

Ácidos e Bases

26/07/2023

Ácidos e Bases

Veremos 6 Teorias de ácidos e bases

- Ácidos e Bases de Arrhenius
- Ácidos e Bases de Bronsted e Lowry
- Ácidos e Bases de Lux e Flood
- Ácidos e Bases de Lewis
- Ácidos e Bases de Usanovich
- Ácidos e Bases de Pearson

Ácidos e Bases

Conceito de Arrhenius

- Foi o primeiro conceito a surgir

Propriedades gerais de ácidos e bases:

- Neutralização: reagem entre si
- Reação com indicadores coloridos
- Efeito catalisador: várias reações químicas são catalisadas por ácidos ou bases

Ácidos e Bases

Conceito de Arrhenius

- **ÁCIDO:** aumenta a concentração de H^+ ou H_3O^+ (oxônio) em água
 - **BASE:** aumenta a concentração de OH^- em água
-
- Embora escrever H_3O^+ pareça o mais correto, esta espécie só está presente em soluções concentradas de ácido sulfúrico.
 - Em pH neutro a espécie predominante é um próton cercado de, aproximadamente, 50 moléculas de água, $\text{H}_{101}\text{O}_{50}^+$
 - Em pH 3, temos 1 próton cercado por, aproximadamente, 20 moléculas de água, $\text{H}_{41}\text{O}_{20}^+$
 - Em pH zero ou negativo começa a ser predominante 1 próton cercado por 4 moléculas de água em um arranjo tetraédrico, H_9O_4^+
 - Somente em ácido muito concentrado é que começa a predominar o H_3O^+

Ácidos e Bases

Conceito de Arrhenius

- **ÁCIDO:** aumenta a concentração de H^+ ou H_3O^+ (oxônio) em água
- **BASE:** aumenta a concentração de OH^- em água

Em todos os valores de pH temos uma distribuição de espécies.

Por exemplo, em pH neutro, a espécie predominante pode ser indicada como um próton cercado por 50 moléculas de água, mas temos também muitos prótons cercados por 49 moléculas de água, 48 moléculas de água, ... 51 moléculas de água, 52 moléculas de água.

Trata-se de uma situação dinâmica.

Em meio mais ácido ou mais básico, a quantidade de moléculas de água que cercam um próton diminui ou aumenta, respectivamente.

Assim, embora um próton isolado não exista em meio aquoso, é muitas vezes mais conveniente indicar como H^+ , sendo esta uma forma de indicar um excesso de prótons em um lado de uma reação química.

Ácidos e Bases

Conceito de Arrhenius

- **ÁCIDO:** aumenta a concentração de H^+ ou H_3O^+ (oxônio) em água
- **BASE:** aumenta a concentração de OH^- em água



Ácidos e Bases

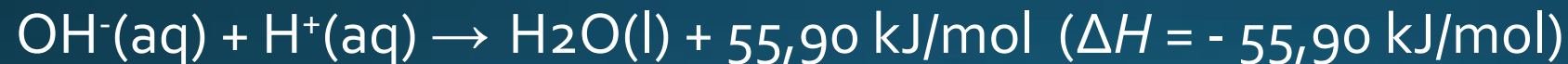
Conceito de Arrhenius

- **ÁCIDO:** aumenta a concentração de H^+ ou H_3O^+ (oxônio) em água
- **BASE:** aumenta a concentração de OH^- em água



Ácidos e bases fortes e fracos

Reação de neutralização



Essa liberação de calor indica que a reação de neutralização ocorreu entre uma base forte e um ácido forte.

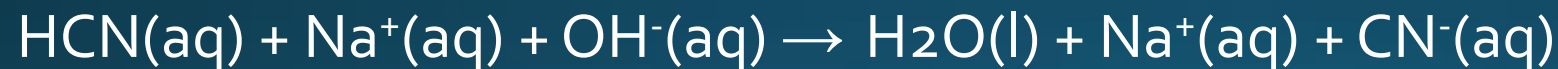
Ácidos e bases fortes e fracos

Quais são os ácidos e bases fortes conhecidos?

- ~~HF~~
 - HCl
 - HBr
 - HI
 - HNO₃
 - ~~H₃PO₄~~
 - HClO₄
 - HClO₃
 - H₂SO₄
- ~~LiOH~~
 - NaOH
 - KOH
 - RbOH
 - CsOH
- ~~Mg(OH)₂~~
 - Ca(OH)₂
 - Sr(OH)₂
 - Ba(OH)₂
 - Na₂CO₃
 - K₂CO₃

Ácidos e bases fracos

Reação de neutralização



Parte da energia que seria liberada é gasta para dissociar o ácido fraco HCN.

