O	$1,0 \times 10^{-14}$	OH^-	1,0	íon hidróxido
Íon hidrogenosulfeto*	HS^-	1×10^{-19}	S^{2-}	1×10^5	íon sulfeto
Etanol	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	muito pequena	$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$	grande	íon etóxido
Amônia	NH_3	muito pequena	NH_2^-	grande	íon amida
Hidrogênio	H_2	muito pequena	H^-	grande	íon hidreto

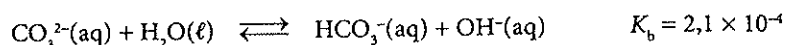
*Os valores de K_a para HS^- e K_b para S^{2-} são estimados.

SOLUÇÕES AQUOSAS DE SAIS

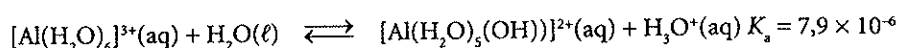


Muitos cátions de metais aquosos são ácidos de Brønsted. Uma medida de pH de uma solução diluída de sulfato de cobre(II) mostra que a solução é, claramente, ácida. Entre os cátions comuns, Al^{3+} e íons de metais de transição formam soluções ácidas em água.

Alguns ácidos e bases listados na Tabela 17.3 são cátions ou ânions. Conforme descrito anteriormente, ânions, em especial, podem atuar como bases de Brønsted, porque podem aceitar um próton de um ácido para formar o ácido conjugado da base.



Você também deve observar que muitos cátions hidratados de metais são ácidos de Brønsted efetivos em água:



A Tabela 17.4 é um resumo das propriedades ácido-base de alguns dos cátions e ânions comuns da Tabela 17.3. Ao observar essa tabela, note os fatos a seguir:

- Ânions que são bases conjugadas de ácidos fortes (por exemplo, Cl^{-} e NO_3^{-}) são bases tão fracas que *não têm efeito sobre o pH da solução*.
- Existem muitos ânions básicos (como CO_3^{2-}). Todos são bases conjugadas de ácidos fracos.
- Ânions originados de ácidos polipróticos podem ser ácidos ou básicos.
- Cátions de metais alcalinos e alcalinos terrosos *não têm efeito no pH da solução*.
- Cátions básicos são bases conjugadas de cátions ácidos, como $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$.
- Cátions ácidos são limitados a cátions metálicos com cargas 2+ e 3+ e a íons amônio (e seus derivados orgânicos).
- Todos os cátions metálicos são hidratados em água, isto é, eles formam íons do tipo $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]^{n+}$. No entanto, o íon só atua como ácido quando M é um íon 2+ ou 3+, especialmente um íon de metal de transição.

Tabela 17.4 Propriedades Ácido-Base de Alguns Íons em Solução Aquosa

Neutros			Básicos			Ácidos
Ânions	Cl^{-} Br^{-} I^{-}	NO_3^{-} ClO_4^{-}	$\text{CH}_3\text{CO}_2^{-}$ HCO_2^{-} CO_3^{2-} S^{2-} F^{-}	CN^{-} PO_4^{3-} HCO_3^{-} HS^{-} NO_2^{-}	SO_4^{2-} HPO_4^{2-} SO_3^{2-} OCl^{-}	HSO_4^{-} $\text{H}_2\text{PO}_4^{-}$ HSO_3^{-}
Cátions	Li^{+} Na^{+} K^{+}	Ca^{2+} Ba^{2+}	$[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+}$ (por exemplo)			$[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ e cátions hidratados de metais de transição (tal como $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$) NH_4^{+}

Exemplo 17.2 Propriedades Ácido-Base de Sais

• Reações de Hidrólise

Geralmente, os químicos dizem que, quando íons interagem com água para produzir soluções ácidas ou básicas, os íons se “hidrolizam” em água ou passam pela “hidrólise”. Portanto, alguns livros se referem aos valores de K_a e K_b como “constantes de hidrólise”, K_h .

Problema • Verifique se cada um dos seguintes formará uma solução ácida, básica ou neutra em água.

- N_4NO_3
- K_3PO_4
- FeCl_2
- NaHCO_3
- NH_4F

Dica de Solução de Problemas 17.2

Soluções Aquosas de Sais

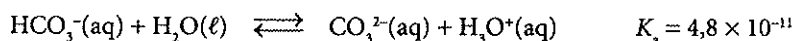
Como as soluções aquosas de sais são encontradas em nossos corpos e em todo nosso ambiente, e, também, na economia, é importante saber como prever suas propriedades de ácidos e bases. Informações sobre o pH de uma solução aquosa de um sal estão resumidas na Tabela 17.4. Considere também os seguintes exemplos:

Cátion	Ânion	pH da Solução
De base forte (Na^+)	De ácido forte (Cl^-)	≈ 7 (neutro)
De base forte (K^+)	De ácido fraco (CH_3CO_2^-)	> 7 (básico)
De base fraca (NH_4^+)	De ácido forte (Cl^-)	< 7 (ácido)
De qualquer base fraca (BH^+)	De qualquer ácido fraco (A^-)	Depende das forças relativas de BH^+ e A^-

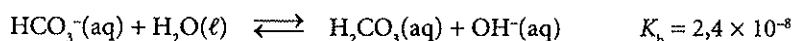
Estratégia • Primeiro, decida qual é o cátion e qual é o ânion em cada um dos sais. Em seguida, use as tabelas 17.3 e 17.4 para descrever as propriedades de cada íon.

Solução

- (a) NaNO_3 : Este sal gera uma solução aquosa neutra ($\text{pH} \approx 7$). O íon Na^+ não reage com água de forma significativa. De maneira semelhante, o íon nitrato, NO_3^- , é a base conjugada *muito fraca* de um ácido forte e, portanto, não afeta o pH de uma solução.
- (b) K_3PO_4 : Uma solução de K_3PO_4 deve ser *básica* ($\text{pH} > 7$), porque PO_4^{3-} é a base conjugada do ácido fraco HPO_4^{2-} . Por outro lado, o íon K^+ , como o Na^+ , não reage com água de forma significativa.
- (c) FeCl_2 : Uma solução aquosa de FeCl_2 deve ser *ligeiramente ácida* ($\text{pH} < 7$). O íon Fe^{2+} em água, $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, é um ácido de Brønsted. Por outro lado, Cl^- é a base conjugada *muito fraca* do ácido forte HCl e, portanto, ela não contribui com íons OH^- em excesso para a solução.
- (d) NaHCO_3 : Uma informação adicional é necessária em se tratando de sais de ânions anfipróticos como HCO_3^- e H_2PO_4^- . Como possuem um hidrogênio ionizável, eles são capazes de atuar como ácidos:

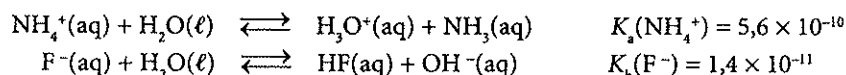


Mas eles também são bases conjugadas de ácidos fracos:



A acidez ou a basicidade da solução dependerá da magnitude *relativa* de K_a e K_b . No caso do íon hidrogenocarbonato, K_b é maior que K_a , portanto $[\text{OH}^-]$ é maior do que $[\text{H}_3\text{O}^+]$ e uma solução aquosa de NaHCO_3 será *ligeiramente básica* .

(e) NH_4F : O que acontece se você tem um sal baseado em um cátion ácido e um ânion básico? Um exemplo é o fluoreto de amônio. Aqui, o íon amônio diminui o pH e o íon fluoreto aumenta o pH:



Como $K_a(\text{NH}_4^+) > K_b(\text{F}^-)$, o íon amônio tem acidez mais forte em relação à basicidade do íon fluoreto. A solução resultante *devará ser ligeiramente ácida* .

Comentário • Há dois aspectos importantes a serem considerados aqui:

- Ânions que são bases conjugadas de ácidos fortes – como Cl^- e NO_3^- –, não têm efeito sobre o pH da solução.
- Em geral, para um sal que apresenta um cátion ácido e um ânion básico, o pH da solução será determinado pelo íon que é o ácido ou a base mais forte dos dois.

Exercício 17.6 Propriedades Ácido-Base de Sais em Solução Aquosa

Para cada um dos seguintes sais em água, preveja se o pH será maior, menor ou igual a 7.

- (a) KBr (b) NH_4NO_3 (c) AlCl_3 (d) Na_2HPO_4

UMA ESCALA LOGARÍTMICA DE FORÇA RELATIVA DE ÁCIDOS, pK_a

Muitos químicos e bioquímicos usam uma escala logarítmica para reportar e comparar as forças relativas de ácidos:

$$pK_a = -\log K_a \quad (17.7)$$

O pK_a de um ácido é o log negativo do valor de K_a (assim como pH é o log negativo da concentração de íon hidrônio). Por exemplo, o ácido acético tem um valor de pK_a de 4,74:

$$pK_a = -\log (1,8 \times 10^{-5}) = 4,74$$

O valor de pK_a torna-se menor à medida que aumenta a força do ácido aumenta.

força do ácido aumenta \rightarrow		
Ácido propanoico	Ácido acético	Ácido fórmico
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$	HCO_2H
$K_a = 1,3 \times 10^{-5}$	$K_a = 1,8 \times 10^{-5}$	$K_a = 1,8 \times 10^{-4}$
$pK_a = 4,89$	$pK_a = 4,74$	$pK_a = 3,74$
$\leftarrow pK_a$ aumenta		

Exercício 17.7 Uma Escala Logarítmica de Força Relativa de Ácidos, pK_a

- (a) Qual é o valor do pK_a do ácido benzoico, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}$?
 (b) O ácido cloroacético ($\text{ClCH}_2\text{CO}_2\text{H}$), $pK_a = 2,87$, é mais forte ou mais fraco do que o ácido benzoico?
 (c) Qual é o pK_a do ácido conjugado da amônia? Esse ácido é mais forte ou mais fraco do que o ácido acético?

RELACIONANDO AS CONSTANTES DE IONIZAÇÃO DE UM ÁCIDO E SUA BASE CONJUGADA

• Uma Relação entre Valores de pK

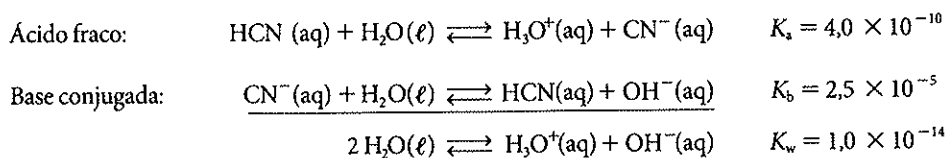
Uma relação útil para um par conjugado ácido-base pode ser derivada a partir da Equação 17.8.

$$pK_w = pK_a + pK_b$$

Observemos novamente a Tabela 17.3. Da parte superior para a inferior da tabela, as forças dos ácidos diminuem (K_a torna-se menor) e as forças de suas bases conjugadas aumentam (os valores de K_b tornam-se maiores). O exame de alguns casos mostra que o produto entre K_a de um ácido e K_b de sua base conjugada é igual a uma constante, K_w especificamente:

$$K_a \times K_b = K_w \quad (17.8)$$

Considere o caso específico da ionização de um ácido fraco, digamos HCN, e a interação de sua base conjugada, CN^- , com H_2O .



Da soma das equações resulta a equação química da autoionização da água, e o valor numérico é, de fato, $1,0 \times 10^{-14}$, ou seja:

$$K_a \times K_b = \left(\frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{CN}^-]}{[\text{HCN}]} \right) \left(\frac{[\text{HCN}][\text{OH}^-]}{[\text{CN}^-]} \right) = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = K_w$$

A Equação 17.8 é útil porque K_b pode ser calculado a partir do conhecimento do valor de K_a . O valor de K_b para o íon cianeto, por exemplo, é:

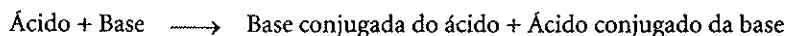
$$K_b \text{ para } \text{CN}^- = \frac{K_w}{K_a \text{ para HCN}} = \frac{1,0 \times 10^{-14}}{4,0 \times 10^{-10}} = 2,5 \times 10^{-5}$$

Exercício 17.8 Usando a Equação $K_a \times K_b = K_w$

K_a para o ácido láctico, $\text{CH}_3\text{CHOHCO}_2\text{H}$, é $1,4 \times 10^{-4}$. Qual é o valor de K_b para a base conjugada desse ácido, $\text{CH}_3\text{CHOHCO}_2^-$? Onde essa base se encaixa na Tabela 17.3?

17.5 Constantes de Equilíbrio e Reações Ácido-Base

De acordo com o conceito de Brønsted, todas as reações ácido-base podem ser escritas como equilíbrios que envolvem o ácido e a base e seus conjugados:



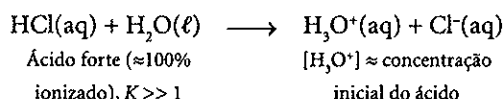
Na Seção 17.4, usamos constantes de equilíbrio para obter informação quantitativa a respeito das forças relativas de ácidos e bases. Agora, queremos mostrar como as constantes podem ser usadas para decidir se determinada reação ácido-base favorece a formação de produtos ou reagentes. Se a reação é produto-favorecida, qual é a natureza da solução quando a reação se completa?

• **K e as Reações Produto-favorecidas e Reagente-favorecidas**

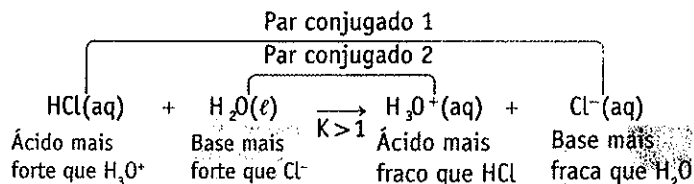
As reações com uma constante de equilíbrio maior do que 1 são chamadas produto-favorecidas. Aqueles com $K < 1$ são reagente-favorecidas.

PREVENDO A DIREÇÃO DE REAÇÕES ÁCIDO-BASE

O ácido clorídrico é um ácido de Brønsted forte. Sua constante de equilíbrio para a reação com água é muito grande, e o equilíbrio efetivamente encontra-se totalmente deslocado para a direita:

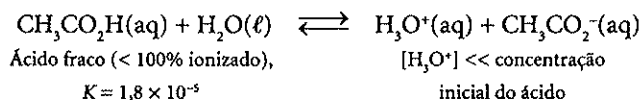


Para a reação de ácidos fortes com água, o ácido no lado dos reagentes da equação balanceada é mais forte do que o ácido no lado dos produtos (e a base no lado dos reagentes é mais forte que a base no lado dos produtos).

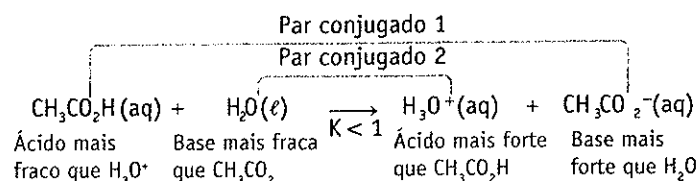


Dos dois ácidos aqui, HCl é mais forte que H₃O⁺. Das duas bases, H₂O e Cl⁻, a água é mais forte e vence a competição pelo próton. O equilíbrio encontra-se deslocado para o lado da equação química que tem o ácido e a base mais fracos.

Em comparação com o HCl e outros ácidos fortes, o ácido acético ioniza-se pouco e, portanto, é considerado um ácido de Brønsted *fraco* (Tabela 17.3):

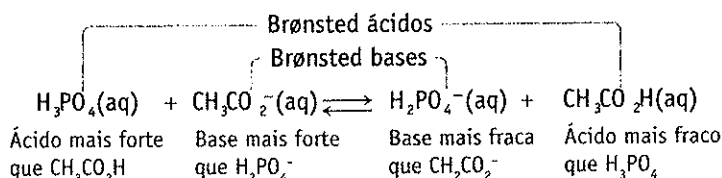


Assim, quando o equilíbrio é atingido em uma solução aquosa 0,1 M de $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$, as concentrações de $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$ e $\text{CH}_3\text{CO}_2^-(\text{aq})$ são de apenas 0,001 M cada. Aproximadamente 99% do ácido acético *não* está ionizado.



Novamente, o equilíbrio encontra-se deslocado para o lado da equação onde estão o ácido e a base fracos.

