



Química Analítica Básica:

Os conceitos ácido-base e a escala de pH

João Carlos de Andrade*

dandrade@iqm.unicamp.br

Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química

Informações do Artigo

Histórico do Artigo

Criado em Janeiro de 2010

Palavras-Chaves

Ácidos
Bases
Teorias ácido-base
pH
Conceito de pH
Escala de pH
Acidez
Alcalinidade
Basicidade

Resumo

Os ácidos e bases são compostos químicos sempre presentes em nosso dia-a-dia. São matérias primas importantes na indústria de transformação e necessárias para o controle de vários processos industriais.

Participam ativamente do metabolismo dos organismos vivos e, quando lançadas indevidamente no ambiente, podem alterar as condições ambientais favoráveis ao bem estar humano. Os ácidos possuem sabor azedo (ex.: frutas cítricas) enquanto que as bases têm sabor adstringente (“gosto de sabão”) e fazem parte da formulação de cosméticos, alimentos, refrigerantes, medicamentos, produtos de limpeza, produtos de higiene, etc. O meio mais comum para se determinar a acidez ou basicidade de um meio aquoso é a medida do pH da solução, mas este conceito não é tão simples como parece.

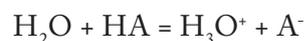
Chemkeys. Licenciado sob Creative Commons (BY-NC-SA)

Introdução

O uso de ácidos e bases bem como as medidas de pH são procedimentos de rotina em laboratórios. Entretanto, o conceito de pH não é trivial, porque envolve a atividade de um único íon (H_3O^+) que, por definição, não pode ser medido diretamente [1]. Isto faz com que o conhecimento das teorias ácido-base fundamentais, associadas ao conceito de pH, que mede a acidez (ou a alcalinidade) de um meio reacional em solução aquosa, seja de fundamental importância para a formação do químico. Neste texto discutem-se as teorias de ácidos e bases mais conhecidas e o conceito de pH.

Os conceitos ácido-base mais conhecidos

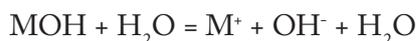
Os conceitos de ácido e de base foram introduzidos pela primeira vez em 1884, na Tese de Doutorado de Svante August Arrhenius (1859-1927; Prêmio Nobel de Química em 1903 e o primeiro a relacionar a quantidade de CO_2 com o aumento da temperatura global). Ele associou a idéia de ácido com a presença de íons H_3O^+ e de base com a presença de íons OH^- . Pela sua concepção clássica, ácidos seriam todas as substâncias capazes de formar íons hidrônio (erroneamente chamado de “prótons”)¹



¹ É impossível a existência de prótons (núcleos de hidrogênio) em solução.

* Autor para contato

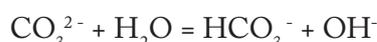
e bases todas as substâncias capazes de liberar íons hidroxila



Esta teoria foi defendida por muitos químicos contemporâneos de Arrhenius, mas apesar de bem aceita, apresentava falhas. Além de ser válida apenas para soluções aquosas, apresentava outra limitação séria, pois não levava em conta o papel do solvente em um processo de dissociação. Assim, sua teoria não enquadrava as substâncias que não tinham (H) ou (OH) em suas fórmulas, mas produziam reações ácidas (ou básicas), tais como:

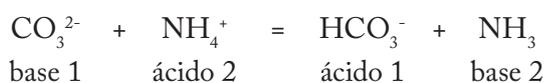


ou



Na tentativa de contornar este problema, Johannes Nicolaus Brønsted (1879-1947) e Thomas Martin Lowry (1874-1936), independentemente, em 1923, propuseram um conceito de ácido e base mais geral, pelo qual se definem ácidos (bases) como substâncias eletricamente neutras ou iônicas que, em solução, são capazes de doar (aceitar) “prótons” [2-4]. Em outras palavras, os ácidos e as bases são definidos como doadores e aceitadores de “prótons”, respectivamente.

De acordo com esta concepção, têm-se ácidos e bases conjugados, de modo que a dissociação clássica deve ser escrita como uma reação ácido-base.