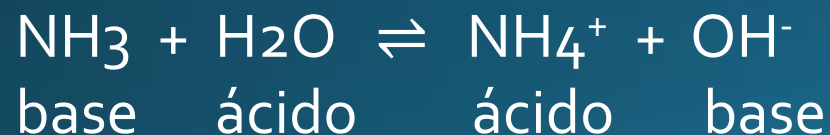
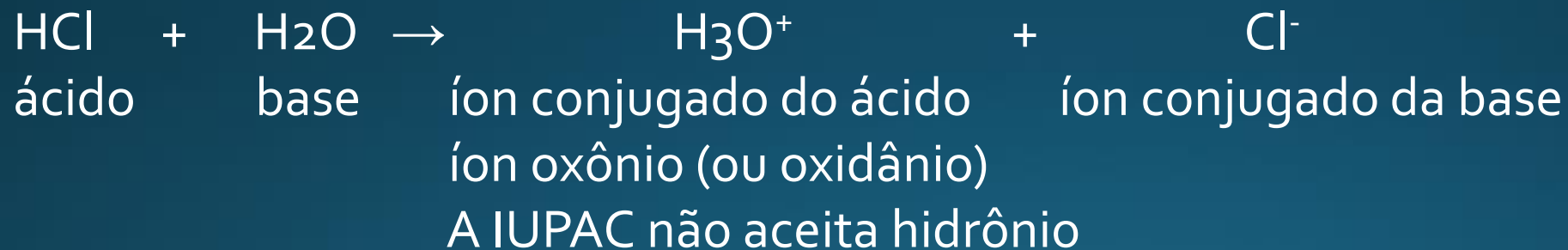
Ácidos e Bases

Conceito de Bronsted e Lowry

- ÁCIDO: doa um próton (H^+)
- BASE: recebe um próton (H^+)

A vantagem desse conceito é que não se fica limitado às soluções aquosas

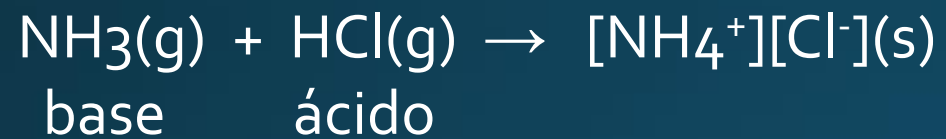
- Pode-se indicar quem é o ácido e quem é a base, inclusive nas reações reversíveis



Note o caráter anfótero da água

Ácidos e Bases

Reações em fase gasosa



Ácidos e Bases

Auto-ionização

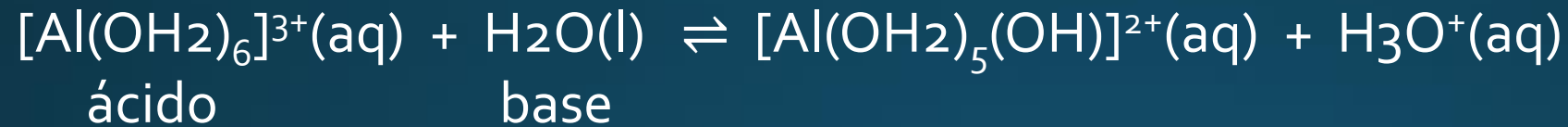


	P.E. /°C
H ₂ O	100
NH ₃	-33
Ac. acético	117,9

Ácidos e Bases

Acidez de soluções de sais de cátions com elevada carga positiva

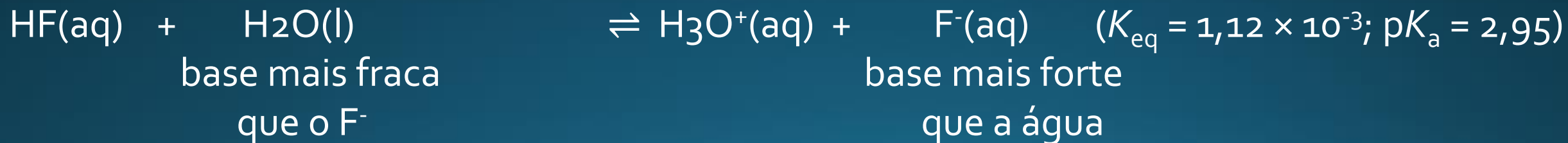
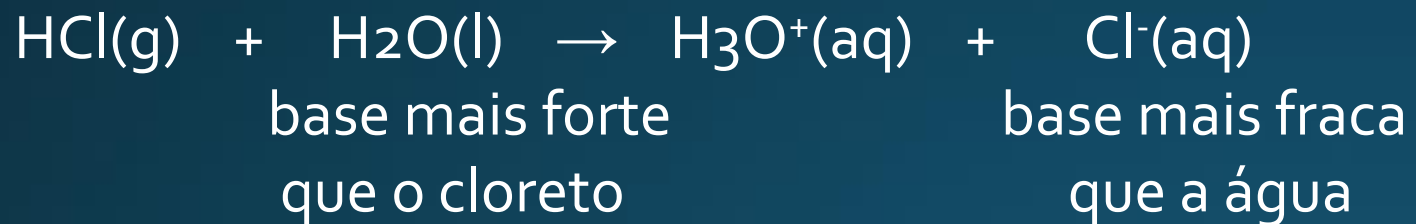
Ex. Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+}



A elevada carga positiva do metal atrai a densidade eletrônica da água, facilitando a saída do H^+