Esses dois exemplos da extensão relativa de reações ácido-base ilustram outro princípio geral: *todas as reações de transferência de próton procedem do ácido e da base mais fortes para o ácido e a base mais fracos*. Usando esse princípio e a Tabela 17.3, podemos prever quais reações são produto-favorecidas e quais são reagente-favorecidas. Considere a reação possível entre ácido fosfórico e o íon acetato para formar ácido acético e o íon dihidrogenofosfato. A Tabela 17.3 informa que H_3PO_4 é um ácido mais forte ($K_a = 7,5 \times 10^{-3}$) do que o ácido acético ($K_a = 1,8 \times 10^{-5}$) e que o íon acetato ($K_b = 5,6 \times 10^{-10}$) é uma base mais forte do que o íon dihidrogenofosfato ($K_b = 1,3 \times 10^{-12}$).



Portanto, a mistura de ácido fosfórico e acetato de sódio produziria quantidade significativa de íon dihidrogenofosfato e ácido acético. Em outras palavras, espera-se que o equilíbrio seja deslocado para a direita, porque a reação procedeu da combinação ácido-base mais forte para a combinação ácido-base mais fraca.

Exemplo 17.3 Reações de Ácidos e Bases

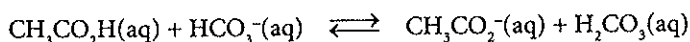


Reação entre vinagre e bicarbonato de sódio. Essa reação envolve o ácido acético, que é um ácido fraco, e a base fraca HCO_3^- , a partir do hidrogenocarbonato de sódio. Com base nos valores das constantes de equilíbrio, se prevê que a reação proceda para o lado direito.

Problema • Escreva uma equação global balanceada para a reação que ocorre entre o ácido acético e o bicarbonato de sódio. Verifique se o equilíbrio está deslocado predominantemente para a esquerda ou para a direita.

Estratégia • Primeiro, identifique os produtos da reação ácido-base que surgem da transferência do íon H^+ do ácido para a base. Em seguida, identifique os dois ácidos (ou as duas bases) na reação. Por fim, use a Tabela 17.3 para verificar qual é o mais fraco dos dois ácidos (ou a mais fraca das duas bases). A reação procederá do ácido (ou base) mais forte para o ácido (ou base) mais fraco.

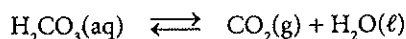
Solução • O ácido acético é claramente um dos ácidos envolvidos (e sua base conjugada é o íon acetato, CH_3CO_2^-). O outro reagente, NaHCO_3 , é um sal solúvel em água que forma íons Na^+ e HCO_3^- em solução. Como o ácido acético pode atuar somente como ácido, enquanto o íon HCO_3^- pode ser um ácido ou uma base, este deve ser a base de Brønsted nesse caso. Assim, a transferência do íon hidrogênio do ácido para a base (o íon HCO_3^-) poderia levar à seguinte equação iônica global:



De acordo com a Tabela 17.3, H_2CO_3 é um ácido mais fraco ($K_a = 4,2 \times 10^{-7}$) do que $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ ($K_a = 1,8 \times 10^{-5}$) e CH_3CO_2^- é uma base mais fraca ($K_b = 5,6 \times 10^{-10}$) do

que HCO_3^- ($K_b = 2,4 \times 10^{-8}$). A reação favorece o lado que tem o ácido e a base mais fracos – isto é, o lado direito.

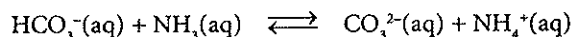
Comentário • A reação entre ácido acético e NaHCO_3 favorece o ácido mais fraco (H_2CO_3) e a base mais fraca (CH_3CO_2^-). Na foto acima pode-se ver que o produto, H_2CO_3 , deve ter sido dissociado em CO_2 e H_2O , porque o CO_2 borbulha para fora da solução. O equilíbrio está ainda mais deslocado para a direita.



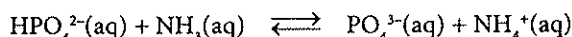
Veja a discussão a respeito das reações formadoras de gases no Capítulo 5, vol. 1, e do princípio de Le Chatelier, na Seção 16.6.

Exercício 17.9 Forças Relativas de Ácidos e Bases: Prevendo a Direção de uma Reação Ácido-Base

- (a) Qual é o ácido de Brønsted mais forte, HCO_3^- ou NH_4^+ ? Qual tem a base conjugada mais forte?
 (b) A reação entre íons HCO_3^- e NH_3 favorece a formação de produtos ou de reagentes?



- (c) Você mistura soluções de hidrogenofosfato de sódio e amônia. A equação iônica líquida para uma possível reação é



O equilíbrio está deslocado para o lado esquerdo ou direito nesta reação?

Exercício 17.10 Reação entre um Ácido e uma Base

Escreva a equação iônica global para a reação possível entre ácido acético e hidrogenosulfato de sódio, NaHSO_4 . O equilíbrio é deslocado para a direita ou para a esquerda?

17.6 Tipos de Reação Ácido-Base

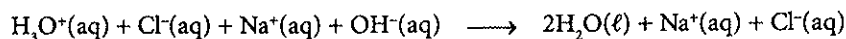
A reação entre o ácido clorídrico e o hidróxido de sódio é um exemplo clássico de reação entre ácido forte e base forte, enquanto a reação entre o ácido cítrico e o íon bicarbonato representa a reação de um ácido fraco com uma base fraca (Figura 17.4). Existem dois outros tipos de reações ácido-base.

<i>Tipo de reação ácido-base</i>	<i>Exemplo</i>
Ácido forte + base forte	HCl e NaOH
Ácido forte + base fraca	HCl e NH_3
Ácido fraco + base forte	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ e NaOH
Ácido fraco + base fraca	Ácido cítrico e HCO_3^-

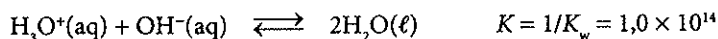
Como as reações ácido-base estão entre as mais importantes classes de reações químicas, é útil saber o resultado dos vários tipos dessas reações (Tabela 17.5).

REAÇÃO DE UM ÁCIDO FORTE COM UMA BASE FORTE

Ácidos e bases fortes são efetivamente 100% ionizados em solução. Portanto, a equação iônica completa para a reação entre HCl (ácido forte) e NaOH (base forte) é:



que leva a equação iônica global:



A equação iônica global para a reação entre qualquer ácido forte e qualquer base forte é sempre a simples união entre íons hidrônio e hidróxido para formar água (Seção 5.4, página 163, vol. 1). Como essa reação é o inverso da autoionização da água, ela apresenta uma constante de equilíbrio de $1/K_w$. Esse valor muito grande de K mostra que, para todos os efeitos, os reagentes são completamente consumidos para formar produtos. Assim, se números de mols iguais de NaOH e HCl forem misturados, o resultado será apenas uma solução de NaCl em água. Como os constituintes do NaCl , os íons Na^+ e Cl^- , originam-se de um ácido forte e de uma base forte, respectivamente, eles produzem uma solução aquosa neutra. Por esse motivo, reações entre ácidos fortes e bases fortes são chamadas, às vezes, “neutralizações”:

A mistura de quantias molares iguais de uma base forte com um ácido forte produz uma solução neutra ($\text{pH} = 7$ a 25°C).

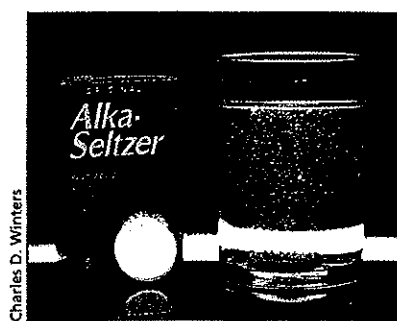


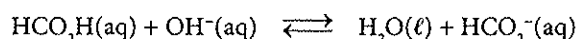
Figura 17.4 Reação entre um ácido fraco e uma base fraca. As bolhas que saem do comprimido contêm dióxido de carbono. Esse gás se origina da reação de um ácido de Brønsted fraco (o ácido cítrico) com uma base de Brønsted fraca (HCO_3^-). A reação se completa devido à liberação de gás.

Tabela 17.5 Características de Reações Ácido-Base

Tipo	Exemplo	Equação Iônica Final	Espécies Presentes Depois que Quantidades Molares Iguais são Misturadas
Ácido forte + base forte	$\text{HCl} + \text{NaOH}$	$\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq}) \longrightarrow 2 \text{H}_2\text{O}(\ell)$	Cl^- , Na^+ , $\text{pH} = 7$
Ácido forte + base fraca	$\text{HCl} + \text{NH}_3$	$\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + \text{NH}_3(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{NH}_4^+(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\ell)$	Cl^- , NH_4^+ , $\text{pH} < 7$
Ácido fraco + base forte	$\text{HCO}_2\text{H} + \text{NaOH}$	$\text{HCO}_2\text{H}(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{HCO}_2^-(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\ell)$	HCO_2^- , Na^+ , $\text{pH} > 7$
Ácido fraco + base fraca	$\text{HCO}_2\text{H} + \text{NH}_3$	$\text{HCO}_2\text{H}(\text{aq}) + \text{NH}_3(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{HCO}_2^-(\text{aq}) + \text{NH}_4^+(\text{aq})$	HCO_2^- , NH_4^+ , o pH depende de K_a e K_b do ácido e da base conjugados

REAÇÃO DE UM ÁCIDO FRACO COM UMA BASE FORTE

Considere a reação entre o ácido fórmico, HCO_2H , um ácido fraco que ocorre na natureza com hidróxido de sódio. A equação iônica global é:



• Ácido Fórmico + NaOH

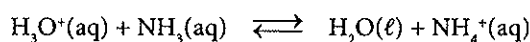
A constante de equilíbrio para a reação do ácido fórmico e do hidróxido de sódio é $1,8 \times 10^{10}$. Você pode confirmar isso?

Na reação entre ácido fórmico e NaOH, OH^- é uma base muito mais forte do que HCO_2^- ($K_b = 5,6 \times 10^{-11}$) e espera-se que a reação prossiga para a direita. Se quantias molares iguais de ácido fraco e de base forte forem misturadas, a solução final conterá formato de sódio (NaHCO_2), um sal que é 100% dissociado em água. O íon Na^+ é um cátion de uma base forte e, portanto, leva a uma solução neutra. O íon formato, porém, é a base conjugada de um ácido fraco (Tabela 17.3), portanto a solução é básica. Esse exemplo leva à conclusão geral:

A mistura de quantias molares iguais de uma base forte com um ácido fraco produz um sal cujo ânion é a base conjugada do ácido fraco. A solução é básica, e o pH depende de K_b .

REAÇÃO DE UM ÁCIDO FORTE COM UMA BASE FRACA

A equação iônica global para a reação do ácido forte HCl com a base fraca NH_3 é



• Amônia + HCl

A constante de equilíbrio para a reação entre um ácido forte e a amônia aquosa é $1,8 \times 10^9$. Você é capaz de confirmar isso?

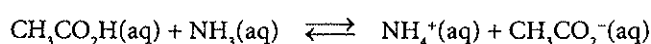
O íon hidrônio, H_3O^+ , é um ácido muito mais forte do que NH_4^+ ($K_a = 5,6 \times 10^{-10}$) e NH_3 é uma base mais forte ($K_b = 1,8 \times 10^{-5}$) do que H_2O . Portanto, espera-se que a reação proceda para a direita até se completar. Assim, após misturarmos quantias molares iguais de HCl e de NH_3 , a solução contém o sal cloreto de amônio, NH_4Cl . O íon Cl^-

não tem efeito no pH da solução (Tabelas 17.3 e 17.4). Entretanto, o íon NH_4^+ é o ácido conjugado da base fraca NH_3 ; portanto, a solução resultante após a conclusão da reação é ácida. Em geral, podemos chegar à seguinte conclusão:

A mistura de quantias molares iguais de um ácido forte com uma base fraca produz um sal cujo cátion é o ácido conjugado da base fraca. A solução é ácida, e o pH depende de K_a para o cátion.

REAÇÃO DE UM ÁCIDO FRACO COM UMA BASE FRACA

Quando ácido acético, um ácido fraco, é misturado com amônia, uma base fraca, ocorre a seguinte reação:



Você sabe que essa reação é produto-favorecida, porque $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ é um ácido mais forte que NH_4^+ e NH_3 é uma base mais forte que CH_3CO_2^- (Tabela 17.3). Assim, se quantias molares iguais de ácido e base forem misturadas, a solução resultante conterá acetato de amônio, $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{CO}_2$. Essa solução é ácida ou básica? A resposta depende dos valores relativos de K_a para o ácido conjugado (nesse caso, NH_4^+ ; $K_a = 5,6 \times 10^{-10}$) e K_b para a base conjugada (aqui CH_3CO_2^- ; $K_b = 5,6 \times 10^{-10}$). Nesse caso, os valores de K_a e K_b são iguais, portanto a solução deverá ser neutra:

A mistura de quantias molares iguais de um ácido fraco e de uma base fraca produz um sal cujo cátion é o ácido conjugado da base fraca e cujo ânion é a base conjugada do ácido fraco. O pH da solução depende dos valores relativos de K_a e K_b .

Exercício 17.11 Reações Ácido-Base

- (a) Misturam-se quantias molares iguais de $\text{HCl}(\text{aq})$ e $\text{NaCN}(\text{aq})$. A solução resultante é ácida, básica ou neutra?
- (b) Misturam-se quantias molares iguais de ácido acético e sulfito de sódio, Na_2SO_3 . A solução resultante é ácida, básica ou neutra?

17.7 Cálculos com Constantes de Equilíbrio

DETERMINANDO K_a A PARTIR DE CONCENTRAÇÕES INICIAIS E VALORES DE pH

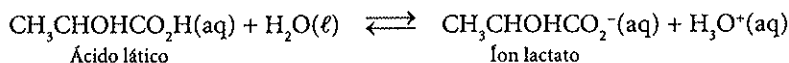
Os valores de K_a e K_b encontrados na Tabela 17.3 e em tabelas mais completas nos Apêndices H e I foram determinados experimentalmente. Existem diversos métodos experimentais disponíveis, mas uma abordagem, ilustrada pelo exemplo a seguir, consiste em determinar o pH da solução.

Exemplo 17.4 Cálculo do Valor de K_a a Partir de uma Medida de pH

Problema • Uma solução aquosa 0,10 M de ácido láctico, $\text{CH}_3\text{CHOHCO}_2\text{H}$, tem pH de 2,43. Qual é o valor de K_a para o ácido láctico?

Estratégia • Para calcular K_a , temos de conhecer a concentração de cada espécie no equilíbrio. O pH da solução nos informa diretamente a concentração de equilíbrio de H_3O^+ , e podemos derivar as outras concentrações de equilíbrio a partir desse valor. Essas concentrações são utilizadas para calcular K_a .

Solução • A equação para o equilíbrio que representa a interação entre ácido láctico e água é:



A expressão da constante de equilíbrio é:

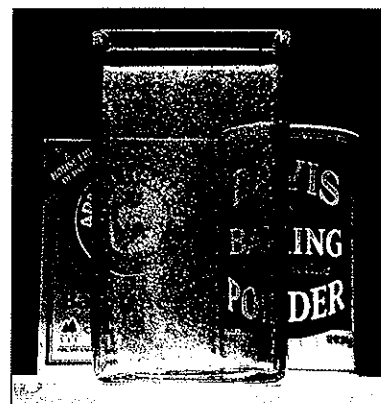
$$K_a(\text{Ácido láctico}) = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{CH}_3\text{CHOHCO}_2^-]}{[\text{CH}_3\text{CHOHCO}_2\text{H}]}$$

Começamos pela conversão do pH em $[\text{H}_3\text{O}^+]$.

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-2,43} = 3,7 \times 10^{-3} \text{ M}$$

• K para a Reação entre um Ácido Fraco e uma Base Fraca

A constante de equilíbrio para a reação entre um ácido fraco e uma base fraca é $K_{\text{global}} = K_w/K_aK_b$. Você é capaz de confirmar isso?



Um ácido fraco reagindo com uma base fraca. O fermento químico contém o ácido fraco dihidrogenofosfato de cálcio, $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$. Este pode reagir como o íon básico HCO_3^- do bicarbonato de sódio para formar HPO_4^{2-} , gás CO_2 e água.

Trata-se da mesma aproximação que derivamos no Capítulo 16 para decidir se é necessário ou não resolver equações quadráticas exatamente (veja a *Dica de Solução de Problemas 16.1*, página 680).

QUAL É O pH DE UMA SOLUÇÃO DE ÁCIDO FRACO OU BASE FRACA?