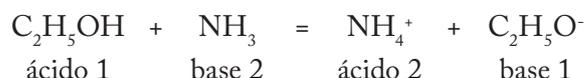
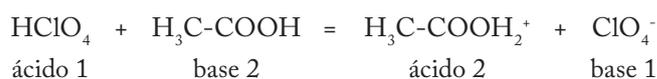
bem como a reação de autodissociação da água



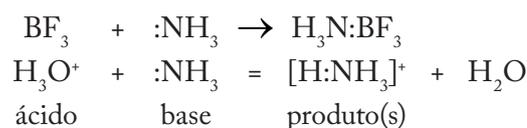
onde ácido1-base 1 e ácido 2-base 2 são os pares ácido-base (ácidos e bases conjugados) do processo. Certos solventes, em particular a água e alcoóis, são chamados anfipróticos, pois podem agir como doadores e receptores de “prótons”.

Outros solventes além destes, são também considerados por esta teoria.

Exemplos:



Gilbert Newton Lewis, também em 1923, começou a trabalhar no seu conceito de ácidos e bases e introduziu uma generalização ainda maior a respeito desse assunto [5]. Utilizando e estendendo as suas idéias sobre as ligações químicas, propôs que ácida seria uma substância que pode “aceitar” um par de elétrons em uma reação química e que básica é uma substância que pode “doar” um par de elétrons em uma reação química. Esta concepção, que inclui a proposta por Brønsted e Lowry como um caso especial, fez-se necessária para explicar o comportamento de certas substâncias que não possuem “prótons”, mas apresentam propriedades e sofrem reações próprias de ácidos e bases, tais como:



Por outro lado, a força dos ácidos e bases de Lewis não é fixa, mas varia em função da natureza da substância associada e da influência dos substituintes, que podem ser de caráter eletrônico (eletronegatividade do substituinte) ou estéricos (volume e posição dos substituintes; ver Figura 1). Exemplos:

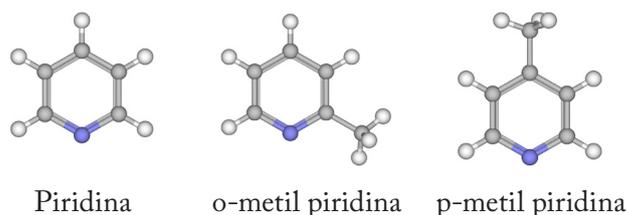
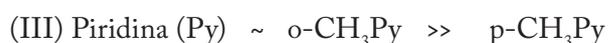
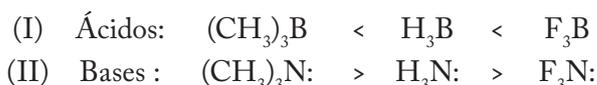


Figura 1. Comportamento previsto para ácidos e bases de acordo com a teoria de Lewis. (I) e (II): influência da eletronegatividade dos substituintes; (III): Influências estéricas do substituinte, em relação ao átomo de Nitrogênio da Piridina. Os modelos 3D da Piridina e de seus metil-derivados foram construídos no 3D-Viewer do aplicativo KnowItAll U (Bio-Rad Informatics Division).

Ahrland et al. [6] propuseram que os íons metálicos poderiam ser classificados como cátions metálicos do tipo (a), cátions metálicos do tipo (b) e cátions de metais de transição. Segundo eles, os cátions metálicos do tipo (a) possuiriam configuração eletrônica de gás inerte (d^0), simetria esférica, baixa polarizabilidade (não se deformam sob efeito de campos elétricos), coordenariam preferencialmente com íons F^- e com ligantes contendo O e N e seriam “esferas duras”. Entre essas espécies estariam: (H^+) , Li^+ , Na^+ , K^+ , Be^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Al^{3+} , $Sc(III)$, $La(III)$, $Si(IV)$, $Ti(IV)$, $Zr(IV)$ e $Th(IV)$.

