

# 1 Ionização da água - Conceito de pH

## 1.1 Ionização da água



Constante de equilíbrio dessa reação:

$$K_w = \frac{a_{\text{H}_3\text{O}^+} a_{\text{OH}^-}}{a_{\text{H}_2\text{O}}^2} \quad (2)$$

Nessa equação teremos  $a_{\text{H}_2\text{O}} = 1$  porque a água é o solvente, e a constante de ionização da água é simplesmente:

$$K_w(25^\circ\text{C}) = a_{\text{H}_3\text{O}^+} a_{\text{OH}^-} = 10^{-14} \quad (3)$$

Podemos ver que o dado de  $a_{\text{H}_3\text{O}^+}$  determina também  $a_{\text{OH}^-}$

## 1.2 Conceito de pH

### 1.2.1 Função p

$$pX = -\log(X) \quad (4)$$

### 1.2.2 pH

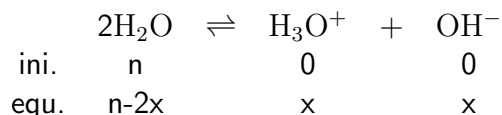
Notação simplificada de  $pa_{\text{H}_3\text{O}^+}$

$$pH = -\log(a_{\text{H}_3\text{O}^+}) \approx -\log([H_3O^+]) \quad (5)$$

Essa notação simplifica os calculos proque transforma multiplicações/divisões em adições/subtrações. ex:

$$pK_w = pH + pOH \quad (6)$$

## 1.3 Qual é o pH da água pura ?



teremos:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = \frac{x}{V} \quad (7)$$

e

$$pH = pOH \quad (8)$$

de (6) podemos deduzir:

$$pH = pOH = \frac{1}{2}pK_w = 7 \quad (9)$$

- Quando o  $pH < 7$  : o meio é **acido**
- Quando o  $pH > 7$  : o meio é **basico**

Regras de bom senso:

- Quando se dissolve um acido em água o meio ficara acido
- Quando se dissolve uma base em água o meio ficara basico

#### 1.4 Qual é o pH de uma solução de ácido clorídrico $10^{-2}$ mol/l ? $10^{-4}$ mol/l ? $10^{-8}$ mol/l ?

- $10^{-2}$  :  $pH = 2$
- $10^{-4}$  :  $pH = 4$
- $10^{-8}$  :  $pH \neq 8$  o meio não pode ficar basico !

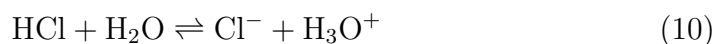
## 2 Modelo ácido-base de Brönstedt-Lowry

Existem substâncias que não são bases de Arrhenius mas que tornam o meio básico. Ex:  $\text{NH}_3$

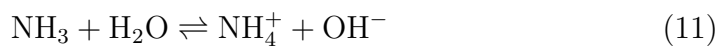
### 2.1 Definições

- **Ácido** : doador de prótons
- **Base** : aceitador de prótons

### 2.2 Exemplos



- $\text{HCl}$  dá um próton para a água = ácido
- $\text{H}_2\text{O}$  aceita um próton do ácido clorídrico = base
- $\text{Cl}^-$  aceita um próton do hidrônio = base
- $\text{H}_3\text{O}^+$  dá um próton para o cloreto = ácido



- $\text{H}_2\text{O}$  dá um próton para a amônia = ácido
- $\text{NH}_3$  aceita um próton da água = base
- $\text{OH}^-$  aceita um próton do amônio = base
- $\text{NH}_4^+$  dá um próton para o hidróxido = ácido

### 2.3 Ácido e base conjugados

- A cada ácido se associa uma base conjugada. ex:  $\text{HCl}/\text{Cl}^-$  ;  $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-$
- A cada base se associa um ácido conjugado. ex:  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$  ;  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_3\text{O}^+$

### 2.4 Substâncias anfóteras

Uma substância que pode se comportar tanto como um ácido quanto como uma base é um anfótero. ex: água.