O conhecimento dos valores das constantes de equilíbrio para ácidos e bases fracos permite calcular o pH de uma solução de ácido fraco ou base fraca.

Exemplo 17.5 Cálculo das Concentrações no Equilíbrio e do pH a Partir de K_a

Problema • Calcule o pH de uma solução 0,020 M de ácido benzoico ($C_6H_5CO_2H$) se $K_a = 6,3 \times 10^{-5}$ para o ácido:



Estratégia • Este exemplo é semelhante aos Exemplos 16.5 e 16.6, em que queríamos encontrar a concentração de um produto de reação. A estratégia é a mesma: designe a quantia de produto (nesse caso, $[H_3O^+]$) por x e derive as outras concentrações a partir daí.

Solução • Organize a informação em uma tabela IVE.

Equilíbrio	$C_6H_5CO_2H + H_2O$	\rightleftharpoons	$C_6H_5CO_2^-$	+	H_3O^+
Inicial (M)	0,020		0		0
Varição (M)	$-x$		$+x$		$+x$
Equilíbrio (M)	$(0,020 - x)$		x		x

De acordo com a estequiometria da reação,

$$[H_3O^+] = [C_6H_5CO_2^-] = x \text{ no equilíbrio}$$

A estequiometria também indica que a quantia de ácido que se ioniza é x . Portanto, a concentração de ácido benzoico no equilíbrio é

$$[C_6H_5CO_2H] = \text{concentração inicial de ácido} - \text{quantia de ácido que se ionizou}$$

$$[C_6H_5CO_2H] = [C_6H_5CO_2H]_0 - x$$

$$[C_6H_5CO_2H] = 0,020 - x$$

Substituindo essas concentrações no equilíbrio na expressão de K_a , temos

$$\begin{aligned} K_a &= \frac{[H_3O^+][C_6H_5CO_2^-]}{[C_6H_5CO_2H]} \\ &= 6,3 \times 10^{-5} = \frac{(x)(x)}{0,020 - x} \end{aligned}$$

O valor de x é baixo se comparado com 0,020 (porque $[HA]_0 > 100 \times K_a$; nesse caso, $0,020 \text{ M} > 6,3 \times 10^{-3}$). Portanto,

$$K_a = 6,3 \times 10^{-5} = \frac{x^2}{0,020}$$

Resolvendo para x , temos

$$x = \sqrt{K_a \times (0,020)} = 0,0011 \text{ M}$$

e encontramos que

$$[H_3O^+] = [C_6H_5CO_2^-] = 0,0011 \text{ M}$$

e

$$[C_6H_5CO_2H] = (0,020 - x) = 0,019 \text{ M}$$

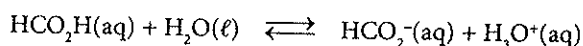
Finalmente, o pH da solução é:

$$\text{pH} = -\log(1,1 \times 10^{-3}) = 2,96$$

Comentário • Pensemos novamente no resultado. Como o ácido benzoico é fraco, fizemos a aproximação que $(0,020 - x) \approx 0,020$. Se não fizermos a aproximação e, em vez disso, resolvermos a expressão exata, $x = [H_3O^+] = 1,1 \times 10^{-3}$. É a mesma resposta com dois algarismos significativos que obtivemos usando a expressão “aproximada”. Por fim, observe que ignoramos mais uma vez qualquer H_3O^+ que resulte da autoionização da água.

Exemplo 17.6 Cálculo de Concentrações no Equilíbrio e de pH a partir de K_a Usando o Método das Aproximações Sucessivas

Problema • Qual é o pH de uma solução 0,0010 M de ácido fórmico? Qual é a concentração de ácido fórmico em equilíbrio? O ácido é moderadamente fraco, com $K_a = 1,8 \times 10^{-4}$.



Estratégia • Este problema é semelhante ao Exemplo 17.5, exceto que o ácido fórmico é mais forte do que o ácido benzoico e, portanto, uma solução aproximada não é possível.

Solução • A tabela IVE é apresentada a seguir:

Equilíbrio	$HCO_2H + H_2O$	\rightleftharpoons	HCO_2^-	+	H_3O^+
Inicial (M)	0,0010		0		0
Varição (M)	-x		+x		+x
Equilíbrio (M)	$(0,0010 - x)$		x		x

Substituindo os valores da tabela na expressão de K_a , temos:

$$K_a = \frac{[H_3O^+][HCO_2^-]}{[HCO_2H]} = 1,8 \times 10^{-4} = \frac{(x)(x)}{0,0010 - x}$$

O ácido fórmico é um ácido fraco, pois tem um valor de K_a muito menor do que 1. Nessa situação, entretanto, $[HA]_0 (= 0,0010 \text{ M})$ não é maior do que $100 \times K_a (= 1,8 \times 10^{-2})$, portanto a aproximação usual não é razoável. Então, temos de encontrar as concentrações no equilíbrio resolvendo a expressão “exata”. Ela pode ser resolvida com a fórmula quadrática (página 680) ou por aproximações sucessivas (Apêndice A). Vamos usar aqui o método das aproximações sucessivas.

Comece resolvendo a expressão aproximada para x:

$$1,8 \times 10^{-4} = \frac{(x)(x)}{0,0010}$$

Resolvendo a expressão, $x = 4,2 \times 10^{-4}$. Coloque esse valor na expressão para x no denominador da expressão exata:

$$1,8 \times 10^{-4} = \frac{(x)(x)}{0,0010 - x} = \frac{(x)(x)}{0,0010 - 4,2 \times 10^{-4}}$$

Resolvendo essa equação para x, encontramos $x = 3,2 \times 10^{-4}$. Novamente, coloque esse valor no denominador e resolva para x:

$$1,8 \times 10^{-4} = \frac{(x)(x)}{0,0010 - x} = \frac{(x)(x)}{0,0010 - 3,2 \times 10^{-4}}$$

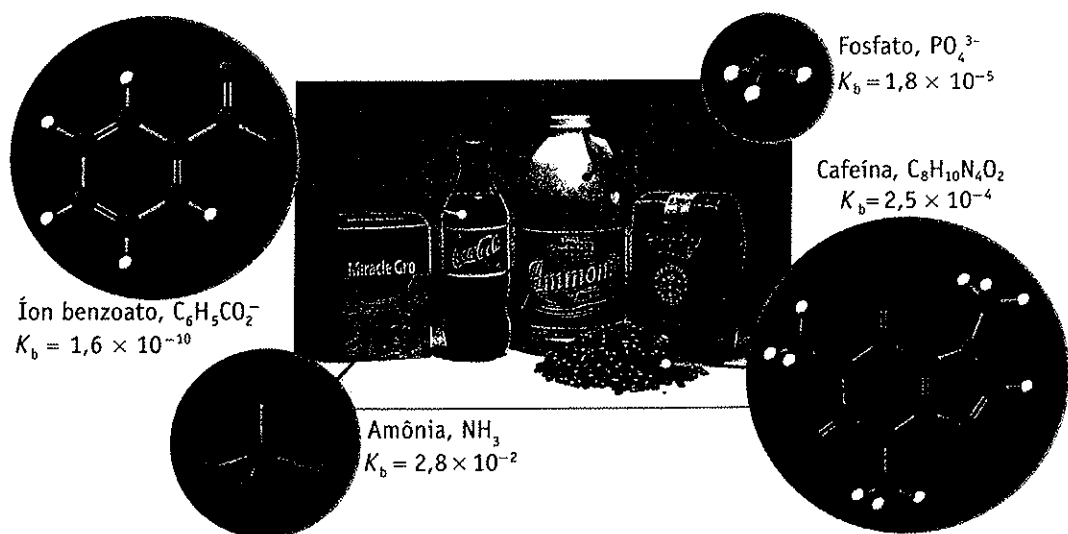


Figura 17.5 Exemplos de bases fracas. As bases fracas em água incluem moléculas que têm um ou mais átomos de N, capazes de aceitar um íon H^+ . As bases aniônicas são as bases conjugadas de ácidos fracos.

Continue esse processo até que o valor de x não mude de um ciclo para o seguinte. Nesse caso, duas etapas adicionais nos mostram que:

$$x = [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HCO}_2^-] = 3,4 \times 10^{-4} \text{ M}$$

Portanto,

$$[\text{HCO}_2\text{H}] = 0,0010 - x \approx 0,0007 \text{ M}$$

e o pH da solução de ácido fórmico é:

$$\text{pH} = -\log (3,4 \times 10^{-4}) = 3,47$$

Comentário • Se usássemos a expressão aproximada para encontrar a concentração de H_3O^+ , obteríamos o valor de $[\text{H}_3\text{O}^+] = 4,2 \times 10^{-4} \text{ M}$. Uma suposição simplificadora pode levar a um grande erro, de aproximadamente 24%. A solução aproximada falha nesse caso porque (1) a concentração de ácido é pequena e (2) o ácido não é tão fraco assim. Esses fatos tornam inválida a aproximação que $[\text{HA}]_{\text{equilíbrio}} \approx [\text{HA}]_0$.

Exercício 17.13 Cálculo das Concentrações em Equilíbrio e do pH a Partir de K_a

Quais são as concentrações no equilíbrio de ácido acético, íons acetato e H_3O^+ em uma solução 0,10 M de ácido acético ($K_a = 1,8 \times 10^{-5}$)? Qual é o pH da solução?

Exercício 17.14 Cálculo das Concentrações no Equilíbrio e do pH a Partir de K_a

Quais são as concentrações no equilíbrio de HF, íons F^- e H_3O^+ em uma solução 0,015 M de HF? Qual é o pH da solução?

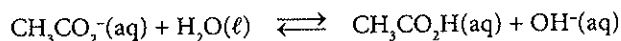
Assim como os ácidos, as bases podem ser espécies iônicas ou moleculares (Figuras 17.3–17.5). Muitas bases moleculares são baseadas no nitrogênio, e a amônia é a mais simples. Muitas outras bases que contêm nitrogênio ocorrem na natureza – cafeína e nicotina são duas das mais conhecidas. As bases conjugadas aniônicas de ácidos fracos constituem outro grupo de bases. O exemplo a seguir descreve o cálculo do pH de uma solução de acetato de sódio.

Exemplo 17.7 O pH de um Sal Fracamente Básico, o Acetato de Sódio

Problema • Qual é o pH de uma solução 0,015 M de acetato de sódio, NaCH_3CO_2 , a 25 °C?

Estratégia • O acetato de sódio é básico em água porque o íon acetato, a base conjugada do ácido acético, um ácido fraco, reage com água para formar OH^- (Tabelas 17.3 e 17.4). (O íon sódio do acetato de sódio não afeta o pH da solução; Tabela 17.4). Vamos calcular a concentração do íon hidróxido de modo semelhante ao cálculo do Exemplo 17.5.

Solução • O valor de K_b para o íon acetato é $5,6 \times 10^{-10}$ (Tabela 17.3):



Monte uma tabela IVE para resumir as concentrações inicial e no equilíbrio das espécies em solução:

Equilíbrio	$\text{CH}_3\text{CO}_2^- + \text{H}_2\text{O}$	\rightleftharpoons	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} + \text{OH}^-$
Inicial (M)	0,015		0
Variação (M)	-x		+x
Equilíbrio (M)	(0,015 - x)		x

Em seguida, substitua os valores da tabela na expressão de K_b :

$$K_b = 5,6 \times 10^{-10} = \frac{[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{CO}_2^-]} = \frac{x^2}{0,015 - x}$$

O íon acetato é uma base muito fraca, conforme refletido pelo valor muito pequeno de K_b . Portanto, consideramos que o valor de x, a concentração de íons hidróxido gerada pela reação de acetato com água, é muito baixo, e usamos a expressão aproximada para encontrar x:

$$\begin{aligned} K_b &= 5,6 \times 10^{-10} = \frac{x^2}{0,015} \\ x &= [\text{OH}^-] = [\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}] = \sqrt{(5,6 \times 10^{-10})(0,015)} \\ &= [\text{OH}^-] = [\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}] = 2,9 \times 10^{-6} \text{ M} \end{aligned}$$

Para calcular o pH da solução, precisamos da concentração de íons hidrônio. Em soluções aquosas, a 25 °C, é sempre verdadeiro que:

$$K_w = 1,0 \times 10^{-14} = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$$

Portanto,

$$\begin{aligned} [\text{H}_3\text{O}^+] &= \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} = \frac{1,0 \times 10^{-14}}{2,9 \times 10^{-6}} = 3,5 \times 10^{-9} \text{ M} \\ \text{pH} &= -\log(3,5 \times 10^{-9}) = 8,46 \end{aligned}$$

Na verdade, o íon acetato não aumenta o pH de uma solução fracamente básica.

Comentário • A concentração de íons hidróxido (x) é, de fato, muito pequena quando comparada à concentração inicial de base. (Poderíamos prever isso a partir de nosso “corolário”: que $100 \times K_b$ deve ser menor do que a concentração inicial de base se desejamos usar a expressão aproximada.)

Exercício 17.15 O pH de uma Solução de Base Conjugada de um Ácido Fraco

O hipoclorito de sódio, NaOCl , é usado como desinfetante em piscinas e em estações de tratamento de água. Quais são as concentrações de HOCl e OH^- e o pH de uma solução 0,015 M de NaClO , a 25 °C?

QUAL É O pH DA SOLUÇÃO APÓS UMA REAÇÃO ÁCIDO-BASE?

Na Seção 17.6, você aprendeu a prever o pH relativo de uma solução resultante de uma reação ácido-base. A acidez, a basicidade ou a neutralidade da solução resultante dependerá dos reagentes, e os resultados estão resumidos na Tabela 17.5. Voltamos agora para o modo pelo qual você pode calcular o pH depois de uma dessas reações.

Exemplo 17.8 Cálculo do pH Depois da Reação de uma Base com um Ácido

Problema • Qual é o pH da solução que resulta da mistura de 25 mL de NH_3 0,016 M com 25 mL de HCl 0,016 M?

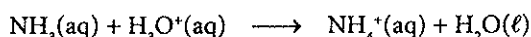
Estratégia • Esta questão envolve três problemas em um:

- Escrevendo Equações Balanceadas:* inicialmente temos de escrever uma equação balanceada para a reação que ocorre para então decidirmos se os produtos da reação são ácidos ou básicos. Aqui, NH_4^+ é o produto de interesse, e é um ácido fraco.
- Problema de Estequiometria:* a determinação da concentração “inicial” de NH_4^+ é um problema de estequiometria: que quantia de NH_4^+ (em mols) é produzida na reação $\text{HCl} + \text{NH}_3$ e em que volume de solução é encontrado o íon NH_4^+ ?
- Problema de Equilíbrio:* o cálculo do pH envolve a solução de um problema de equilíbrio. A informação crucial aqui é a concentração “inicial” de NH_4^+ da parte (b).

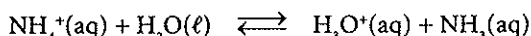
Solução • Se quantias molares iguais de base (NH_3) e de ácido (HCl) são misturadas, o resultado deve ser uma solução ácida, pois a espécie significativa que permanece em solução após a reação ter se completado é NH_4^+ , o ácido conjugado da base fraca (Tabelas 17.3 e 17.5). A química que ocorre pode ser resumida pelas equações iônicas globais a seguir.

(a) *Escrevendo Equações Balanceadas*

Reação de HCl (o fornecedor de íons hidrônio) com NH_3 para formar NH_4^+ :



A reação de NH_4^+ com água:



(b) *Problema de Estequiometria*

Quantia de HCl e NH_3 consumidos:

$$(0,025 \text{ L HCl})(0,016 \text{ mol/L}) = 4,0 \times 10^{-4} \text{ mol HCl}$$

$$(0,025 \text{ L NH}_3)(0,016 \text{ mol/L}) = 4,0 \times 10^{-4} \text{ mol NH}_3$$

Quantia de NH_4^+ produzido quando a reação se completa:

$$4,0 \times 10^{-4} \text{ mol NH}_3 \left(\frac{1 \text{ mol NH}_4^+}{1 \text{ mol NH}_3} \right) = 4,0 \times 10^{-4} \text{ mol NH}_4^+$$

Concentração de NH_4^+ : a combinação de 25 mL de cada solução dá um volume total de solução de 50 mL. Portanto, a concentração de NH_4^+ é:

$$[\text{NH}_4^+] = \frac{4,0 \times 10^{-4} \text{ mol}}{0,050 \text{ L}} = 8,0 \times 10^{-3} \text{ M}$$

(c) *Problema de Equilíbrio Ácido-Base*

Conhecendo a concentração de íon amônio, construa uma tabela IVE para encontrar a concentração de íon hidrônio.