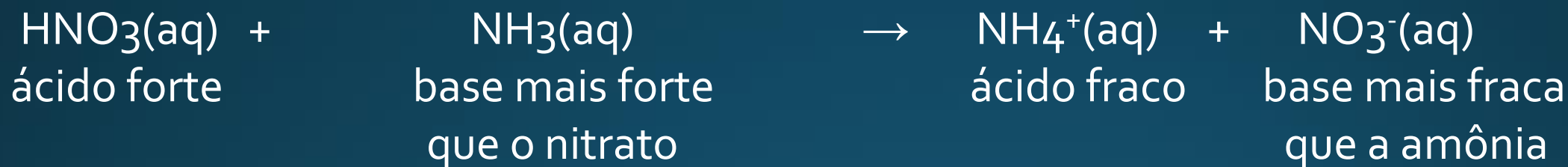
Força relativa de ácidos e bases

Pela Teoria de Bronsted-Lowry, pode-se considerar que existe uma competição entre as bases pelo próton



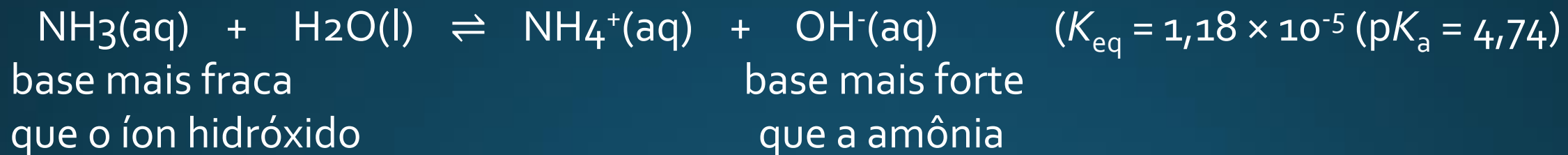
Força relativa de ácidos e bases

Toda reação química ocorre na direção da formação dos eletrólitos mais fracos, ou seja, na direção da formação dos ácidos e das bases mais fracas.



Força relativa de ácidos e bases

Pela Teoria de Bronsted-Lowry, pode-se considerar que existe uma competição entre as bases pelo próton