**2.5 Forma geral da equação de solvolise de um ácido num solvente qualquer**



**2.6 Forma geral da equação de solvolise de uma base num solvente prótico qualquer**



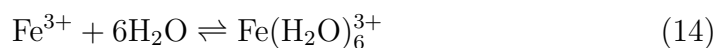
### 3 Modelo ácido-base de Lewis

Existem substâncias que não são ácidos de Brønstedt mas que tornam o meio ácido.ex:  $\text{Fe}^{3+}$

#### 3.1 Definições

- **Ácido** : aceitador de par de elétrons
- **Base** : doador de par de elétrons

#### 3.2 Exemplos



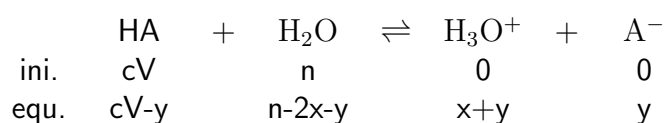
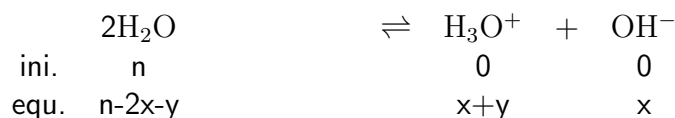
- $\text{H}_2\text{O}$  dá um par de elétrons ao ferro: Base de Lewis.
- $\text{Fe}^{3+}$  recebe um par de elétrons de cada água: Ácido de Lewis

#### 3.3 Pares conjugados ?

Não existe o conceito de pares conjugados no modelo de Lewis.

## 4 Ácidos fortes e fracos (Modelo de Brønstedt)

### 4.1 Cálculo do pH de uma solução aquosa de um ácido.



Com as seguintes constantes de equilíbrio:

$$K_w = \left(\frac{x+y}{V}\right) \left(\frac{y}{V}\right) \quad (15)$$

$$K_a = \frac{\left(\frac{x+y}{V}\right) \left(\frac{y}{V}\right)}{c - \frac{y}{V}} \quad (16)$$

Isso forma um sistema de 2 equações com 2 incógnitas e pode ser resolvido de modo exato, pela resolução de uma equação polinomial do terceiro grau.

#### 4.1.1 Aproximação meio ácido

Em meio ácido teremos  $[\text{H}_3\text{O}^+] \gg [\text{OH}^-]$  isto é  $x+y \gg x$  ou ainda  $y \gg x$ . Podemos então na equação (16) usar  $\frac{y}{V}$  em lugar de  $\frac{x+y}{V}$ . E, como  $\frac{y}{V}$  representa agora  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  fazer a mudança de variáveis  $\frac{y}{V} = h$ .

(16) se reescreve então :

$$K_a = \frac{h^2}{c-h} \quad (17)$$

que se resume a simples equação polinomial do segundo grau:

$$h^2 + hK_a - cK_a = 0 \quad (18)$$

que admite como única solução positiva:

$$h = \frac{-K_a + \sqrt{K_a^2 + 4cK_a}}{2} \quad (19)$$

### 4.1.2 Ácidos fortes

Se  $K_a \gg c$  podemos fazer a aproximação  $\sqrt{K_a^2 + 4cK_a} \approx K_a + 2c$ . Que deriva da formula limite  $\sqrt{1 + \epsilon} \approx 1 + \epsilon/2$

Nesse caso (19) se reescreve:

$$h = \frac{-K_a + K_a + 2c}{2} = c \quad (20)$$

ou sob forma de pH

$$pH = -\log(c) \quad (21)$$

que é a forma conhecida da expressão do pH em função da concentração de um acido forte.

**Um ácido é forte se  $K_a \gg c$ , i.e. sempre quando  $K_a > 1$  ou equivalentemente  $pK_a < 0$**

## 4.2 Ácidos Fracos

Se  $K_a \ll c$  podemos ver de (17) que

$$\frac{h^2}{c - h} \ll c \quad (22)$$

$$h^2 \ll c^2 - hc < c^2 \quad (23)$$

ou ainda

$$h^2 \ll c^2 \text{ ou } h \ll c \quad (24)$$

assim (17) se reescreve:

$$K_a = \frac{h^2}{c} \quad (25)$$

e finalmente

$$h = \sqrt{cK_a} \quad (26)$$

em forma de pH:

$$pH = \frac{1}{2}(pK_a - \log(c)) \quad (27)$$

Regras de bom senso:

- O pH de uma solução de acido fraco de mesma concentração que um acido forte é maior (i.e. a solução é menos acida).
- O pH de uma solução de acido fraco não pode ser maior que 7

$$-\log(c) < \frac{1}{2}(pKa - \log(c)) < 7 \quad (28)$$

da primeira desigualdade podemos tirar:

$$-\log(c) < pKa \quad (29)$$

que é exatamente a nossa condição limite para definir um ácido fraco. Se lembrando que a atividade máxima é de 1, teremos uma condição mais fraca:

$$pKa > 0 \quad (30)$$

para a definição de um ácido fraco.