Equilíbrio	$\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O}$	\rightleftharpoons	NH_3	+	H_3O^+
Inicial (M)	0,0080		0		0
Variação (M)	-x		+x		+x
Equilíbrio (M)	(0,0080 - x)		x		x

Dica de Solução de Problemas 17.3

Qual É o pH após Misturarmos um Ácido e uma Base?

A Tabela 17.5 resume o resultado da mistura de vários tipos de ácidos e bases. Mas como se calcula o valor numérico para o pH, especialmente no caso da mistura de um ácido fraco com uma base forte ou de um ácido forte com uma base fraca? A estratégia (Exemplo 17.8) consiste em reconhecer que isso envolve dois cálculos relacionados: um cálculo estequiométrico e um cálculo de equilíbrio. A chave é que você precisa conhecer a concentração de ácido fraco ou de base fraca produzidos quando o ácido e a base são misturados. Você deve se fazer as seguintes perguntas:

1. Que quantias de ácido e de base são utilizadas (em mols)? (Este é um problema estequiométrico.)
2. Qual é o volume total da solução após a mistura das soluções de ácido e de base?
3. Qual é a concentração do ácido fraco ou base fraca produzido ao misturarmos as soluções de ácido e de base?
4. Utilizando a concentração encontrada no Item 3, qual é a concentração do íon hidrônio na solução? (Este é um problema referente a equilíbrio.)
5. Calcule o pH da solução de $[H_3O^+]$.

Em seguida, substitua os valores da tabela na expressão de K_a para o íon amônio. Assim, temos:

$$K_a = 5,6 \times 10^{-10} = \frac{[H_3O^+][NH_3]}{[NH_4^+]} = \frac{(x)(x)}{0,0080 - x}$$

O íon amônio é um ácido muito fraco, o que é refletido pelo valor muito baixo de K_a . Portanto, x , a concentração de íons hidrônio gerada pela reação dos íons amônio com água, é considerada muito pequena, e usa-se a expressão aproximada para se encontrar x (aqui, $100 \times K_a$ é muito menor do que a concentração de ácido original):

$$\begin{aligned} K_a &= 5,6 \times 10^{-10} \approx \frac{x^2}{0,0080} \\ x &= \sqrt{(5,6 \times 10^{-10})(0,0080)} \\ &= [H_3O^+] = [NH_3] = 2,1 \times 10^{-6} \text{ M} \\ \text{pH} &= -\log(2,1 \times 10^{-6}) = 5,67 \end{aligned}$$

Comentário • Conforme previsto (Tabela 17.5), a solução formada pela mistura de quantias molares iguais de um ácido forte e uma base fraca é ligeiramente ácida.

Exercício 17.16 Qual É o pH Depois da Reação de uma Base Forte com um Ácido Fraco?

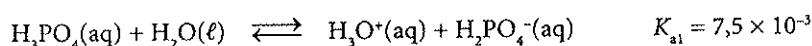
Calcule o pH após misturar 15 mL de ácido acético 0,12 M com 15 mL de NaOH 0,12 M. Quais são as espécies majoritárias em solução no equilíbrio (além da água) e quais são suas concentrações?

17.8 Ácidos e Bases Polipróticos

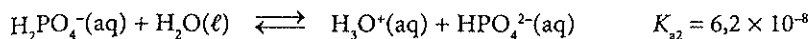
Ácidos polipróticos são capazes de doar mais de um próton (Tabela 17.1). Muitos desses ácidos ocorrem na natureza, como o ácido oxálico no ruibarbo (página 702), o ácido cítrico nas frutas cítricas; o ácido málico, nas maçãs, e o ácido tartárico, nas uvas (página 706).

O ácido fosfórico ioniza-se em três etapas:

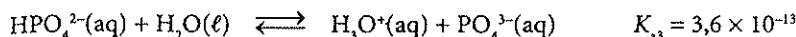
Primeira etapa de ionização:



Segunda etapa de ionização:



Terceira etapa de ionização:

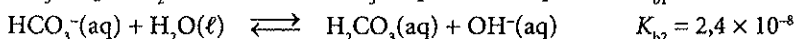
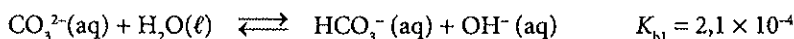


Observe que os valores de K_a para cada etapa sucessiva são cada vez menores, porque se torna mais difícil remover H^+ de um íon com carga negativa, como o H_2PO_4^- , do que de uma molécula neutra, como o H_3PO_4 . Além disso, quanto maior a carga negativa do ácido aniônico, mais difícil é a remoção de H^+ .

Para muitos ácidos polipróticos inorgânicos, como ácido fosfórico, ácido carbônico e sulfeto de hidrogênio, cada perda sucessiva de um próton é cerca de 10^4 a 10^6 vezes mais difícil do que a etapa de ionização anterior. Como consequência, a primeira etapa de ionização de um ácido poliprótico produz até um milhão de vezes mais íons H_3O^+ do que a segunda etapa. Por essa razão, o pH de muitos ácidos polipróticos inorgânicos depende principalmente do íon hidrônio gerado na primeira etapa de ionização; o íon hidrônio produzido na segunda etapa pode ser ignorado. O mesmo princípio se aplica às bases conjugadas de ácidos polipróticos. Isso está ilustrado pelo cálculo do pH de uma solução de íon carbonato, um importante ânion básico em nosso ambiente (Exemplo 17.9).

Exemplo 17.9 Cálculo do pH da Solução de uma Base Poliprótica

Problema • O íon carbonato, CO_3^{2-} , é uma base, quando está em água, formando o íon hidrogenocarbonato, que, por sua vez, pode formar o ácido carbônico.



Qual é o pH de uma solução de 0,10 M de Na_2CO_3 , a 25 °C?

Estratégia • A segunda constante de ionização, K_{b2} , é muito menor do que a constante da primeira ionização, K_{b1} , portanto, a concentração do íon hidróxido na solução resulta quase que totalmente da primeira etapa. Assim, vamos calcular a concentração de OH^- produzido na primeira etapa de ionização, mas teste a conclusão de que o OH^- produzido na segunda etapa pode ser ignorado.

Solução • Construa uma tabela IVE para a reação do íon carbonato (Tabela de Equilíbrio 1).

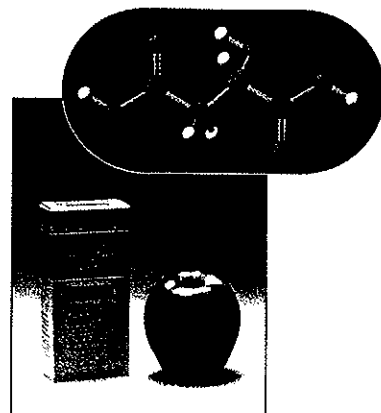
Tabela de Equilíbrio 1: Reação do Íon CO_3^{2-}			
Equilíbrio	$\text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$	\rightleftharpoons	$\text{HCO}_3^- + \text{OH}^-$
Inicial (M)	0,10		0
Variação (M)	-x		+x
Equilíbrio (M)	(0,10 - x)		x

Com base nessa tabela, a concentração de equilíbrio do OH^- ($= x$) pode ser calculada.

$$K_{b1} = 2,1 \times 10^{-4} = \frac{[\text{HCO}_3^-][\text{OH}^-]}{[\text{CO}_3^{2-}]} = \frac{x^2}{0,10 - x}$$

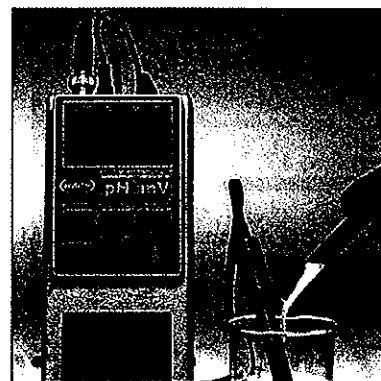
Como K_{b1} é relativamente pequeno, é razoável fazermos a aproximação $(0,10 - x) \approx 0,10$. Portanto:

$$x = [\text{HCO}_3^-] = [\text{OH}^-] = \sqrt{(2,1 \times 10^{-4})(0,10)} = 4,6 \times 10^{-3} \text{ M}$$



Charles D. Winters

Um ácido poliprótico. O ácido málico é um ácido diprótico presente em maçãs. Ele também é classificado como um ácido alfa-hidróxi, porque tem um grupo $-\text{OH}$ no átomo de C adjacente ao grupo $-\text{CO}_2\text{H}$ (na posição alfa) e faz parte de um grupo maior de ácidos naturais, como ácido láctico, ácido cítrico e ácido ascórbico. Os ácidos alfa-hidróxi têm sido usados em cremes "antienvhecimento" para a pele. Eles atuam acelerando o processo pelo qual a pele substitui a camada mais externa de células por células jovens.



Charles D. Winters

Carbonato de sódio. Uma base poliprótica. Essa substância comum é uma base, em solução aquosa. Sua principal utilização é na indústria de vidros. Embora fosse tradicionalmente manufaturado, ele é atualmente obtido em minas, na forma do mineral trona, $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$.

Usando esse valor de $[\text{OH}^-]$, primeiro calculamos o pOH da solução:

$$\text{pOH} = -\log(4,6 \times 10^{-3}) = 2,34$$

Utilizamos então a relação $\text{pH} + \text{pOH} = 14,00$ (a 25 °C) para calcular o pH.

$$\text{pH} = 14,00 - \text{pOH} = 11,66$$

Comentário • É instrutivo nos perguntarmos qual seria a concentração de H_2CO_3 em solução. Se houvesse uma reação significativa de HCO_3^- com água para produzir H_2CO_3 , o pH da solução seria afetado. Vamos construir uma segunda tabela IVE.

Tabela de Equilíbrio 2: Reação do Íon HCO_3^-

Equilíbrio	$\text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3 + \text{OH}^-$
Inicial (M)	$4,6 \times 10^{-3}$ 0 $4,6 \times 10^{-3}$
Variação (M)	$-y$ $+y$ $+y$
Equilíbrio (M)	$(4,6 \times 10^{-3} - y)$ y $(4,6 \times 10^{-3} + y)$

Como K_{b2} é muito pequeno, a segunda etapa ocorre em extensão *muito* menor do que a primeira etapa. Portanto, a quantidade de H_2CO_3 e OH^- produzidos na segunda etapa ($= y$) é *muito* menor do que $4,6 \times 10^{-3}$ M. Assim, é razoável que $[\text{HCO}_3^-]$ e $[\text{OH}^-]$ sejam muito próximos de $4,6 \times 10^{-3}$ M:

$$K_{b2} = 2,4 \times 10^{-8} = \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3][\text{OH}^-]}{[\text{HCO}_3^-]} = \frac{(y)(4,6 \times 10^{-3})}{4,6 \times 10^{-3}}$$

Como $[\text{HCO}_3^-]$ e $[\text{OH}^-]$ (segunda etapa) têm valores quase idênticos, eles se cancelam na expressão e vemos que $[\text{H}_2\text{CO}_3]$ é simplesmente igual a K_{b2} :

$$y = [\text{H}_2\text{CO}_3] = K_{b2} \approx 2,4 \times 10^{-8} \text{ M}$$

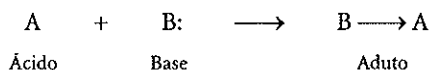
Para o íon carbonato, onde K_1 e K_2 diferem em aproximadamente 10^4 , o íon hidróxido é produzido quase totalmente no primeiro processo de equilíbrio.

Exercício 17.17 Cálculo do pH da Solução de um Ácido Poliprótico

Qual é o pH de uma solução 0,10 M de ácido oxálico, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$? Quais são as concentrações de H_3O^+ , HC_2O_4^- e do íon oxalato, $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$?

17.9 O Conceito de Lewis de Ácidos e Bases

O conceito de comportamento ácido-base proposto por Brønsted e Lowry na década de 1920 aplica-se bem a reações que envolvem a transferência de próton. Um conceito de ácido-base mais geral, entretanto, foi desenvolvido por Gilbert N. Lewis na década de 1930. Esse conceito baseia-se no compartilhamento de pares de elétrons entre ácido e base. Um **ácido de Lewis** é uma substância capaz de aceitar um par de elétrons de outro átomo para formar uma nova ligação, e uma **base de Lewis** é uma substância capaz de doar um par de elétrons a outro átomo para formar uma nova ligação. Portanto, uma reação ácido-base ocorre, segundo o conceito de Lewis, quando uma molécula (ou íon) doa um par de elétrons para outra molécula (ou íon):



O produto é frequentemente chamado **aduto ácido-base**. Na Seção 9.6 (Capítulo 9, vol. 1), esse tipo de ligação química foi denominado *ligação química coordenada*.

A formação de íon hidrônio a partir de H^+ e água é um bom exemplo de reação ácido-base de Lewis. O íon H^+ não tem elétrons em seu orbital de valência (1s), e a molécula de água tem dois pares de elétrons não compartilhados (localizados em orbitais híbridos sp^3). Um dos pares isolados do átomo de O pode ser compartilhado com um íon H^+ , formando assim uma ligação $\text{O}-\text{H}$ em um íon H_3O^+ . Uma interação semelhante ocorre entre H^+ e a base amônia, formando o íon amônio.

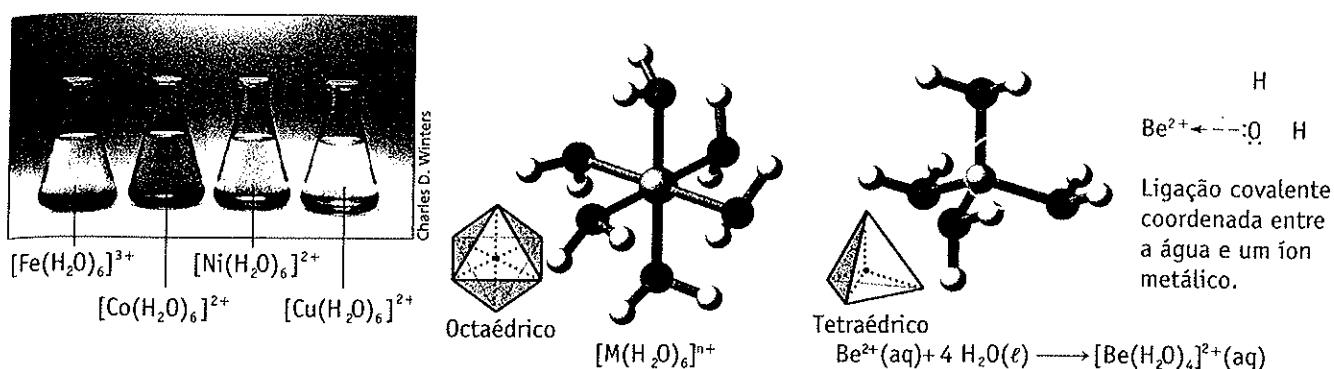
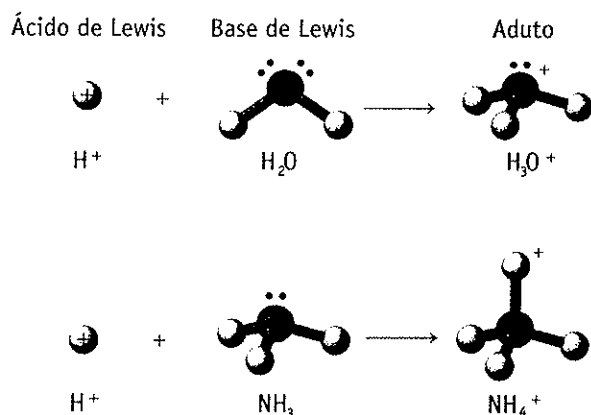


Figura 17.6 Cátions metálicos em água. (a) Soluções de nitratos de ferro(III), cobalto(II), níquel(II) e cobre(II). Todos apresentam cores características (Capítulo 22). (b) Modelos de íons complexos (adutos ácido-base de Lewis) formados entre um cátion metálico e moléculas de água. Esses complexos geralmente apresentam seis moléculas de água arranjadas octaédricamente ao redor do cátion metálico.



Essas reações, bastante comuns, geralmente envolvem ácidos de Lewis que são cátions ou moléculas neutras que contêm um orbital vazio disponível e bases que são ânions ou moléculas neutras com um par de elétrons isolado.