Os cátions metálicos do tipo (b) possuiriam configuração eletrônica correspondente ao Ni^0 , Pd^0 e Pt^0 [10 ou 12 elétrons na camada externa - configurações nd^{10} e $nd^{10}(n+1)^2$], teriam menor eletronegatividade, alta polarizabilidade, se coordenariam preferencialmente com bases (ligantes) contendo os elementos I, S ou N e seriam “esferas moles”. Entre essas espécies estariam: Cu^+ , Ag^+ , Au^+ , $Tl(I)$, $Ga(I)$, Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Pb^{2+} , $Sn(II)$, $Tl(III)$, Au^{3+} , $In(III)$ e $Bi(III)$. Os cátions de metais de transição apresentariam configuração eletrônica nd^q , onde $0 < q < 10$, como as espécies $V(II)$, Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , $Ti(III)$, $V(III)$, Cr^{3+} , $Mn(III)$, Fe^{3+} e Co^{3+} .

Pearson [7], baseado na classificação dos íons metálicos proposta por Ahrland et al [6], fez então um ordenamento empírico de ácidos e bases, útil na previsão das estabilidades relativas de complexos, introduzindo o princípio dos “ácidos e bases duros e moles”, na tentativa de unificar a química das reações orgânicas e inorgânicas.

Segundo ele, os metais do tipo (a) (ácidos – pequenos, compactos e pouco polarizáveis) preferem os ligantes (bases) de mesmas características, enquanto que os metais do tipo (b) (ácidos) preferem ligantes (bases) que tendem a ser maiores e mais polarizáveis. Assim, relação empírica proposta por Pearson é aquela onde ácidos “duros” preferem bases “duras” e ácidos “moles” preferem bases “moles”.

Mais especificamente, os ácidos “duros” seriam todos os cátions metálicos do tipo (a), mais Cr^{3+} , $Mn(III)$, Co^{3+} e VO^{2+} , que teriam preferência por bases contendo os átomos ligantes $N \gg P$; $O \gg S$ e $F \gg Cl$. Os ácidos “moles” seriam todos os cátions metálicos do tipo (b), menos Zn^{2+} , Pb^{2+} e $Bi(III)$, que teriam preferência por bases contendo os átomos ligantes $P \gg N$; $S \gg O$ e $I \gg F$. Os casos intermediários (“borderline”) seriam todos os cátions bivalentes de metais de transição, mais Zn^{2+} , Pb^{2+} e $Bi(III)$.

Comparativamente, seriam ácidos de Lewis os ácidos

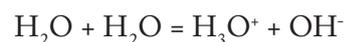
“duros” H^+ , Li^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cr^{3+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} , Co^{3+} , Al^{3+} e $Si(IV)$, os ácidos intermediários (“borderline”) Fe^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} e $[Pb^{2+}$ (com tendência para “mole”)] e os ácidos “moles” $Cu(I)$, Ag^+ , Cd^{2+} e Hg^{2+} . Da mesma forma, seriam bases de Lewis as bases “duras” NH_3 , H_2O , OH^- , ROH , CH_3COO^- , CO_3^{2-} , NO_3^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} e F^- , as bases intermediárias $C_6H_5NH_2$, C_5H_5N ; NO_2^- , Br^- e $[Cl^-$ (com tendência para “mole”)] e as bases “moles” C_2H_4 , C_6H_6 , R_3P , $(RO)_3P$, RSH , $S_2O_3^{2-}$, S^{2-} e I^- .

Entretanto, apesar dessas teorias, o fato é que o melhor conceito para se trabalhar na prática da química analítica é o de Brønsted e Lowry. Não é tão complicado de se entender e pode explicar os fenômenos ácido-base mais comuns.

A escala de pH

O termo pH é uma abreviação de “*pondus hydrogenii*” ou “*potentia hydrogenii*” (pondus=peso; potentia=potência; hydrogenii=hidrogênio; daí o termo comum potencial hidrogeniônico). Ela foi proposta por Søren Peder Lauritz Sørensen (1868-1939) in 1909 [8], para expressar concentrações muito pequenas de íons hidrogênio em soluções aquosas, e definida como $pH = -\log [H^+]$. A definição baseada na atividade dos íons hidrogênio, $pH = -\log (aH^+)$, foi introduzida mais tarde por Sørensen e Linderstrøm-Lang (Kaj Ulrik Linderstrøm-Lang; 1896-1959) [9].

Para um melhor detalhamento, considerar água pura representada pelo equilíbrio



chamado equilíbrio de autodissociação (“autoprotólise”).