Da segunda desigualdade de (28) podemos tirar :

$$pKa < 14 + \log(c) \quad (31)$$

ou a condição mais fraca que deriva da atividade máxima de 1 :

$$pKa < 14 \quad (32)$$

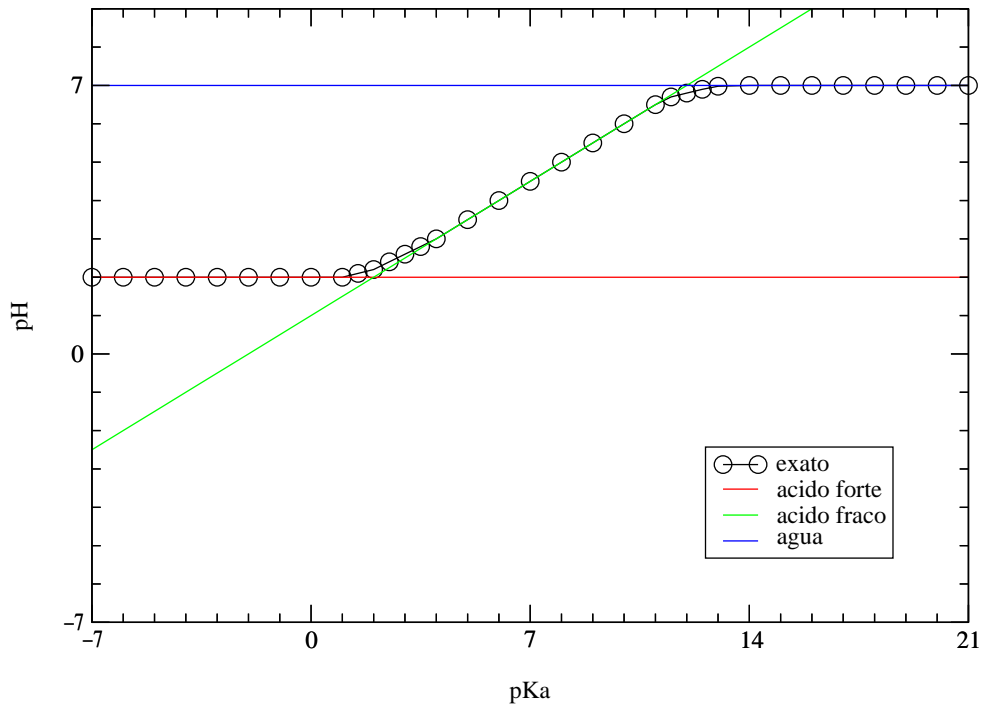
O que acontece quando  $pKa > 14$  ?

### 4.3 Ácidos indiferentes

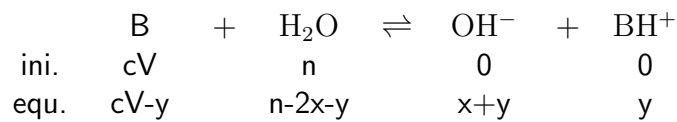
Um ácido cujo  $pKa > 14$  é indiferente :  $pH = 7$

#### 4.4 Comparação com o calculo "exato"

$$\text{pH} = f(\text{pKa}) ; c=0,01 \text{ mol/l}$$



### 5 Bases fortes e fracas



Com as seguintes constantes de equilibrio:

$$K_w = \left(\frac{x+y}{V}\right) \left(\frac{x}{V}\right) \quad (33)$$

$$K_b = \frac{\left(\frac{x+y}{V}\right) \left(\frac{y}{V}\right)}{c - \frac{y}{V}} \quad (34)$$

Podemos perceber aqui que a forma desse conjunto de equações é exatamente o mesmo que aquela para ácidos de 4.1 com as seguintes diferenças:

$$K_b \leftarrow K_a \quad (35)$$

$$[\text{OH}^-] \leftarrow [\text{H}_3\text{O}^+] \quad (36)$$

Com isso já resolvemos todo o problema de achar

$$pOH = f(pK_b, c) \quad (37)$$

para achar  $pH = f(pK_a, c)$  só precisamos de uma relação entre  $pH$  e  $pOH$  e de uma relação entre  $pK_a$  e  $pK_b$ .