ÁCIDOS DE LEWIS CATIÔNICOS

Sabemos que todos os cátions metálicos interagem com moléculas de água, formando cátions hidratados, íons em que o íon metálico é rodeado por moléculas de água (Figura 17.6). Nessas espécies, formam-se ligações covalentes coordenadas entre o cátion metálico e um par de elétrons isolado do átomo de O de cada molécula de água. Por exemplo, um íon ferro(II), Fe^{2+} , forma seis ligações covalentes coordenadas com a água:



Estruturas semelhantes formadas por cátions de metais de transição são geralmente bastante coloridas (Figura 17.6 e Seção 22.3). Os químicos chamam essas espécies de **íons complexos** ou, em virtude da ligação covalente coordenada, de **complexos de coordenação**. Vários deles são listados como ácidos na Tabela 17.3, e seu comportamento será descrito mais detalhadamente na Seção 17.10 e no Capítulo 22.

Assim como a água, a amônia é uma base de Lewis excelente e combina-se com cátions metálicos para formar adutos (íons complexos), que frequentemente são bastante coloridos. Por exemplo, íons cobre(II), que são de cor azul-clara em uma solução aquosa (Figura 17.6), reagem com amônia, formando um aduto azul intenso com quatro moléculas de amônia ao redor de cada íon Cu^{2+} (Figura 17.7).

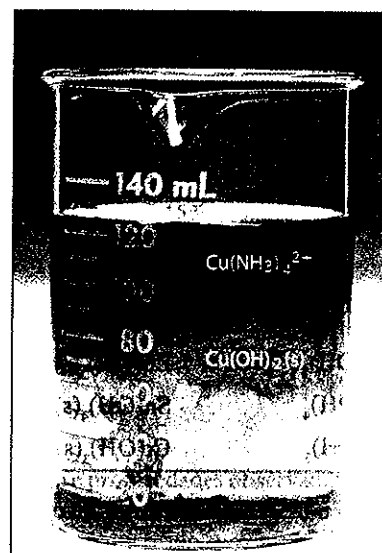
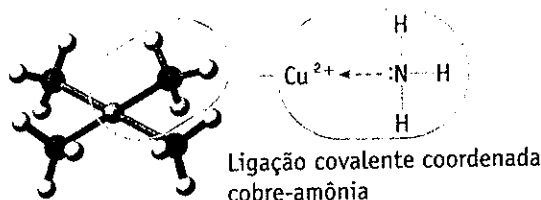
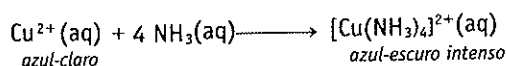
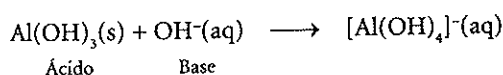


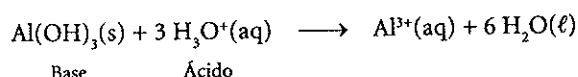
Figura 17.7 O íon complexo ácido-base de Lewis $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$. Aqui, adicionou-se amônia aquosa a $CuSO_4$ aquoso (a solução azul-clara no fundo do béquer). A pequena concentração de OH^- em $NH_3(aq)$ formou inicialmente o sólido insolúvel azul-claro $Cu(OH)_2$ (o sólido no béquer). Com NH_3 adicional, entretanto, formou-se o íon complexo azul-escuro intenso (a solução no topo do béquer). O modelo no texto mostra o íon complexo cobre (II)-amônia.



O íon hidróxido, OH^- , é também uma excelente base de Lewis e liga-se prontamente a cátions metálicos, formando hidróxidos metálicos. Uma característica importante da química de alguns hidróxidos metálicos é que eles são **anfóteros**. Um hidróxido metálico anfótero pode se comportar como um ácido ou uma base (Tabela 17.6). Um dos melhores exemplos desse comportamento é o hidróxido de alumínio, $\text{Al}(\text{OH})_3$ (Figura 17.8). A adição de OH^- a um precipitado de $\text{Al}(\text{OH})_3$ produz o íon solúvel $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$:



Se adicionarmos ácido ao precipitado de $\text{Al}(\text{OH})_3$, ele também se dissolverá. Porém, nesta reação, o hidróxido de alumínio atua como base:



ÁCIDOS DE LEWIS MOLECULARES

O conceito ácido-base de Lewis explica o comportamento ácido de óxidos de não metais (Seção 5.3, Capítulo 5, vol. 1). Dois exemplos importantes de óxidos ácidos são o dióxido de carbono e o dióxido de enxofre:

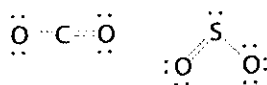


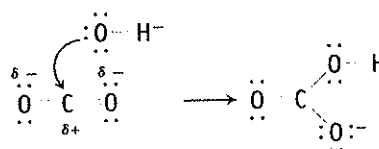
Tabela 17.6 Alguns Hidróxidos Metálicos Anfóteros Comuns

Hidróxido	Reação como Base	Reação como Ácido
$\text{Al}(\text{OH})_3$	$\text{Al}(\text{OH})_3(\text{s}) + 3 \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Al}^{3+}(\text{aq}) + 6 \text{H}_2\text{O}(\ell)$	$\text{Al}(\text{OH})_3(\text{s}) + \text{OH}^-(\text{aq}) \rightleftharpoons [\text{Al}(\text{OH})_4]^{-}(\text{aq})$
$\text{Zn}(\text{OH})_2$	$\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{s}) + 2 \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 4 \text{H}_2\text{O}(\ell)$	$\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{s}) + 2 \text{OH}^-(\text{aq}) \rightleftharpoons [\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}(\text{aq})$
$\text{Sn}(\text{OH})_4$	$\text{Sn}(\text{OH})_4(\text{s}) + 4 \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Sn}^{4+}(\text{aq}) + 8 \text{H}_2\text{O}(\ell)$	$\text{Sn}(\text{OH})_4(\text{s}) + 2 \text{OH}^-(\text{aq}) \rightleftharpoons [\text{Sn}(\text{OH})_6]^{2-}(\text{aq})$
$\text{Cr}(\text{OH})_3$	$\text{Cr}(\text{OH})_3(\text{s}) + 3 \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Cr}^{3+}(\text{aq}) + 6 \text{H}_2\text{O}(\ell)$	$\text{Cr}(\text{OH})_3(\text{s}) + \text{OH}^-(\text{aq}) \rightleftharpoons [\text{Cr}(\text{OH})_4]^{-}(\text{aq})$

Como o oxigênio é eletronegativo, os elétrons da ligação C–O no CO_2 são polarizados para longe do carbono, em direção ao oxigênio. Isso faz com que o átomo de carbono torne-se ligeiramente positivo. A base de Lewis OH^- , negativamente carregada, pode atacar esse átomo para formar, no final, o íon bicarbonato.

• CO_2 em Solução Básica

Essa reação é a primeira etapa na precipitação de CaCO_3 quando CO_2 é borbulhado em uma solução de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (Figura 16.2).



De modo similar, SO_2 reage com OH^- aquoso, para formar o íon HSO_3^- .

O Al(OH)_3 é dissolvido quando um ácido forte (HCl) é adicionado. Neste caso, o Al(OH)_3 atua como base de Brønsted e forma um sal solúvel de alumínio e água.

(a) Adição de $\text{NH}_3(\text{aq})$

(b) Adição de NaOH(aq)

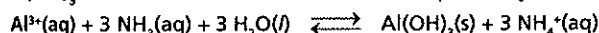
O Al(OH)_3 é dissolvido quando um ácido forte (HCl) é adicionado. Neste caso, o Al(OH)_3 atua como base de Brønsted e forma um sal solúvel de alumínio e água.

(c) Adição de HCl(aq)

A adição de uma base forte (NaOH) a Al(OH)_3 dissolve o precipitado. Aqui, o hidróxido de alumínio atua como um ácido de Lewis em relação à base de Lewis OH^- e forma o sal solúvel do íon complexo $[\text{Al(OH)}_4]^-$.

Charles D. Winters

Figura 17.8 A natureza anfótera de Al(OH)_3 . O hidróxido de alumínio é formado pela reação entre Al^{3+} aquoso e amônia.



Reações entre Al(OH)_3 sólido com NaOH e HCl aquosos demonstram que o hidróxido de alumínio é anfótero.

Exercício 17.18 Ácidos e Bases de Lewis

Descreva cada um dos seguintes itens como um ácido ou uma base de Lewis:

(a) PH_3 (b) BCl_3 (c) H_2S (d) HS^-

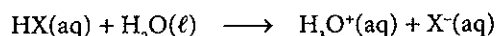
Dica: em cada caso, desenhe a estrutura de Lewis da molécula ou íon. Existem pares de elétrons isolados no átomo central? Se houver, pode se tratar de uma base de Lewis. Falta um par de elétrons no átomo central? Em caso afirmativo, ele pode se comportar como um ácido de Lewis.

17.10 Estrutura Molecular, Ligações e Comportamento Ácido-Base

Um dos aspectos mais interessantes da química é a correlação entre estrutura molecular, ligações e propriedades observadas. Aqui, torna-se útil analisar a conexão entre a estrutura e as ligações em alguns ácidos e suas forças relativas.

POR QUE O HF É UM ÁCIDO FRACO E O HCl É UM ÁCIDO FORTE?

O HF é um ácido de Brønsted fraco em água, ao passo que outros ácidos hidrohálicos – HCl, HBr e HI aquosos – são todos ácidos fortes:



Experimentos mostram que a força do ácido aumenta na ordem $\text{HF} \ll \text{HCl} < \text{HBr} < \text{HI}$. A força desses ácidos aumenta ao descermos o Grupo 17, por várias razões, como a afinidade eletrônica entre o halogênio e a energia de solvatação do ácido e do ânion. No entanto, o fator mais significativo que determina a força do ácido é a energia da ligação $\text{H}-\text{X}$:

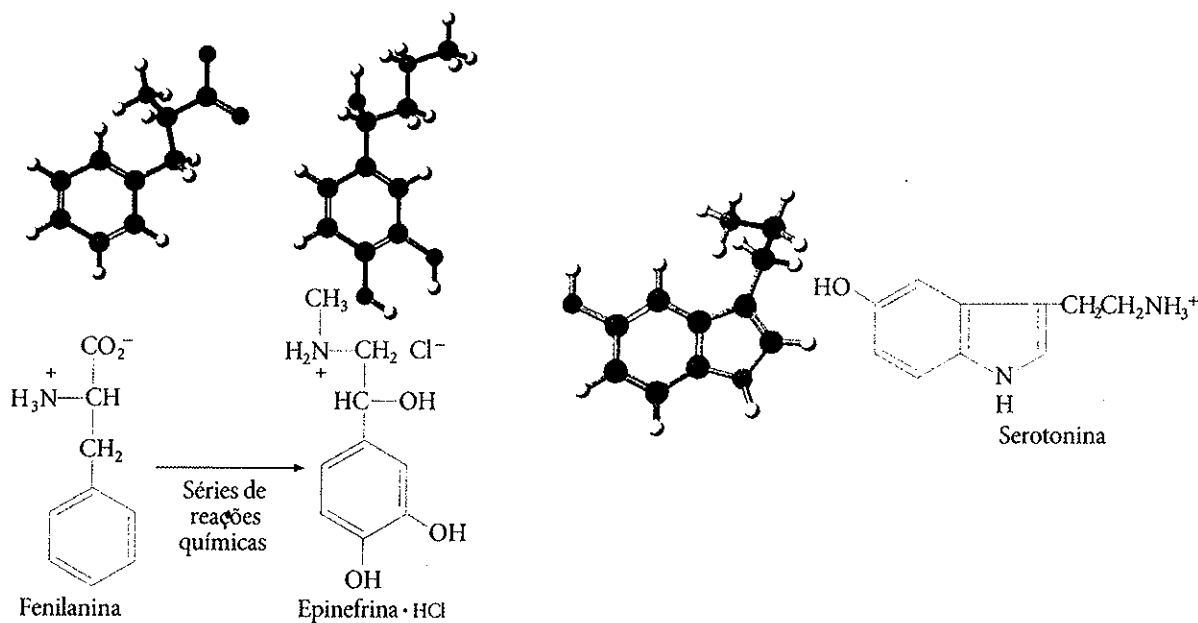
PERSPECTIVAS EM QUÍMICA

Bases de Lewis e Brønsted: Adrenalina e Serotonina

Você está prestes a realizar um exame de química – seu coração fica acelerado e você começa a suar. Essas ações de seu sistema nervoso são afetadas por um composto químico chamado epinefrina, que também é conhecido como adrenalina. Este composto tem um grupo NH_2 básico, que é protonado em uma solução ácida. A epinefrina, que é produzida no organismo por meio de uma cadeia de reações começando com o aminoácido fenilalanina, é conhecida como o hormônio para “voar ou lutar”. Ela causa a liberação da glucose e de outros nutrientes no sangue e estimula as funções cerebrais. Atualmente, a epinefrina é utilizada como um broncodilatador, pelas pessoas que sofrem de asma. E também é empregada para tratar o glaucoma. A epinefrina é membro de uma classe de compostos chamados de neurotransmissores. Esta classe inclui a serotonina, outra base de Lewis e Brønsted. Níveis muito baixos de serotonina estão associados à depressão, ao passo que níveis muito altos podem produzir um estado de euforia.

A serotonina é derivada do aminoácido triptofano. Algumas pessoas ingerem triptofano porque acreditam que ele faz com que elas se sintam bem e as ajuda a dormir à noite. As proteínas do leite têm um elevado nível de triptofano, o que pode explicar por que algumas pessoas gostam de tomar um copo de leite ou tomar um pouco de sorvete, antes de irem dormir.

Veja: J. Mann: *Murder, magic, and medicine*, Nova York, Oxford University Press, 1994.



• Valores de pK_a para Haletos de Hidrogênio

Os ácidos HCl, HBr e HI possuem valores negativos de pK_a . Um pK_a negativo indica um valor de K_a maior do que 1. Quanto mais negativo o valor de pK_a , maior é o valor de K_a , e mais forte será o ácido.

	Força crescente do ácido			
	HF	HCl	HBr	HI
pK_a	+3,14	-7	-9	-10
Força da ligação H—X (kJ/mol)	565	432	366	299

O ácido mais fraco, HF, possui a ligação H—X mais forte, enquanto o ácido mais forte, HI, tem a ligação H—X mais fraca.

POR QUE O HNO_2 É UM ÁCIDO FRACO E O HNO_3 É UM ÁCIDO FORTE?

O ácido nitroso (HNO_2) e o ácido nítrico (HNO_3) são representativos da série dos **oxiácidos**. Os oxiácidos contêm um átomo (geralmente um átomo de um não metal) ligado a um ou mais átomos de oxigênio, alguns destes ligados a átomos de hidrogênio. Além dos oxiácidos baseados em nitrogênio, você conhece aqueles que se baseiam em enxofre e cloro (Tabela 17.7). Em todas essas séries de compostos relacionados, a força do ácido aumenta à medida que o número de átomos de oxigênio ligados ao átomo central aumenta.

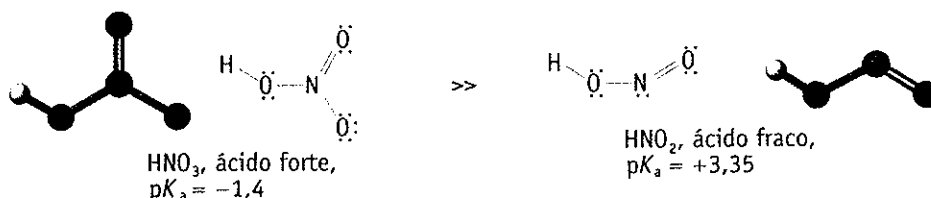


Tabela 17.7 Oxiácidos

Ácido	pK_a
Oxiácidos baseados em Cl	
HOCl	7,46
HOCIO (HClO_2)	~ 2
HOCIO ₂ (HClO_3)	~ -1
HOCIO ₃ (HClO_4)	~ -10
Oxiácidos baseados em S	
(HO) ₂ SO [H_2SO_3]	1,92; 7,21
(HO) ₂ SO ₂ [H_2SO_4]	~ -3; 1,92

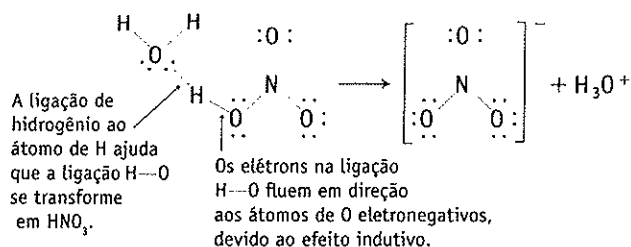
Linus Pauling afirmou que, para oxiácidos com a fórmula geral $(\text{HO})_n\text{E}(\text{O})_m$, o valor de pK_a é 8-5m. Quando $n > 1$, o pK_a aumenta em aproximadamente 5 para cada perda sucessiva de um próton.