Realmente, uma vez que a maioria das reações e processos químicos ocorre em solução aquosa, o solvente água deve ter uma atenção especial. Pela condição de equilíbrio:

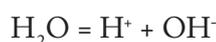
$$K_{H_2O} = \frac{(aH_3O^+)(aOH^-)}{[(aH_2O)]^2} = (aH_3O^+)(aOH^-)$$

onde $a(H_2O)=1$ (em $T=298,15$ K), $P=101,325$ kPa e K_{H_2O} é a constante de autodissociação (“autoprotólise”) da água. Lembrar sempre que, sendo uma constante de equilíbrio, o valor de K_{H_2O} é uma função da temperatura (ver Tabela 1). Geralmente, para simplificar a escrita, usa-se o símbolo H^+ (também erroneamente chamado de “próton”) ao invés de H_3O^+ , mas isso não significa que temos prótons livres em solução (ver nota de rodapé #1).

Tabela 1. Alguns valores do produto iônico da água em função da temperatura.

T/°C	T/K	$K_{H_2O} \times 10^{14} / \text{mol L}^{-1}$	pK_{H_2O}	pH neutro
0	273,15	0,114	14,94	7,47
5	278,15	0,186	14,73	7,37
10	283,15	0,293	14,53	7,27
15	288,15	0,457	14,34	7,17
20	293,15	0,681	14,17	7,08
25	298,15	1,008	14,00	7,00
30	298,15	1,471	13,83	6,92
35	308,15	2,089	13,68	6,84
40	313,15	2,916	13,54	6,77
45	318,15	4,074	13,39	6,70
50	323,15	5,476	13,26	6,63

Assim, pode-se escrever simplificada mente que



$$K_{H_2O} = (aH^+)(aOH^-) = 1,00 \times 10^{-14}$$

Aplicando-se (-log) e a definição de atividade [10] em ambos os lados da equação matemática do equilíbrio, tem-se uma mudança de escala, dada por:

$$-\log K_{H_2O} = -\log[(aH^+)(aOH^-)] = -\log(1,00 \times 10^{-14})$$

$$14,00 = -\log(aH^+) - \log(aOH^-)$$

$$14,00 = -\log(m_{H^+} \gamma_{H^+}) - \log(m_{OH^-} \gamma_{OH^-})$$

onde (m_{H^+}) e (m_{OH^-}) são as concentrações em mol kg⁻¹

(concentração molal). Daí a definição formal de pH e de pOH como $pH = -\log(m_{H^+} \gamma_{H^+})$ e

$$pOH = -\log(m_{OH^-} \gamma_{OH^-})$$

Considerando-se que em soluções muito diluídas em água pura (diluição infinita) as concentrações de H₃O⁺ e OH⁻ em mol kg⁻¹ são aproximadamente iguais às concentrações em mol L⁻¹, se pode simplificar a equação acima, obtendo-se daí as relações matemáticas mencionadas anteriormente.

$$pH = -\log([H^+] \gamma_{H^+}) \text{ e } pOH = -\log([OH^-] \gamma_{OH^-})$$

No entanto, a definição operacional de pH de uma solução aquosa é ainda um pouco mais complicada. Como o conceito de pH envolve a atividade de um único íon que, por definição, não pode ser medida diretamente, ele é definido operacionalmente em termos do método pelo qual é determinado [1, 11]. Assim, de acordo com as recomendações da IUPAC [11], a definição de pH deve ser escrita como:

$$pH = -\log \left[\left(\frac{m_{H^+}}{m^\phi} \right) \gamma_{H^+} \right]$$

onde o termo m^ϕ é a condição de estado padrão, numericamente igual a 1 mol kg⁻¹. Desta forma, o pH é uma variável adimensional, mas dependente da temperatura.

As medidas diretas de pH são comumente feitas com eletrodos apropriados (exemplo clássico: montagem usando o eletrodo padrão de hidrogênio como referência; eletrodo de vidro combinado Ag/AgCl) e tampões padronizados, de acordo com as recomendações da IUPAC [11-13].