Fatores que influenciam a força dos ácidos

Comparando as forças ácidas

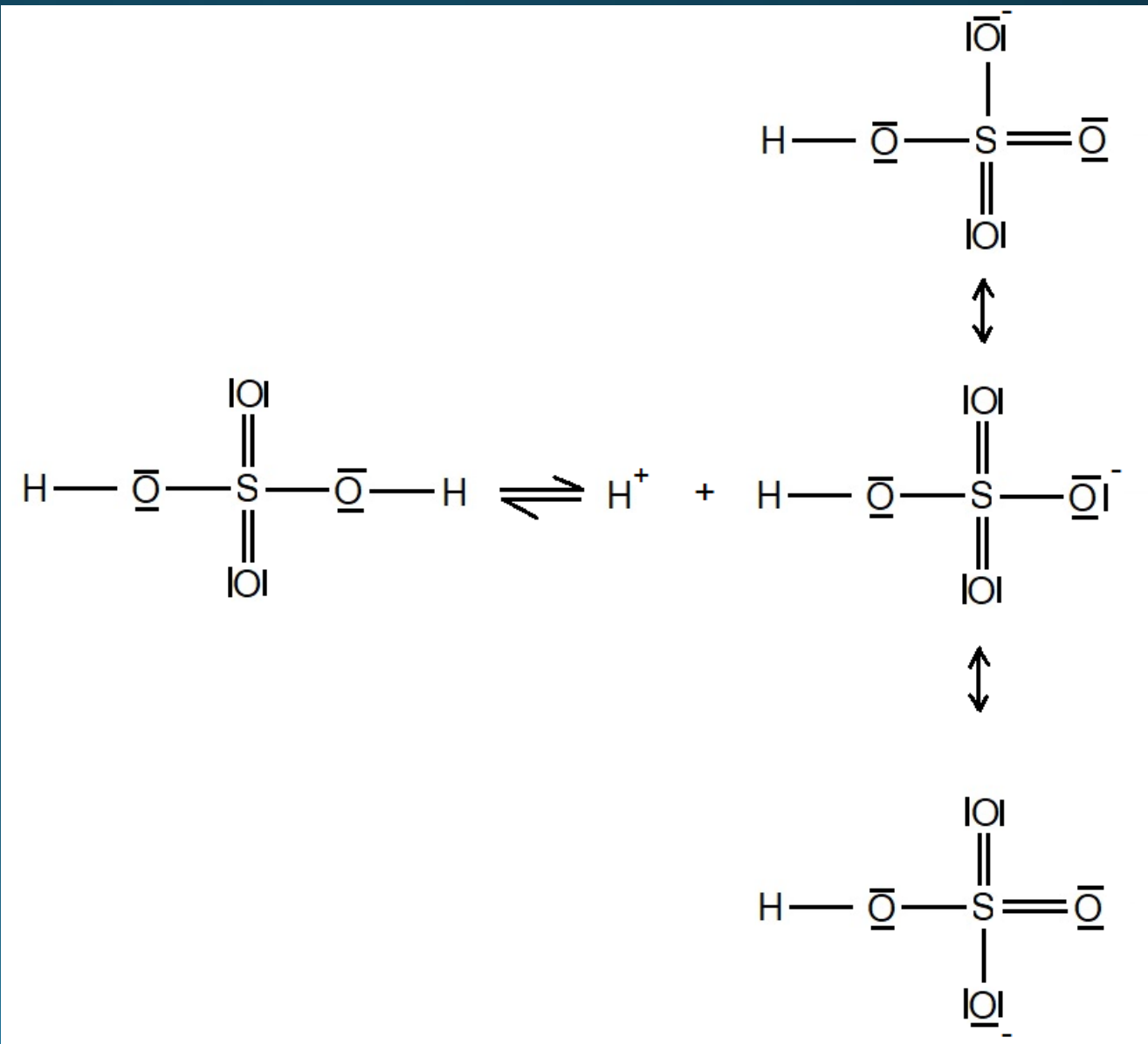


Fatores que influenciam a força dos ácidos

Força da base conjugada:
depende da carga formal média
nos oxigênios terminais



carga formal média = $-1/3 = -0,333\dots$

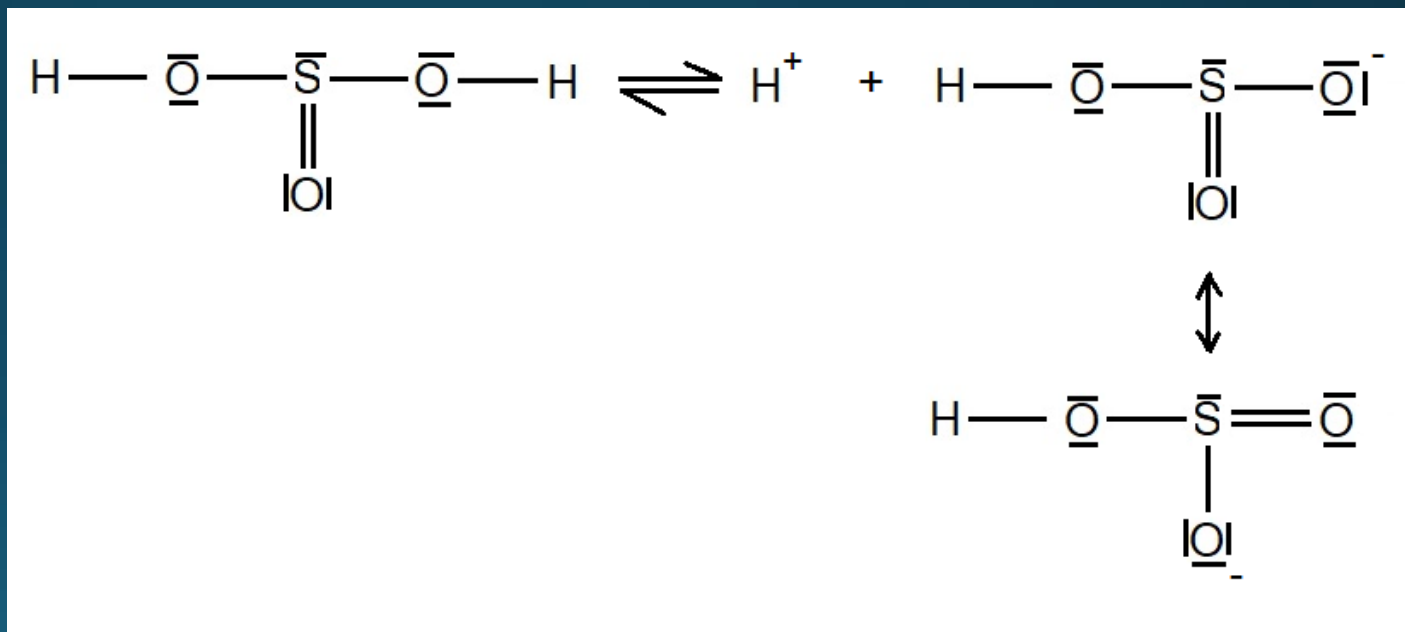


Fatores que influenciam a força dos ácidos

Força da base conjugada:
depende da carga formal média
nos oxigênios terminais



carga formal média = $-1/2 = -0,5$



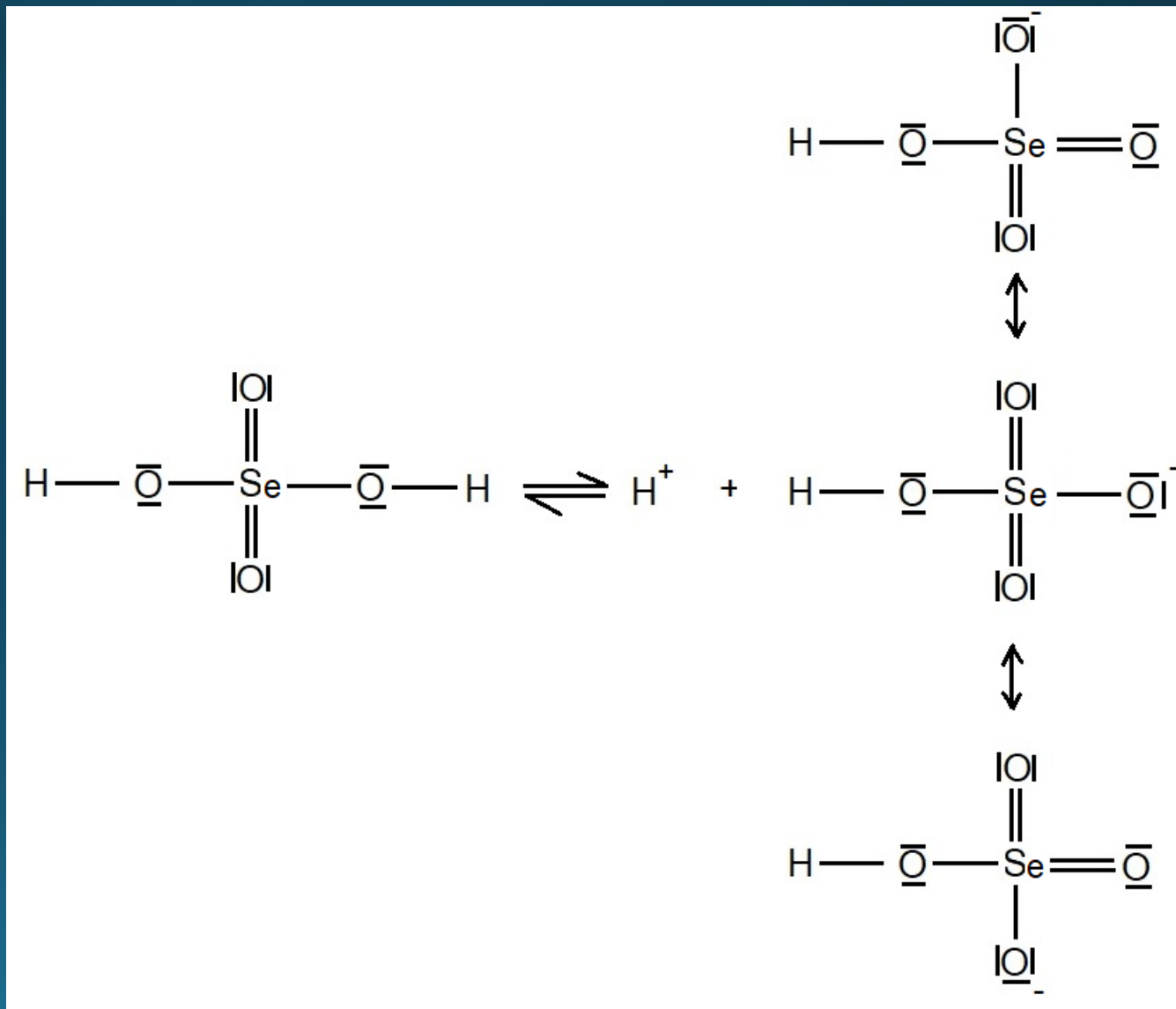
Fatores que influenciam a força dos ácidos

Força da base conjugada:

depende da eletronegatividade do átomo central



carga formal média igual para os dois ácidos = $-1/3 = -0,333\dots$



Efeito nivelador e diferenciador

Dependendo do solvente, pode-se diferenciar a força de ácidos e bases.



Todos são ácidos fortes em água (dissociam-se totalmente)

Dizemos que, nesse caso, a água é um solvente nivelador.

Efeito nivelador e diferenciador

Dependendo do solvente, pode-se diferenciar a força de ácidos e bases.

Usando-se ácido acético como solvente, observa-se que:



Onde a dissociação do HNO_3 é menor que a do HCl , mostrando que a força desses ácidos segue a sequência $\text{HClO}_4 > \text{HCl} > \text{HNO}_3$

Dizemos que, nesse caso, o ácido acético é um solvente diferenciador.

Efeito nivelador e diferenciador

Dependendo do solvente, pode-se diferenciar a força de ácidos e bases.

Usando-se água como solvente, observa-se que:



Dizemos que, nesse caso, a água é um solvente diferenciador.

Efeito nivelador e diferenciador

Dependendo do solvente, pode-se diferenciar a força de ácidos e bases.

Usando-se amônia líquida como solvente, observa-se que:



Dizemos que, nesse caso, a amônia é um solvente nivelador.