A primeira deriva diretamente de (6)

$$pH = 14 - pOH \quad (38)$$

Para obter a segunda vamos escrever o equilíbrio de ionização do ácido conjugado:  $\text{BH}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{B}$  que tem como constante de equilíbrio:

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{B}]}{[\text{BH}^+]} \quad (39)$$

relacionando com o  $K_b$

$$K_b = \frac{[\text{OH}^-][\text{BH}^+]}{[\text{B}]} \quad (40)$$

podemos ver que

$$K_a K_b = K_w \quad (41)$$

e finalmente:

$$pK_b = 14 - pK_a \quad (42)$$

## 5.1 Bases fortes

Com analogia com os ácidos fortes, uma base será forte se

$$pK_b \gg -\log(c) \quad (43)$$

usando a relação (42)

$$pK_a \gg 14 + \log(c) \quad (44)$$

ou a condição mais forte (que deriva do máximo da atividade igual a 1)

$$pK_a > 14 \quad (45)$$

Podemos perceber que a base conjugada de um ácido indiferente é forte e, similarmente, que o ácido conjugado de uma base forte é indiferente.

Nesse caso sempre por analogia com os ácidos teremos:

$$pOH = -\log(c) \quad (46)$$

e com o uso da relação (38)

$$pH = 14 + \log(c) \quad (47)$$

## 5.2 Bases fracas

Por analogia com o caso dos ácidos, uma base será fraca se

$$-\log(c) < pK_b < 14 + \log(c) \quad (48)$$

Com o uso da relação (42) isso se transforma em:

$$-\log(c) < pK_a < 14 + \log(c) \quad (49)$$

ou a condição fraca:

$$0 < pK_a < 14 \quad (50)$$

Podemos perceber aqui que a base conjugada de um ácido fraco é uma base fraca e, similarmente, o ácido conjugado de uma base fraca é fraco.

Nesse caso teremos

$$pOH = \frac{1}{2}(pK_b - \log(c)) \quad (51)$$

e usando as relações (38) e (42)

$$pH = \frac{1}{2}(14 + pK_b + \log(c)) \quad (52)$$

## 5.3 Base indiferente

Por analogia com os ácidos, uma base será indiferente se

$$pK_b > 14 \quad (53)$$

Ou com o uso de (42)

$$pK_a < 0 \quad (54)$$

Podemos perceber que a base conjugada de um ácido forte é indiferente, e similarmente que o ácido conjugado de uma base indiferente é forte.

## 6 Efeito nivelador do solvente

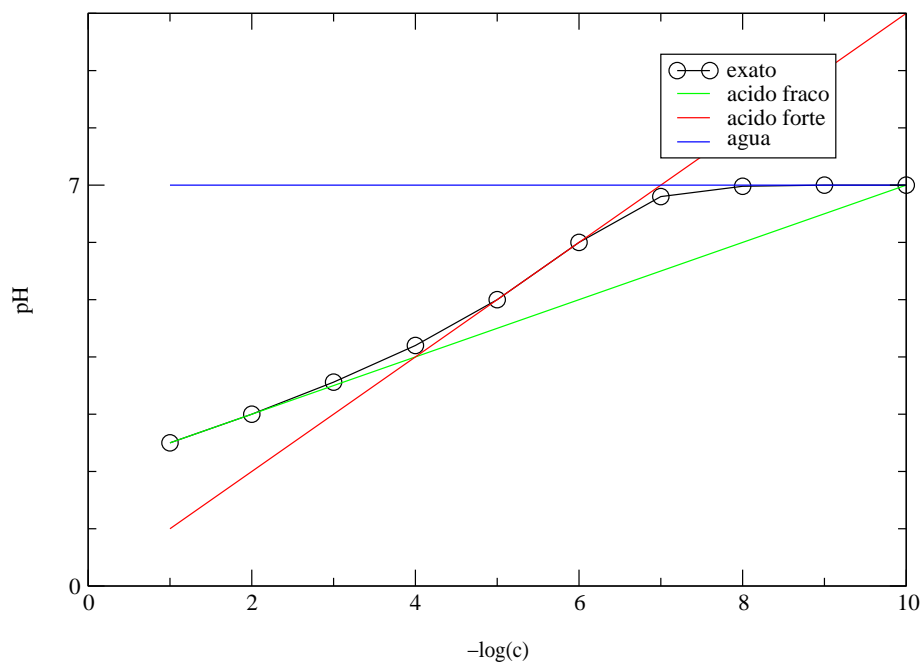
<b>Indiferente</b>	NH <sub>3</sub>	33.0	NH <sub>2</sub> <sup>-</sup>	<b>Forte</b>
	MeOH	18.0	MeO <sup>-</sup>	
	H <sub>2</sub> O	14.0	OH <sup>-</sup>	
<b>Fraco</b>	HCN	9.3	CN <sup>-</sup>	<b>Fraca</b>
	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	9.2	NH <sub>3</sub>	
	H <sub>2</sub> S	7.0	HS <sup>-</sup>	
	AcH	4.7	Ac <sup>-</sup>	
	HNO <sub>2</sub>	3.4	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	
<b>Forte</b>	H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	0.0	H <sub>2</sub> O	<b>Indiferente</b>
	HNO <sub>3</sub>	-1.64	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	
	MeOH <sub>2</sub> <sup>+</sup>	-2.5	MeOH	
	AcH <sub>2</sub> <sup>+</sup>	-6.0	AcH	
	HCl	-7.0	Cl <sup>-</sup>	
	HBr	-9.0	Br <sup>-</sup>	