Nestas condições, a equação abaixo é obedecida:

$$pH(X) = pH(S) + \frac{(E_s - E_x)F}{(RT \ln 10)}$$

onde S é uma solução padrão (tampão) de referência com $pH = pH(S)$ com força eletromotriz E_s (FEM, obtida da equação de Nerst²) e E_x é a força eletromotriz da solução desconhecida (X). O fator F é a constante de Faraday ($F = 96.485 \text{ C mol}^{-1}$), R é a constante universal dos gases ($R = 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) e T é a temperatura (K).

Para soluções diluídas, não muito ácidas ou não muito básicas (intervalo: $2 < pH < 12$) e com concentrações menores que $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ (aproximadamente $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, uma vez que, rigorosamente, um dm^{-3} não é exatamente igual a um litro), a definição acima pode ser simplificada para:

$$pH = -\log[\gamma_{\pm} C(H^+) / (\text{mol dm}^{-3})] \pm 0,02$$

ou

$$pH = -\log[\gamma_{\pm} m(H^+) / (\text{mol kg}^{-1})] \pm 0,02$$

onde $C(H^+)$ é a concentração analítica³ do íon H⁺ (mais corretamente, H₃O⁺), $m(H^+)$ a sua molalidade (mol/kg de solvente) e γ_{\pm} é o coeficiente de atividade médio

² A ser discutida futuramente em textos envolvendo equilíbrios de óxido-redução. Ver também a referência [14], p. 109.

³ A concentração analítica (ex.: $C(H^+)$), é a quantidade de matéria (n, erroneamente conhecida como “número de mols”) efetivamente dissolvida em um determinado volume de solvente, para se obter uma solução de concentração C. As concentrações das espécies em equilíbrio são designadas entre colchetes, individualmente (ex.: $[H^+]$).

do eletrólito com carga unitária (“univalente”) [10], totalmente dissolvido no meio aquoso.

Simplificadamente, admitindo-se que $\gamma_{\text{H}^+} \cong \gamma_{\text{OH}^-} \cong 1$, e que $C(\text{H}^+) \approx [\text{H}^+]$ (em mol L⁻¹), obtém-se a bem conhecida definição de pH (e de pOH):

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

como originalmente proposta por Sørensen [8].

O intervalo usual de pH é determinado pelo produto iônico da água que, a 25° C (298,15 K), é $K_{\text{H}_2\text{O}} = 1,008 \times 10^{-14}$. Conseqüentemente, nestas condições, define-se:

- pH < 7,00 solução ácida
- pH = 7,00 solução neutra
- pH > 7,00 solução básica (ou alcalina)

como mostra o esquema da Figura 2. A temperatura da solução também é um fator importante a ser considerado na correlação entre o pH e a FEM, de acordo com a Figura 3.

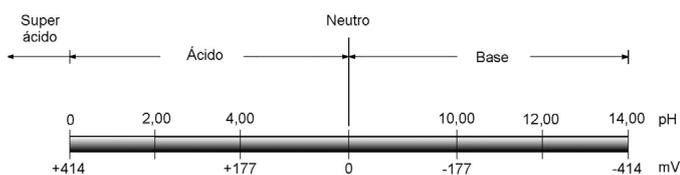


Figura 2. Esquema ilustrativo da escala de pH em solução aquosa. Observar a correlação existente entre o pH e a FEM (E/ mV).

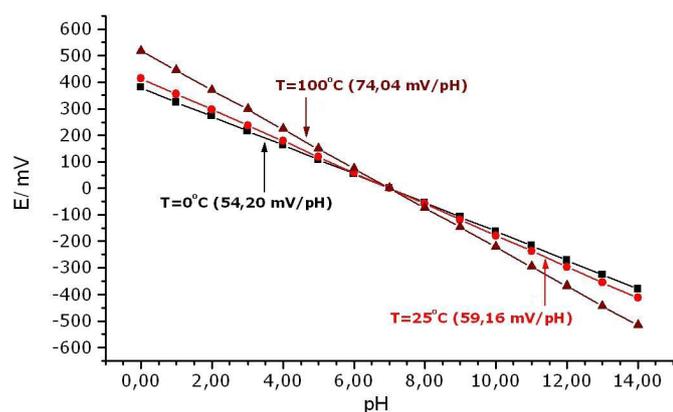


Figura 3. A resposta típica (teórica) de um eletrodo de pH em função da temperatura. Correlação existente entre o pH e a FEM (E/ mV) em função da temperatura. Simbologia: ▲ T=100°C; ● T=25°C; ■ T=0°C.