Ácidos e Bases

Conceito de Lux e Flood

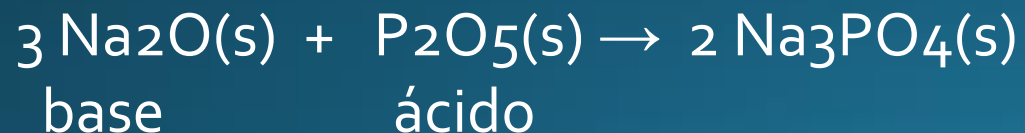
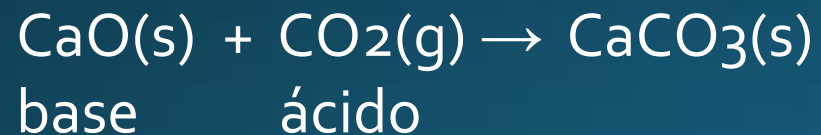
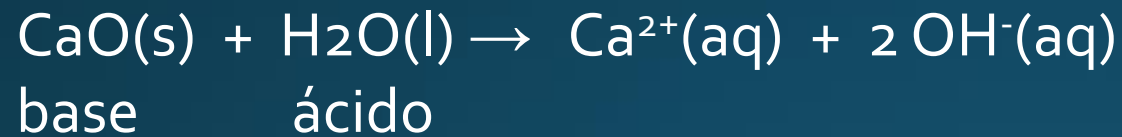
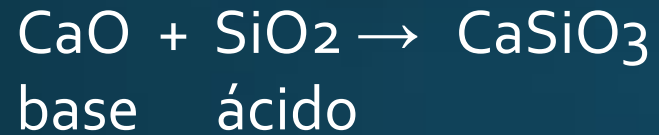
- É mais utilizado em vidros e cerâmicas fundidos (alta temperatura),
- mas pode ser generalizado para outras situações.

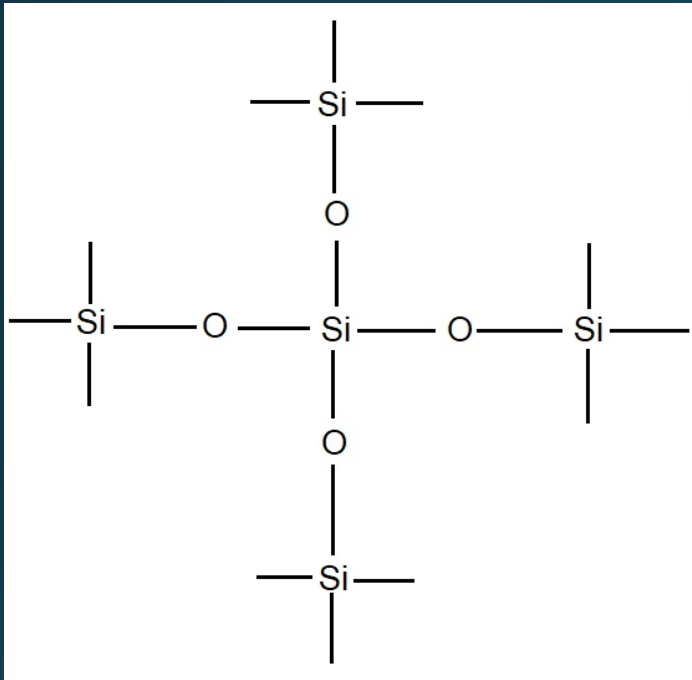
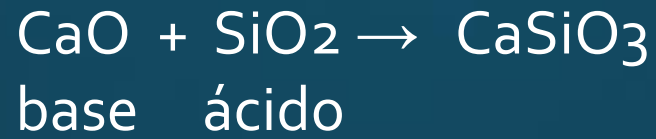
Baseia-se na transferência do íon óxido, O^{2-} :