Assim, o ácido nítrico (HNO_3) é um ácido mais forte do que o ácido nitroso (HNO_2), e a ordem de força dos oxiácidos baseados em cloro é $\text{HOCl} < \text{HOCIO} < \text{HOCIO}_2 < \text{HOCIO}_3$ (Tabela 17.7).

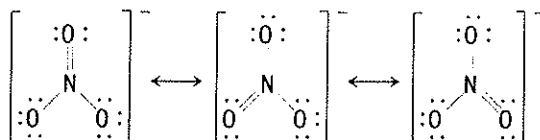
A força do ácido é determinada pela extensão com que a reação de ionização é favorecida, isto é, a extensão com que a reação de um ácido HX para formar H^+ e a base conjugada (X^-) é produto-favorecida. É necessário supor que a força do ácido será relacionada às características *tanto* do reagente (HX) *como* dos produtos (H^+ e X^-).

Em uma molécula de oxiácido, a atenção se concentra na ligação H—O e na influência de outros átomos da molécula sobre essa ligação. Em virtude da diferença de eletronegatividade entre O e H, a ligação H—O é polar ($\text{O}^{\delta-} \text{—} \text{H}^{\delta+}$). Mas a questão é: como os outros átomos da molécula afetam a polaridade da ligação H—O? Uma hipótese é que os elétrons da ligação H—O são atraídos por outros átomos ou grupos eletronegativos na molécula e são afastados do hidrogênio de H—O. Isso aumenta a polaridade da ligação H—O e faz com que o hidrogênio se separe mais facilmente da molécula na forma de H^+ .

Até que ponto átomos ou grupos de átomos adjacentes atraem elétrons de outra parte da molécula é chamado de **efeito indutivo**, a atração de elétrons de ligações adjacentes por átomos mais eletronegativos. Efeitos indutivos são usados para explicar muitas propriedades das moléculas. A análise apresentada aqui, relacionada à força de ácidos, é apenas um exemplo. Para os ácidos nítrico e nitroso, estamos comparando a capacidade de um grupo NO (em HONO) e de um grupo NO_2 (em HONO_2) de atrair elétrons e aumentar a polaridade da ligação H—O. Existem dois átomos de oxigênio ligados ao átomo central no grupo NO_2 , mas apenas um átomo de oxigênio está ligado ao átomo de nitrogênio no grupo NO. Ao fazer a ligação de mais átomos de oxigênio ao nitrogênio, o efeito indutivo é maior, e a ligação H—O se torna mais polarizada. Assim, o átomo de H no grupo H—O é mais positivo em HNO_3 do que em HNO_2 , e HNO_3 é um ácido mais forte.



Átomos de oxigênio adicionais também afetam o efeito de estabilização do ânion formado pela remoção de H^+ do oxiácido. Essa estabilidade adicional ocorre porque a carga negativa do ânion pode ser dispersada sobre um número maior de átomos. No íon nitrato, por exemplo, a carga negativa é compartilhada igualmente pelos três átomos de oxigênio. Isso é representado simbolicamente pelas três estruturas de ressonância desse íon.



No íon nitrito, apenas dois átomos de oxigênio compartilham a carga negativa. A maior estabilidade dos produtos formados pela ionização do ácido contribui para a maior acidez.

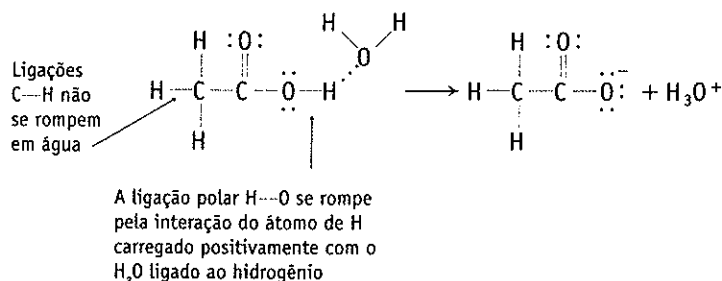
Em resumo, uma molécula pode se comportar como um ácido de Brønsted se átomos eletronegativos aumentarem a polaridade da ligação H—O. Além disso, o ânion criado pela perda de H^+ deve ser estável e capaz de acomodar a carga negativa. Essas condições são promovidas por dois fatores:

- A presença de átomos eletronegativos ligados ao átomo central.
- Pela possibilidade de estruturas de ressonância para o ânion, que levam à deslocalização da carga negativa sobre o ânion, e, portanto, a um íon estável.

POR QUE OS ÁCIDOS CARBOXÍLICOS SÃO ÁCIDOS DE BRØNSTED?

Outras questões importantes são: Por que os ácidos carboxílicos (como o ácido acético, $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$) são ácidos de Brønsted e qual átomo de H se perde como um íon H^+ . (Uma questão relacionada é por que tão poucas substâncias se comportam como ácidos de Brønsted, embora centenas de moléculas tenham algum tipo de ligação E—H.)

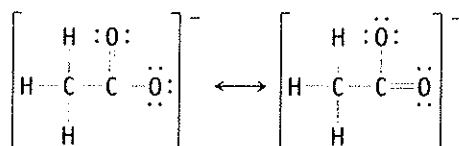
Os argumentos usados para explicar a acidez de oxiácidos também podem ser aplicados aos ácidos carboxílicos. A ligação H—O nesses compostos é polar, um pré-requisito para a ionização:



• Solvatação do Ânion

A solvatação do ânion é um fator adicional que contribui para determinar a força relativa de um ácido.

Além disso, ácidos carboxílicos são estabilizados pela deslocalização da carga negativa sobre dois átomos de oxigênio:



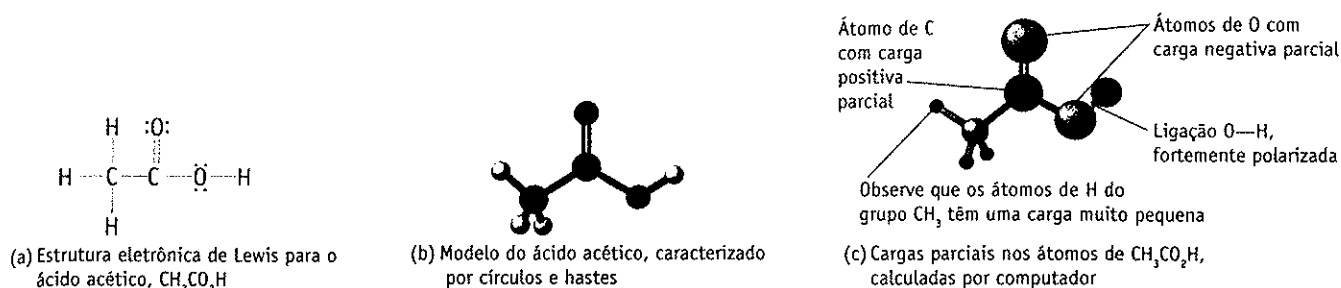


Figura 17.9 Ácido acético, um ácido carboxílico. O modelo na parte (c) foi gerado por computador para mostrar as cargas parciais + e – nos átomos de H, C e O. Os átomos com carga positiva estão em vermelho e os átomos com carga negativa estão em amarelo. O tamanho relativo da carga parcial é refletido pelo tamanho relativo da esfera vermelha ou amarela. A ligação entre átomos na molécula flui em direção aos átomos de O e na direção contrária aos átomos de H, deixando o átomo de H do grupo $-\text{CO}_2\text{H}$ positivamente carregado e prontamente removido pela interação com uma molécula polar de água.

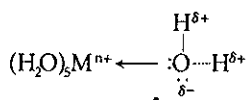
Os ácidos carboxílicos simples, RCO_2H , em que R é um grupo hidrocarboneto (Seção 11.4, Capítulo 11, vol. 1), não diferem muito em força ácida (compare o ácido acético, $\text{p}K_a = 4,74$, e o ácido propanoico, $\text{p}K_a = 4,89$ [Tabela 17.3]). A acidez dos ácidos carboxílicos é aumentada, entretanto, se substituintes eletronegativos substituem os hidrogênios do grupo alquila. Compare, por exemplo, os valores de $\text{p}K_a$ de uma série de ácidos acéticos em que o hidrogênio é substituído sequencialmente por cloro, um elemento mais eletronegativo.

Ácido		Valor de $\text{p}K_a$	
$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$	Ácido acético	4,74	a força do ácido é crescente
$\text{ClCH}_2\text{CO}_2\text{H}$	Ácido cloroacético	2,85	
$\text{Cl}_2\text{CHCO}_2\text{H}$	Ácido dicloroacético	1,49	
$\text{Cl}_3\text{CCO}_2\text{H}$	Ácido tricloroacético	0,7	

Podemos novamente racionalizar a tendência de força da acidez com base no crescente efeito indutivo, quando átomos de Cl eletronegativos são substituídos por átomos de H.

• Polarização das Ligações O—H

Moléculas de água ligadas a um cátion metálico têm ligações H—O fortemente polarizadas.

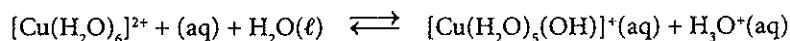


Por fim, por que as ligações C—H dos ácidos carboxílicos não se dissociam como H^+ em vez do (ou em adição ao) átomo de hidrogênio O—H?

Lembre-se de que a estabilidade do produto de ionização é uma parte importante da promoção da ionização. Em ácidos carboxílicos, o átomo de carbono adjacente não é eletronegativo o suficiente para estabilizar a carga negativa deixada para trás se a ligação terminal se quebra como $\text{C—H} \rightarrow \text{C}^- + \text{H}^+$ (Figura 17.9).

POR QUE OS CÁTIONS METÁLICOS HIDRATADOS SÃO ÁCIDOS DE BRØNSTED?

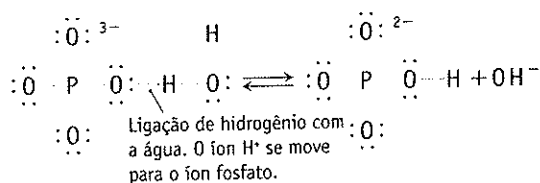
Quando uma ligação covalente coordenada é formada entre um cátion metálico (um ácido de Lewis) e uma molécula de água (uma base de Lewis), a carga positiva do íon metálico e seu pequeno tamanho significam que os elétrons da ligação $\text{H}_2\text{O—M}^{n+}$ são fortemente atraídos pelo metal. Como resultado desse efeito indutivo, as ligações H—O das moléculas de água ligadas são polarizadas, assim como em oxiácidos e ácidos carboxílicos. O efeito líquido é que um átomo de H de uma molécula de água coordenada é removido como H^+ mais facilmente do que em uma molécula de água não coordenada. Assim, um cátion metálico hidratado funciona como ácido de Brønsted ou doador de prótons (Figura 17.6):



O efeito indutivo de um metal aumenta à medida que sua carga aumenta. Consultando a Tabela 17.3, vê-se que a acidez de Brønsted dos cátions 3+ (por exemplo, $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ e $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$) é maior do que a dos cátions 2+ ($[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, e íons hidratados relacionados, como Pb^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} , Ni^{2+}). Íons com uma única carga positiva, como Na^+ e K^+ , não são ácidos.

POR QUE OS ÂNIONS SÃO BASES DE BRØNSTED?

Os ânions, especialmente oxianions, como o PO_4^{3-} , são bases de Brønsted. O ânion carregado negativamente interage com o átomo de H positivamente carregado em uma molécula de água polar e um íon H^+ é transferido para o ânion:



Os dados na Tabela 17.8 mostram que, em uma série de ânions relacionados, a basicidade de uma base aniônica aumenta à medida que a carga negativa do íon aumenta.

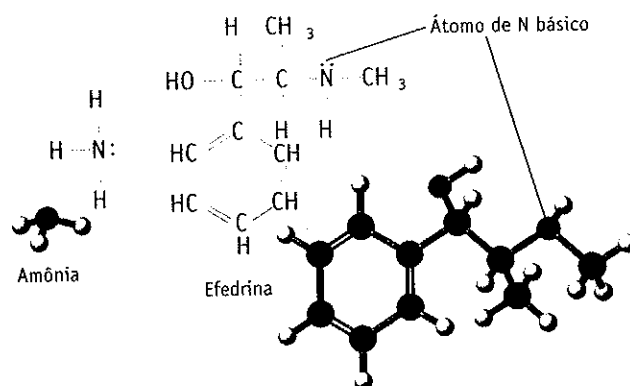
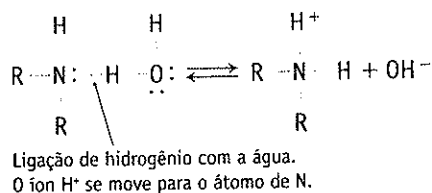
Tabela 17.8 Oxianions Básicos

Ânion	$\text{p}K_b$
PO_4^{3-}	1,55
HPO_4^{2-}	6,80
H_2PO_4^-	11,89
CO_3^{2-}	3,68
HCO_3^-	7,62
SO_3^{2-}	6,80
HSO_3^-	12,08

POR QUE AS AMINAS ORGÂNICAS SÃO BASES DE BRØNSTED E DE LEWIS?

A amônia é o composto que dá origem a grande número de compostos que se comportam como bases de Brønsted e de Lewis. Essas moléculas têm um átomo de N rodeado por três outros átomos, bem como um par de elétrons isolado:

Em cada caso, o átomo de H carregado positivamente de uma molécula polar de água é capaz de interagir com o par de elétrons isolado do átomo de N eletronegativo. Um íon H^+ é transferido da água para o átomo de nitrogênio, e um íon OH^- entra em solução:

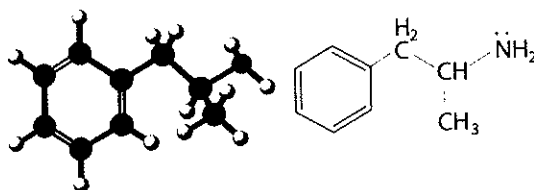


Efedra

Ma Huang, um extrato da *Ephedra*, espécie de planta, contém efedrina. Os herbalistas chineses o utilizam há mais de 5.000 anos para tratar a asma. Recentemente, entretanto, a substância tem sido usada em comprimidos para dietas, que podem ser comprados sem receita médica em lojas de produtos naturais. Surgiram preocupações muito sérias referentes a esses comprimidos, devido aos relatos de graves problemas cardíacos que poderiam ter sido causados em seus usuários, e atualmente essa substância está proibida nos Estados Unidos.

Exercício 17.18 Estrutura Molecular, Ácidos e Bases

- Qual seria o ácido mais forte: H_2SeO_4 ou H_2SeO_3 ?
- Qual seria o ácido mais forte: $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ ou $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$?
- Qual seria o ácido mais forte: HOCl ou HOBr ?
- A molécula cuja estrutura é ilustrada a seguir é a anfetamina, um estimulante. O composto é um ácido de Brønsted, um ácido de Lewis, uma base de Brønsted ou uma base de Lewis, ou alguma combinação entre eles?



Revisão dos Objetivos do Capítulo

Ao finalizar o estudo deste capítulo, você deverá se perguntar se atingiu os objetivos nele previstos. Especificamente, você tem de ser capaz de:

Utilizar as teorias de Brønsted-Lowry e Lewis, sobre ácidos e bases

- Definir e utilizar o conceito de Brønsted de ácidos e bases (Seção 17.2).
- Reconhecer ácidos e bases monopróticos e polipróticos comuns e escrever equações balanceadas para suas ionizações em água (Seção 17.2).
- Reconhecer quando uma substância pode ser anfiprótica (Seção 17.2).
- Determinar o ácido e a base de Brønsted em uma reação e identificar o par conjugado de cada um (Seção 17.2).
- Compreender o conceito de autoionização da água e seu papel na química ácido-base de Brønsted. Usar a constante de autoionização da água, K_w (Seção 17.3).
- Usar o conceito de pH (Seção 17.3).
- Identificar ácidos e bases fortes comuns (Tabelas 5.2 e 17.3).
- Reconhecer alguns ácidos fracos comuns, incluindo moléculas neutras (como o ácido acético), cátions (como NH_4^+) ou íons metálicos hidratados (como $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$) e ânions (como HCO_3^-) (Tabela 17.3).