**Acidos**
**Bases**

Em água todos os ácidos fortes (ou bases fortes) são iguais: o  $pH$  não depende do  $pK_a$ . Mas podemos utilizar um solvente diferente da água que seja um anfótero (ex: metanol, amônia, ácido acético) é nesse caso os ácidos com  $pK_a$  maior que aquela da forma protonada do solvente viram fracos, (as bases com  $pK_a$  inferior ao  $pK_a$  do solvente viram fracas). Isso é muito importante em química orgânica.

## 7 Efeito da diluição

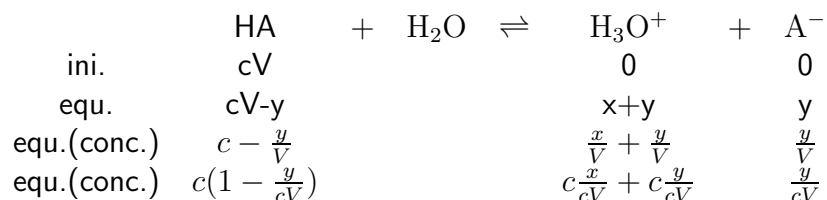
$$\text{pH} = f(-\log(c)) ; \text{pKa} = 4.0$$



As formulas estabelecidas anteriormente tem uma aplicação limitada com a variação da concentração nominal do ácido. Elas funcionam bem para concentrações próximas de  $10^{-2}$  mol/l. Para concentrações mais altas a aproximação  $a = c$  não é mais aconselhável, para concentrações baixas os ácidos viram fortes.

### 7.1 Lei de Ostwaldi(1908)

Considerando o equilíbrio de ionização de um ácido, podemos reescrever a constante em função do grau de ionização desse ácido



Desprezando  $c\frac{x}{cV}$  na frente de  $c\frac{y}{cV}$  (meio ácido) e definindo o grau de ionização  $\alpha$

$$\alpha = \frac{y}{cV} \quad (55)$$

a constante de equilíbrio se escreve:

$$K_a = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha} c \quad (56)$$

que é a "Lei de diluição de Ostwald".

Podemos perceber diretamente nessa lei o que vai acontecer quando se varia a concentração nominal do ácido:

- Quando a concentração nominal baixa, como a constante  $K_a$  é constante, o fator  $\frac{\alpha^2}{1-\alpha}$  devera aumentar. Isto é  $\alpha^2$  aumenta e  $(1 - \alpha)$  diminui. Isso corresponde a um aumento de  $\alpha$  : O ácido se dissocia mais, ele tem um caráter mais "forte"
- Quando a concentração nominal aumenta, por um raciocínio similar veremos que  $\alpha$  diminui, isto é que o ácido fica menos dissociado, que ele tem um caráter mais "fraco".

## 8 Efeito de ion comum

Ate esse ponto discutimos o caso de um acido (ou uma base) unico soluto em agua. Agora vamos ver o que pode acontecer quando tem outras especies em soluçao que compartilham um ion com o equilibrio acido-base.