- Ácido: receptor de íon óxido
- Base: doador de íon óxido

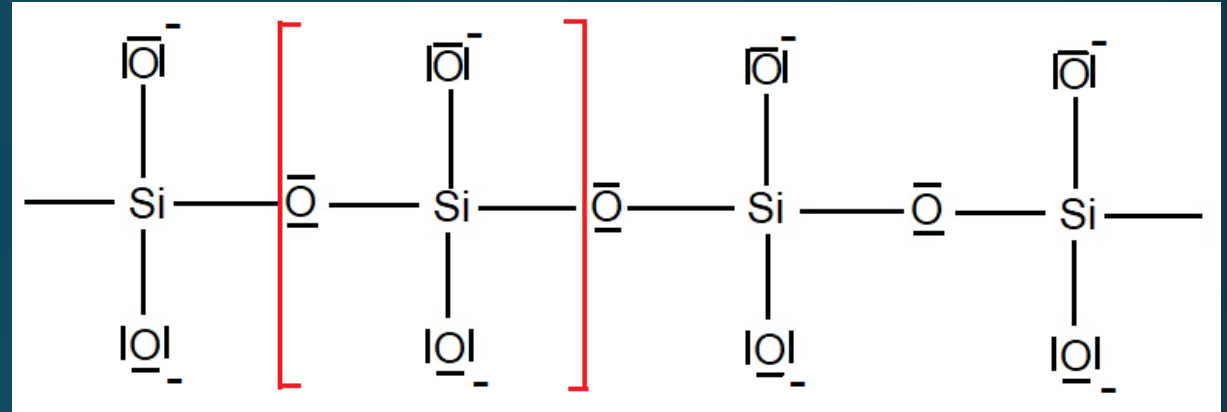
Ácidos e Bases

Conceito de Lux e Flood

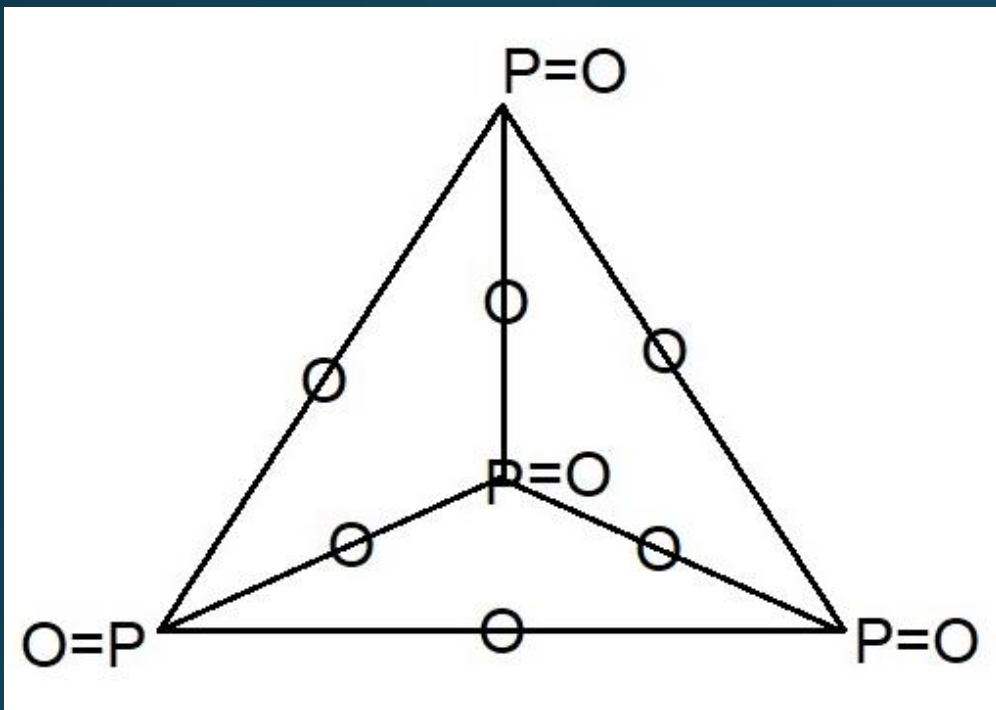
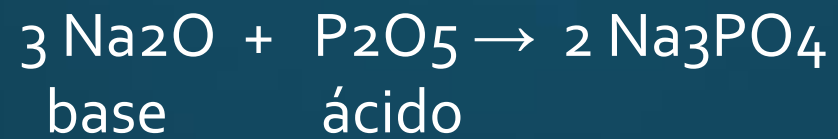




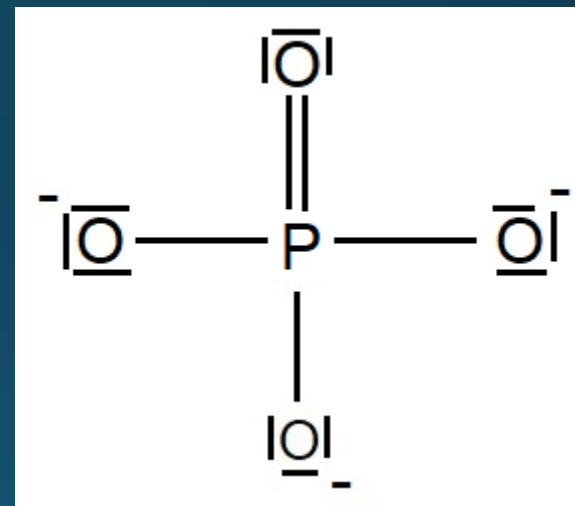
Sílica, SiO_2
Arranjo tridimensional "infinito",
onde cada Si está ligado a 4 átomos
de oxigênio.



meta-silicato, SiO_3^{2-}
Cadeia "infinita" contendo duas cargas
negativas para cada unidade que se
repete.



P₂O₅ é na verdade P₄O₁₀



Íon fosfato

Escala de acidez de Lux e Flood

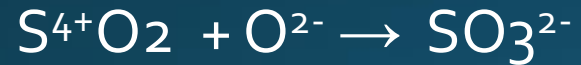
Foi construída com base nos valores de ΔH de reação.

Cl_2O_7	11,5	Al_2O_3	-2,0
SO_3	10,5	MgO	-4,5
P_4O_{10}	7,5	CaO	-7,5
SO_2	7,1	Li_2O	-9,2
CO_2	5,5	BaO	-10,8
SiO_2	0,9	Na_2O	-12,5
H_2O	0,0	K_2O	-14,6
		Rb_2O	-15,0