É preciso destacar ainda que deve-se evitar medidas potenciométricas de pH em soluções com valores de pH abaixo de 2 ou acima de 12, uma vez que o eletrodo (de

vidro) tende a apontar valores incorretos de pH devido aos erros ácido (em pH < 2) e alcalino (em pH > 12). Notar que na Figura 3 o erro ácido e o erro alcalino não foram considerados. A referência 13 contém todas as informações necessárias para se efetuar corretamente a calibração do medidor de pH (pHmetro), proceder as medidas de pH em solução aquosa, além de indicações sobre o modo correto de se manusear e estocar os eletrodos. Na dúvida ou na falta de acesso à esta referência, consulte o manual do seu equipamento.

Referências Bibliográficas

1. **Kristensen, H. B.; Salomon, A.; Kokholm, G.**, International pH scales and certification of pH, *Anal. Chem.*, 1991, 63: 885A-891A.
2. **Brønsted, J. N.**, The conception of acids and bases, *Rec. Trav. Chim.*, 1923, 42: 718-728.
3. **Lowry, T. M.**, *Chem. & Ind.*, 1923, 42: 43 (**apud, Nicholson J. W.**), A brief history of acidity, <http://lclane.net/text/acidity.html>; acessado em dezembro de 2009).
4. **Brønsted, J. N.**, Acid and basic catalysis, *Chem. Rev.*, 1928, 3: 231-338.
5. **Lewis, G. N.; Seaborg, G. T.**, Primary and secondary acids and bases, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1939, 61: 1886-1895.
6. **Ahrland, S., Chatt, J. E Davies, N.R.**, The relative affinities of ligand atoms for acceptor molecules and ions, *Quart. Rev. Chem. Soc.*, 1958, 12: 265-276.
7. **Pearson, R.G.**, Hard and soft acids and bases, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1963, 85: 3533-3539.
8. **Sørensen, S. P. L.**, *Comptes-Rendus des Travaux du Laboratoire de Carlsberg*, 1909, 8: 1 (**apud**, referência 11).
9. **Sørensen, S. P. L.; Linderstrøn-Lang, K. L.**, *Comptes-Rendus des Travaux du Laboratoire de Carlsberg*, 1924, 15: 40 (**apud**, referência 11).

10. **de Andrade, J. C.**, Química Analítica Básica: Equilíbrios Iônicos em Solução Aquosa, <http://chemkeys.com/br/> ; (acessado em dezembro de 2009).
11. **Buck, R. P. (Chairman); Rondinini, S. (Secretary); Covington, A. K. (Editor); Baucke, F. G. K.; Brett, C. M. A.; Camões, M. F.; Milton, M. J. T.; Mussini, T.; Naumann, R.; Pratt, K. W.; Spitzer, P.; Wilson, G. S.**, Measurement of pH: definition, standards, and procedures, Pure Appl. Chem., 2002, 74: 2169–2200, 2002 (IUPAC Recommendations 2002).
12. **Inczédy, J.; Lengyel, T. E. Ure, A.M.** (editores). “IUPAC–Compendium of Analytical Nomenclature: Definitive Rules”, 3ª. edição, Blackwell Science Ltd., Oxford, 1997.
13. **American Society for Testing and Materials, ASTM**, Standard test methods for pH of water, D 1293-99 (Reapproved 2005).
14. **Baccan, N.; de Andrade, J. C.; Godinho, O. E. S.; Barone, J. S.**, Química Analítica Quantitativa Elementar, 3ª edição, revista, ampliada e reestruturada, 5ª. Reimpressão, Editora Edgard Blucher, São Paulo, 2008.

Para saber mais.....

McCarty, C. G.; Vitz, E., pH Paradoxes: demonstrating that it is not true that $\text{pH} = -\log[\text{H}^+]$, J. Chem. Educ., 2006, 83: 752-757.