Aplicar os princípios de equilíbrio químico a ácidos e bases em solução aquosa

- Escrever expressões da constante de equilíbrio para ácidos e bases fracos (Seção 17.4).
- Calcular o $\text{p}K_a$ a partir de K_a (ou K_a a partir de $\text{p}K_a$) e compreender como o $\text{p}K_a$ está relacionado à força de um ácido (Seção 17.4).
- Compreender a relação de K_a para um ácido fraco com K_b para sua base conjugada (Seção 17.4).
- Escrever equações para reações ácido-base e decidir se são produto-favorecidas ou reagente-favorecidas (Seções 17.5 e 17.6 e Tabela 17.5).
- Calcular a constante de equilíbrio para um ácido fraco (K_a) ou base fraca (K_b) a partir de informação experimental (como pH, $[\text{H}_3\text{O}^+]$ ou $[\text{OH}^-]$) (Seção 17.7 e Exemplo 17.4).
- Usar a constante de equilíbrio e outras informações para calcular o pH de uma solução de ácido fraco ou base fraca (Seção 17.7 e Exemplos 17.5 e 17.6).
- Descrever as propriedades ácido-base de sais e calcular o pH de uma solução de um sal de um ácido fraco ou de uma base fraca (Seção 17.7 e Exemplo 17.7).
- Calcular o pH após uma reação ácido-base (Seção 17.8 e Exemplo 17.9).

Compreender a influência da estrutura e ligação em propriedades ácido-base

- Reconhecer os tipos de reação ácido-base e descrever seus resultados (Seção 17.6).
- Calcular o pH após uma reação ácido-base (Seção 17.7 e Exemplo 17.8).

Compreender a influência da estrutura de ligação em propriedades do ácido-base

- Caracterizar um composto como uma base de Lewis (doador de par de elétrons) ou um ácido de Lewis (aceptor de par de elétrons) (Seção 17.9).
- Compreender a relação entre a estrutura de um composto e sua acidez ou basicidade (Seção 17.10).

Equações-chave

Equação 17.1 (página 708)

Constante de ionização da água

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 1,0 \times 10^{-14}, \text{ a } 25^\circ\text{C}$$

Equação 17.2 (página 709)

Definição de pH (veja também a Equação 5.2, Capítulo 5, vol. 1)

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

Equação 17.3 (página 709)

Definição de pOH

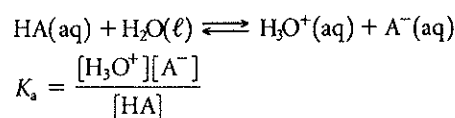
$$\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-]$$

Equação 17.4 (página 709)Definição de $\text{p}K_w$

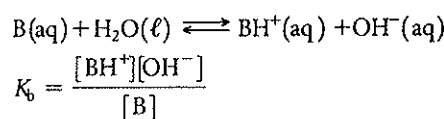
$$\text{p}K_w = 14,00 = \text{pH} + \text{pOH}$$

Equação 17.5 (página 709)

Expressão de equilíbrio para um ácido geral, HA, em água

**Equação 17.6 (página 710)**

Expressão de equilíbrio para uma base geral, B, em água

**Equação 17.7 (página 716)**Definição de $\text{p}K_a$

$$\text{p}K_a = -\log K_a$$

Equação 17.8 (página 716)*Relação entre K_a , K_b e K_w , onde K_a e K_b são para um par conjugado ácido-base

$$K_a \times K_b = K_w$$

Questões de Estudo

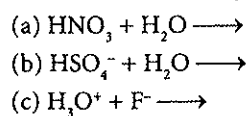
PRATICANDO HABILIDADES

(Exercícios 17.1 e 17.2)

O Conceito de Brønsted

- Escreva a fórmula e dê o nome da base conjugada de cada um dos seguintes ácidos:
 - HCN
 - HSO_4^-
 - HF

- Quais são os produtos de cada uma das seguintes reações ácido-base? Indique o ácido e sua base conjugada e a base e seu ácido conjugado.



- Escreva equações balanceadas mostrando como o íon hidrogenooxalato, HC_2O_4^- , pode ser tanto um ácido como uma base de Brønsted.
- Em cada uma das seguintes reações ácido-base, identifique o ácido e a base de Brønsted à esquerda, e seus parceiros conjugados, à direita:
 - $\text{HCO}_2\text{H}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\ell) \rightleftharpoons \text{HCO}_2^-(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$
 - $\text{NH}_3(\text{aq}) + \text{H}_2\text{S}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{NH}_4^+(\text{aq}) + \text{HS}^-(\text{aq})$
 - $\text{HSO}_4^-(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\ell)$

Cálculos de pH

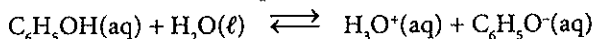
(Veja os Exemplos 5.11 e 17.1 e o Exercício 17.4)

- Uma solução aquosa tem um pH de 3,75. Qual é a concentração de íons hidrônio da solução. Ela é ácida ou básica?
- Qual é o pH de uma solução 0,0075 M de HCl? Qual é a concentração de íons hidróxido nessa solução?
- Qual é o pH de uma solução 0,0015 M de $\text{Ba}(\text{OH})_2$?

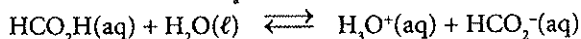
Constantes de Equilíbrio de Ácidos e Bases

(Veja o Exercício 17.5 e o Exemplo 17.2)

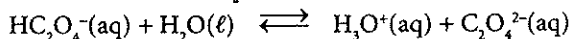
- Diversos ácidos são enumerados aqui, com suas respectivas constantes de equilíbrio:



$$K_a = 1,3 \times 10^{-10}$$



$$K_a = 1,8 \times 10^{-4}$$



$$K_a = 6,4 \times 10^{-5}$$

- Qual é o ácido mais forte? E o mais fraco?
 - Qual ácido tem a base conjugada mais fraca?
 - Qual ácido tem a base conjugada mais forte?
- Determine qual dos seguintes íons ou compostos tem a base conjugada mais forte e justifique resumidamente sua escolha:
 - HSO_4^-
 - $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$
 - HClO
 - A dissolução de K_2CO_3 em água leva a uma solução básica. Escreva uma equação balanceada mostrando como o íon carbonato é responsável por esse efeito.
 - Se cada um dos sais aqui enumerados fosse dissolvido em água para formar uma solução 0,10 M, qual solução teria o pH mais alto? Qual teria o pH mais baixo?
 - Na_2S
 - Na_3PO_4

- NaH_2PO_4
- NaF
- NaCH_3CO_2
- AlCl_3

pK_a , uma Escala Logarítmica de Força dos Ácidos

(Veja o Exercício 17.7)

- Um ácido fraco tem $K_a = 6,5 \times 10^{-5}$. Qual é o valor de pK_a para o ácido?
- O hidrocloreto de epinefrina (página 734) tem um valor de pK_a de 9,53. Qual é o valor de K_a ? Onde o ácido se encaixa na Tabela 17.3?
- Qual é o mais forte dos ácidos a seguir?
 - Ácido benzoico, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}$, $pK_a = 4,20$
 - Ácido 2-clorobenzoico, $\text{ClC}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{H}$, $pK_a = 2,88$

Constantes de Ionização de Ácidos Fracos e Suas Bases Conjugadas

(Veja o Exercício 17.8)

- O ácido cloroacético ($\text{ClCH}_2\text{CO}_2\text{H}$) tem $K_a = 1,36 \times 10^{-3}$. Qual é o valor de K_b para o íon cloroacetato ($\text{ClCH}_2\text{CO}_2^-$)?
- O íon trimetilamônio, $(\text{CH}_3)_3\text{NH}^+$, é o ácido conjugado da trimetilamina, $(\text{CH}_3)_3\text{N}$, uma base fraca. Um *handbook*¹ fornece o valor de 9,80 para o pK_a de $(\text{CH}_3)_3\text{NH}^+$. Qual é o valor de K_b para $(\text{CH}_3)_3\text{N}$?

Prevendo a Direção de Reações Ácido-Base

(Veja o Exemplo 17.3)

- Ácido acético e hidrogenocarbonato de sódio, NaHCO_3 , são misturados em água. Escreva uma equação balanceada para a reação ácido-base que poderia a princípio ocorrer. Usando a Tabela 17.3, verifique se o equilíbrio está deslocado predominantemente para a direita ou para a esquerda.
- Para cada uma das reações a seguir, preveja se o equilíbrio está deslocado predominantemente para a esquerda ou para a direita. Explique sua previsão resumidamente.
 - $\text{NH}_4^+(\text{aq}) + \text{Br}^-(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{NH}_3(\text{aq}) + \text{HBr}(\text{aq})$
 - $\text{HPO}_4^{2-}(\text{aq}) + \text{CH}_3\text{CO}_2^-(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{PO}_4^{3-}(\text{aq}) + \text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}(\text{aq})$
 - $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}(\text{aq}) + \text{HCO}_3^-(\text{aq}) \rightleftharpoons [\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq})$

¹ O termo *handbook* é usado para descrever um livro de referências que contém inúmeros dados sobre substâncias químicas e soluções. (NRT)

Tipos de Reação Ácido-Base

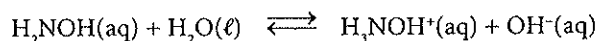
(Veja o Exercício 17.11)

19. Soluções com quantias molares iguais de hidróxido de sódio e hidrogenofosfato de sódio, Na_2HPO_4 , são misturadas.
 - (a) Escreva a equação iônica global balanceada para a reação ácido-base que pode, a princípio, ocorrer.
 - (b) O equilíbrio está deslocado para a direita ou para a esquerda?
20. Soluções com quantias molares iguais de ácido acético e hidrogenofosfato de sódio, $(\text{Na}_2\text{HPO}_4)$, são misturadas.
 - (a) Escreva a equação iônica global balanceada para a reação ácido-base que ocorre.
 - (b) O equilíbrio se estabelece à direita ou à esquerda?

Usando o pH para Calcular Constantes de Ionização

(Veja o Exemplo 17.4)

21. Uma solução 0,015 M de cianato de hidrogênio, HOCN , tem um pH de 2,67.
 - (a) Qual é a concentração de íons hidrônio na solução?
 - (b) Qual é a constante de ionização, K_a , para o ácido?
22. Uma solução 0,025 M de hidroxilamina tem um pH de 9,11. Qual é o valor de K_b para essa base fraca?

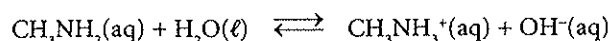


23. Uma solução $2,5 \times 10^{-3}$ M de um ácido desconhecido tem um pH de 3,80 a 25 °C.
 - (a) Qual é a concentração de íons hidrônio na solução?
 - (b) O ácido é um ácido forte, um ácido moderadamente fraco (K_a de aproximadamente 10^{-5}) ou um ácido muito fraco (K_a de aproximadamente 10^{-10})?

Usando Constantes de Ionização

(Veja os Exemplos 17.5-17.7)

24. Quais são as concentrações de íons hidrônio, íons acetato e ácido acético no equilíbrio em uma solução 0,20 M de ácido acético?
25. Quais são as concentrações de H_3O^+ , CN^- e HCN no equilíbrio em uma solução 0,025 M de HCN ? Qual é o pH da solução?
26. Quais são as concentrações de NH_3 , NH_4^+ e OH^- no equilíbrio em uma solução 0,15 M de amônia? Qual é o pH da solução?
27. A base fraca metilamina, CH_3NH_2 , tem $K_b = 4,2 \times 10^{-4}$. Ela reage com água de acordo com a equação



Calcule a concentração de íons hidróxido no equilíbrio em uma solução 0,25 M da base. Quais são o pH e o pOH da solução?

28. Calcule o pH de uma solução aquosa 0,0010 M de HF .

Propriedades Ácido-Base de Sais

(Veja o Exemplo 17.7)

29. Calcule a concentração de íons hidrônio e o pH de uma solução de 0,20 M de cloreto de amônio, NH_4Cl .
30. O cianeto de sódio é um sal do ácido fraco HCN . Calcule a concentração de H_3O^+ , OH^- , HCN e Na^+ em uma solução preparada pela dissolução de 10,8 g de NaCN em água suficiente para se obter $5,00 \times 10^2$ mL de solução a 25 °C.

pH Depois de uma Reação Ácido-Base

(Veja o Exemplo 17.8)

31. Calcule a concentração de íons hidrônio e o pH da solução que resulta quando 22,0 mL de ácido acético, $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$, 0,15 M são misturados com 22,0 mL de NaOH 0,15 M.
32. Para cada um dos casos a seguir, verifique se o pH é menor, maior ou igual a 7.
 - (a) volumes iguais de ácido acético, $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$, 0,10 M e KOH 0,10 M são misturados
 - (b) 25 mL de NH_3 0,015 M são misturados com 25 mL de HCl 0,015 M
 - (c) 150 mL de HNO_3 0,20 M são misturados com 75 mL de NaOH 0,40 M

Ácidos e Bases Polipróticos

(Veja o Exemplo 17.9)

33. O ácido sulfuroso, H_2SO_3 , é um ácido fraco capaz de fornecer dois íons H^+ .
 - (a) Qual é o pH de uma solução 0,45 M de H_2SO_3 ?
 - (b) Qual é a concentração em equilíbrio de íons sulfito, SO_3^{2-} , na solução 0,45 M de H_2SO_3 ?
34. A hidrazina, N_2H_4 , pode interagir com a água em duas etapas:

$$\text{N}_2\text{H}_4(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\ell) \rightleftharpoons \text{N}_2\text{H}_5^+(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq})$$

$$K_{b1} = 8,5 \times 10^{-7}$$

$$\text{N}_2\text{H}_5^+(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\ell) \rightleftharpoons \text{N}_2\text{H}_6^{2+}(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq})$$

$$K_{b2} = 8,9 \times 10^{-16}$$
 - (a) Quais são as concentrações de OH^- , N_2H_5^+ e $\text{N}_2\text{H}_6^{2+}$ em uma solução aquosa 0,010 M de hidrazina?
 - (b) Qual é o pH da solução 0,010 M de hidrazina?

Ácidos e Bases de Lewis

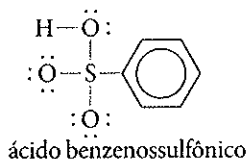
(Veja o Exercício 17.18)

35. Decida se cada uma das seguintes substâncias deve ser classificada como um ácido de Lewis ou uma base de Lewis:
- (a) H_2NOH na reação
- $$\text{H}_2\text{NOH}(\text{aq}) + \text{HCl}(\text{aq}) \rightleftharpoons [\text{N}_2\text{NOH}]\text{Cl}(\text{aq})$$
- (b) Fe^{2+}
- (c) CH_3NH_2 (Dica: desenhe a estrutura eletrônica de Lewis.)
36. O monóxido de carbono forma complexos com metais de valência baixa. Por exemplo, $\text{Ni}(\text{CO})_4$ e $\text{Fe}(\text{CO})_5$ são bem conhecidos. O CO também forma complexos com o ferro(II) da hemoglobina, o que evita que a hemoglobina atue de forma normal. O CO é um ácido ou uma base de Lewis?

Estrutura Molecular, Ligações e Comportamento Ácido-Base

(Veja a Seção 17.9 e o Exercício 17.19)

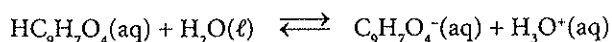
37. Qual deve ser o ácido mais forte: HOCN ou HCN ? Explique resumidamente. (Em HOCN , o íon H^+ está ligado ao átomo de O do íon OCN^- .)
38. Explique por que o ácido benzenossulfônico é um ácido de Brønsted.



QUESTÕES GERAIS SOBRE ÁCIDOS E BASES

Estas questões não são designadas quanto ao tipo ou localização no capítulo. Elas podem compor diversos conceitos.

39. A esta altura, talvez você esteja desejando uma aspirina. A aspirina é um ácido orgânico com $K_a = 3,27 \times 10^{-4}$ para a reação

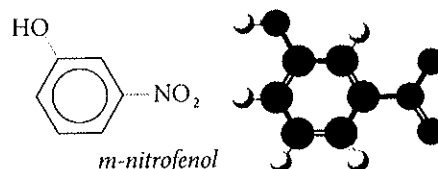


Se você tem dois comprimidos, cada um contendo 0,325 g de aspirina (misturados com um "aglutinante", para evitar que o comprimido se pulverize) e os dissolve em um copo de água (225 mL), qual é o pH da solução?

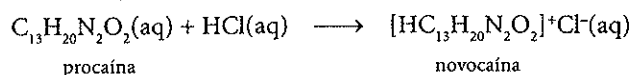
40. Você tem soluções 0,010 M de ácido benzoico, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}$ ($K_a = 6,3 \times 10^{-5}$), e ácido 4-clorobenzoico, $\text{ClC}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{H}$ ($K_a = 1,0 \times 10^{-4}$). Qual solução terá o pH mais alto?
41. Sulfeto de hidrogênio, H_2S , e acetato de sódio, $\text{Na}(\text{CH}_3\text{CO}_2)$, são misturados em água. Usando a Tabela 17.3, escreva uma equação balanceada para a reação

ácido-base que poderia, a princípio, ocorrer. O equilíbrio está deslocado para os produtos ou para os reagentes?

42. Um ácido monoprótico HX tem $K_a = 1,3 \times 10^{-3}$. Calcule as concentrações de HX e H_3O^+ no equilíbrio e o pH de uma solução 0,010 M do ácido.
43. O *m*-nitrofenol, um ácido fraco, pode ser usado como indicador de pH, pois ele é amarelo em pH acima de 8,6 e incolor em pH abaixo de 6,8. Se o pH de uma solução 0,010 M do composto é 3,44, calcule seu $\text{p}K_a$.



44. O anestésico local novocaína é o sal de cloro e hidrogênio de uma base orgânica, a procaína (veja a página 83, vol. 1):



O $\text{p}K_a$ para a novocaína é 8,85. Qual é o pH de uma solução 0,0015 M de novocaína?

45. A base etilamina ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$) tem $K_b = 4,3 \times 10^{-4}$. Uma base bastante parecida, a etanolamina ($\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$), tem $K_b = 3,2 \times 10^{-5}$.
- (a) Qual das duas bases é mais forte?
- (b) Calcule o pH de uma solução 0,10 M da base mais forte.

46. A piridina é uma base fraca orgânica e rapidamente forma um sal com ácido clorídrico:

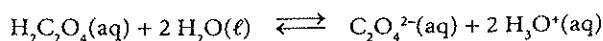


Qual é o pH de uma solução 0,025 M de cloreto de piridínio, $[\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}^+]\text{Cl}^-$?

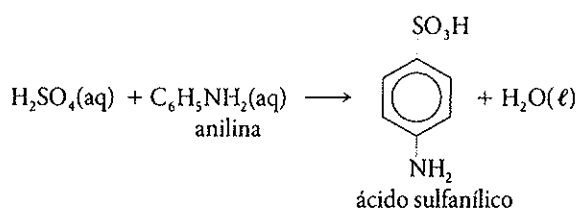
47. Para cada um dos seguintes sais, preveja se sua solução aquosa tem pH menor, maior ou igual a 7.

- (a) NaHSO_4
 (b) NH_4Br
 (c) KClO_4
 (d) Na_2CO_3
 (e) $(\text{NH}_4)_2\text{S}$
 (f) NaNO_3
 (g) Na_2HPO_4
 (h) LiBr
 (i) FeCl_3

48. O ácido oxálico é um ácido relativamente fraco capaz de perder dois prótons. Calcule a constante de equilíbrio para a reação global a partir de K_{a1} e K_{a2} (veja o Apêndice H para obter os valores de K_a necessários):



49. A constante de equilíbrio para a reação entre o ácido fórmico e o hidróxido de sódio é $1,8 \times 10^{10}$ (página 817). Confirme este valor.
50. A nicotina, $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2$, tem dois átomos de hidrogênio básicos (página 501) e ambos podem reagir com água em duas etapas.
- $$\text{Nic}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\ell) \rightleftharpoons \text{NicH}^+(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq})$$
- $$\text{NicH}^+(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\ell) \rightleftharpoons \text{NicH}_2^{2+}(\text{aq}) + \text{OH}^-$$
- K_{b1} é $7,0 \times 10^{-7}$ e K_{b2} é $1,1 \times 10^{-10}$. Calcule o pH aproximado de uma solução de 0,020 M.
51. Em que volume $1,00 \times 10^2$ mL de qualquer ácido fraco, HA, com uma concentração de 0,20 M, deverá ser diluído para duplicar o percentual de ionização?
52. O ácido sulfanílico, usado na fabricação de corantes, é preparado pela reação de anilina com ácido sulfúrico:



O ácido tem um valor de $\text{p}K_a$ de 3,23. O sal de sódio do ácido, $\text{Na}(\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{SO}_3)$, é bastante solúvel em água. Se você dissolve 1,25 g do sal em 125 mL de solução, qual é o pH da solução?

53. Organize as seguintes soluções 0,10 M, em ordem de pH crescente.
- (a) NaCl
(b) NH_4Cl
(c) HCl
(d) NaCH_3CO_2
(e) KOH
54. O íon ftalado de hidrogênio, $\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_4^-$ é um ácido fraco, com $K_a = 3,91 \times 10^{-6}$. $\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_4^-(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\ell) \longrightarrow \text{C}_8\text{H}_5\text{O}_4^{2-}(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$

Qual é o pH de uma solução 0,050 M de ftalatohidrogênio de potássio, $\text{KC}_8\text{H}_5\text{O}_4$? Observação: para descobrir o pH para uma solução do ânion, devemos levar em conta que o íon é anfiprótico. Pode ser demonstrado que, na maioria dos casos de íons anfipróticos, a concentração de H_3O^+ é

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_1 \times K_2}$$

onde K_1 para ácido ftálico é $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_4$ ($= 1,12 \times 10^{-3}$), e K_2 para o ânion ftalato de hidrogênio é ($= 3,91 \times 10^{-6}$).

RESUMO E QUESTÕES CONCEITUAIS

As questões a seguir usam conceitos dos capítulos anteriores.

55. Por que a água pode ser tanto uma base de Brønsted como uma base de Lewis? A água pode ser um ácido de Brønsted? E um ácido de Lewis?
56. Descreva um experimento que permita colocar as três seguintes bases em ordem crescente de força da base: NaCN, CH_3NH_2 e Na_2CO_3 .
57. Prepare uma solução 0,10 M de HCN. Que moléculas e íons existem nessa solução? Coloque-os em ordem decrescente de concentração.
58. Misture 30,0 mL de 0,15 M NaOH com 30,0 mL de 0,15 M ácido acético. Que moléculas e íons existem nessa solução? Coloque-os em ordem decrescente de concentração.
59. O ácido perclórico se comporta como um ácido mesmo quando é dissolvido em ácido sulfúrico.
- (a) Escreva uma equação balanceada mostrando como o ácido perclórico pode transferir um próton para o ácido sulfúrico.
- (b) Desenhe uma estrutura pontual eletrônica de Lewis para o ácido sulfúrico. Como o ácido sulfúrico pode funcionar como uma base?
60. Considere três soluções identificadas com A, B e C. Você sabe apenas que cada uma delas contém um cátion diferente – Na^+ , NH_4^+ ou H^+ . Cada uma tem um ânion que não contribui para o pH da solução (por exemplo, K^+). Se quantidades iguais de B e Y forem misturadas, o resultado é uma solução ácida. Misturar A e Z resulta em uma solução neutra, ao passo que B e Z resultam em uma solução básica. Identifique as cinco soluções desconhecidas. (Adaptado de D. H. Barouch: *Voyages in Conceptual Chemistry*; Boston, Jones e Bartlett, 1997.)

	Y	Z
A		neutra
B		
C		

18

Princípios de Reatividade: Outros Aspectos do Equilíbrio Aquoso

Objetivos do Capítulo

- Compreender o efeito do íon comum.
- Compreender o controle do pH de soluções aquosas por meio do uso de tampões.
- Determinar o pH no decorrer de reações ácido-base.
- Aplicar conceitos de equilíbrio químico à solubilidade de compostos iônicos.

Rosas São Vermelhas, Violetas São Azuis e Hortênsias São Vermelhas ou Azuis



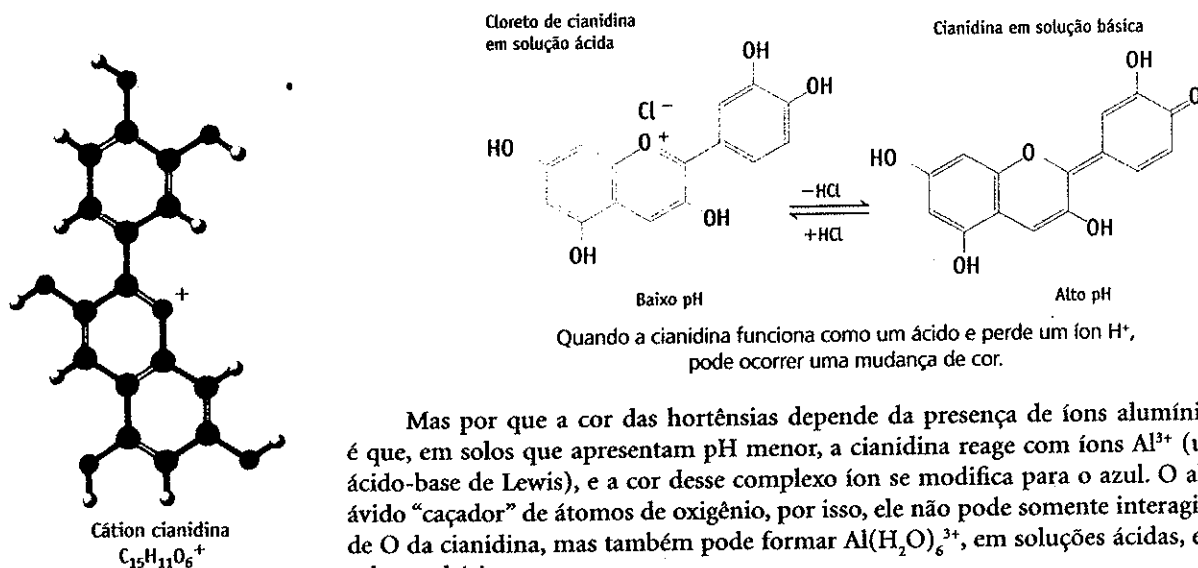
Hortênsias florescendo.

Assim como acontece com as cores de alguns corantes, as cores de muitas flores se modificam para refletir o pH de seu ambiente. Isso certamente é verdadeiro no caso das belíssimas e vistosas hortênsias.

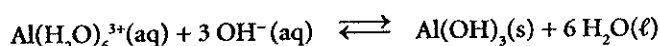
De acordo com um livro de jardinagem: “As hortênsias precisam de alumínio para manter um bom tom de azul. O alumínio é facilmente absorvido dos solos ácidos e com pH menor. [...] O meio mais rápido é adicionar sulfato de alumínio ao solo”. O que o pH tem a ver com a cor? Que papel o alumínio representa? E de que modo isso está relacionado ao equilíbrio químico?

O pigmento nas flores das hortênsias pertence à classe de moléculas chamadas antocianinas; mais precisamente, trata-se de cianidinas. As cianidinas são responsáveis pela cor vermelha de rosas, morangos, framboesas, maçãs, cerejas e ruibarbo, e também pela cor púrpura do arando. Além do mais, a cor das cianidinas depende do pH. O suco extraído do repolho roxo é vermelho somente em solução ácida; em uma solução com pH mais próximo de 7, sua cor é púrpura (Figura 5.6, vol. 1). Um extrato de pétalas de rosas vermelhas é ver-

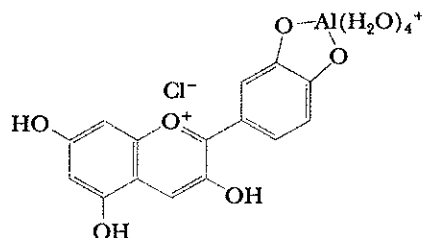
melho em solução ácida, mas é azul em solução básica. A razão para a mudança na cor por causa do pH é que o pigmento é um ácido e pode doar um íon H^+ . À medida que o pH aumenta, a base conjugada é formada e sua formação é acompanhada por uma significativa mudança de cor. Se fosse possível controlar o pH, então a cor também poderia ser controlada.



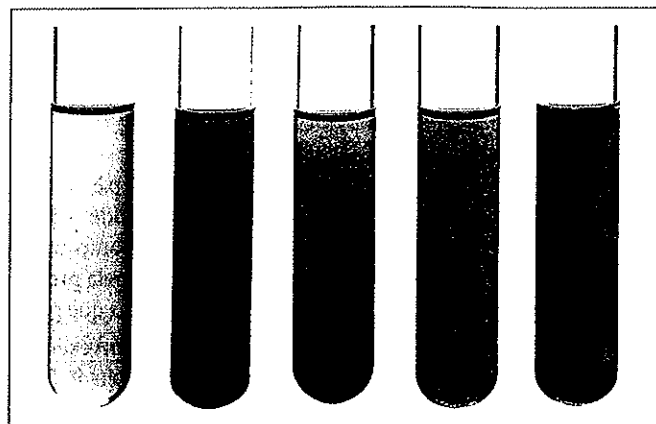
Mas por que a cor das hortênsias depende da presença de íons alumínio? Uma ideia é que, em solos que apresentam pH menor, a cianidina reage com íons Al^{3+} (uma interação ácido-base de Lewis), e a cor desse complexo íon se modifica para o azul. O alumínio é um ávido “caçador” de átomos de oxigênio, por isso, ele não pode somente interagir com átomos de O da cianidina, mas também pode formar $Al(H_2O)_6^{3+}$, em soluções ácidas, e $Al(OH)_3$, em soluções básicas.



Portanto, o solo deverá ser ácido para que os íons Al^{3+} estejam disponíveis para se ligar com o pigmento da cianidina e produzir flores azuis. Na verdade, a faixa de pH ideal para produzir hortênsias azuis é de 5 a 5,5, ao passo que um pH de 6 a 6,5 é mais adequado para gerar flores cor-de-rosa.



Os íons Al^{3+} estabilizam a forma da cianidina com baixo pH, e, assim, ocorre a mudança de cor para o azul.



Charles D. Winters

Cianidina com ácido, base e íons alumínio adicionados. (da esquerda para a direita) O pigmento nas pétalas de rosas vermelhas foi extraído com etanol; o extrato resultou em um vermelho bem claro. Após uma gota de 6 M de HCl ser acrescentada, a cor mudou para um vermelho vivo. Ao se adicionar duas gotas de 6 M de NH_3 , produziu uma cor verde, e com uma gota de HCl e uma de NH_3 , a cor mudou para azul. Por fim, ao se acrescentar alguns miligramas de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, a cor da solução ficou púrpura escura. (A cor púrpura escura com íons alumínio era tão intensa que a solução teve de ser bastante diluída para que fosse possível fotografá-la.)

PARA REVER ANTES DE INICIAR

- Revisar os princípios de equilíbrio ácido-base e a tabela IVE (Capítulo 17).
- Revisar as regras de solubilidade (Capítulo 5).
- Revisar a estequiometria das reações ácido-base (Capítulo 5).

No Capítulo 5, descrevemos quatro tipos fundamentais de reação química: reações ácido-base, reações de precipitação, reações formadoras de gás e reações de oxirredução (Seções 5.2 a 5.7, vol. 1). Neste capítulo, queremos aplicar os princípios de equilíbrio químico para desenvolver um melhor entendimento dos dois primeiros tipos de reações.

No que diz respeito às reações ácido-base, estamos procurando respostas para as seguintes questões:

- Como podemos controlar o pH de uma solução?
- O que ocorre quando um ácido e uma base são misturados em quaisquer quantias?

Reações de precipitação são comuns e também podem ser compreendidas em termos de equilíbrios químicos. As questões a seguir são discutidas neste capítulo:

- Se misturarmos soluções aquosas de dois compostos iônicos haverá precipitação?
- Até que ponto uma substância aparentemente insolúvel se dissolve efetivamente?
- Quais reações químicas podem ser usadas para redissolver um precipitado?

18.1 O Efeito do Íon Comum

O ácido láctico é um ácido fraco encontrado no leite azedo, na maçã, na cerveja, no vinho e nos músculos doloridos.