Escala de acidez de Lux e Flood

Acidez do $\text{SO}_3 > \text{SO}_2$

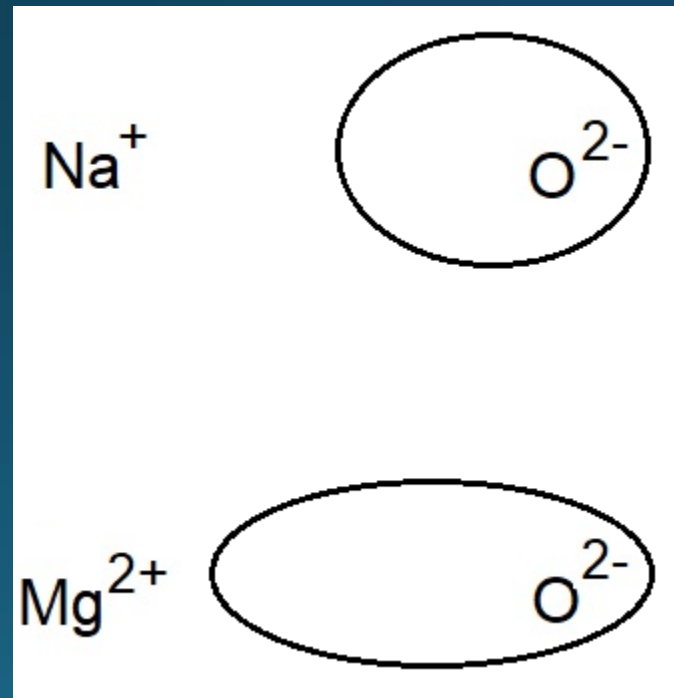
Pode-se explicar pelo número de oxidação do enxofre:



Escala de acidez de Lux e Flood

Basicidade: $\text{MgO} < \text{Na}_2\text{O}$

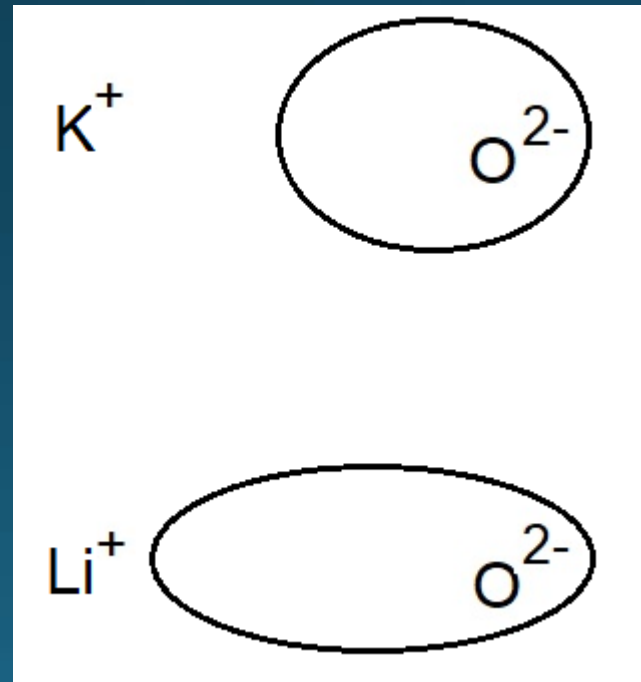
- Quanto maior a carga do metal, maior a deformação da nuvem eletrônica do íon óxido, mais covalente será o óxido e, portanto, mais difícil de liberar o íon óxido.



Escala de acidez de Lux e Flood

Basicidade: $\text{Li}_2\text{O} < \text{K}_2\text{O}$

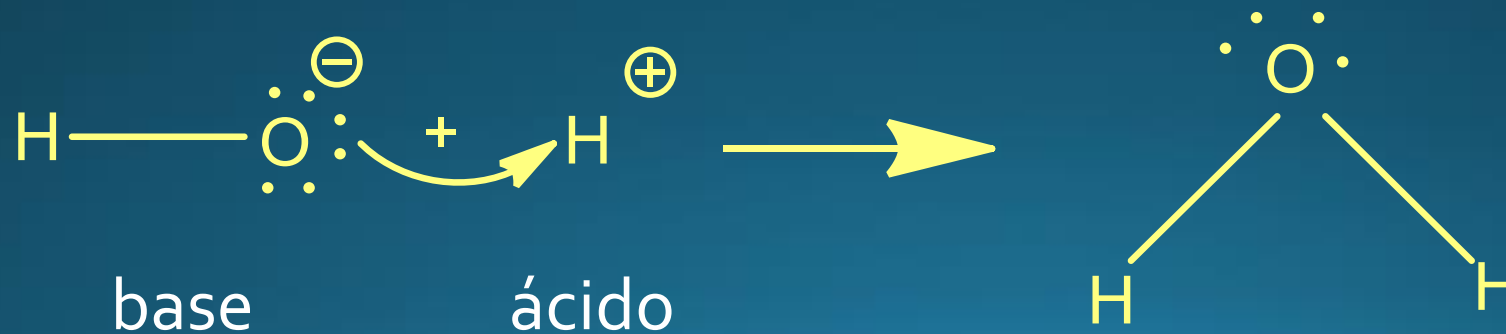
- Quanto menor o cátion, mais concentrado é o campo elétrico do cátion, maior a atração sobre a nuvem eletrônica do íon óxido, mais covalente será o óxido e, portanto, mais difícil de liberar o íon óxido.



Ácidos e Bases

Conceito de Lewis

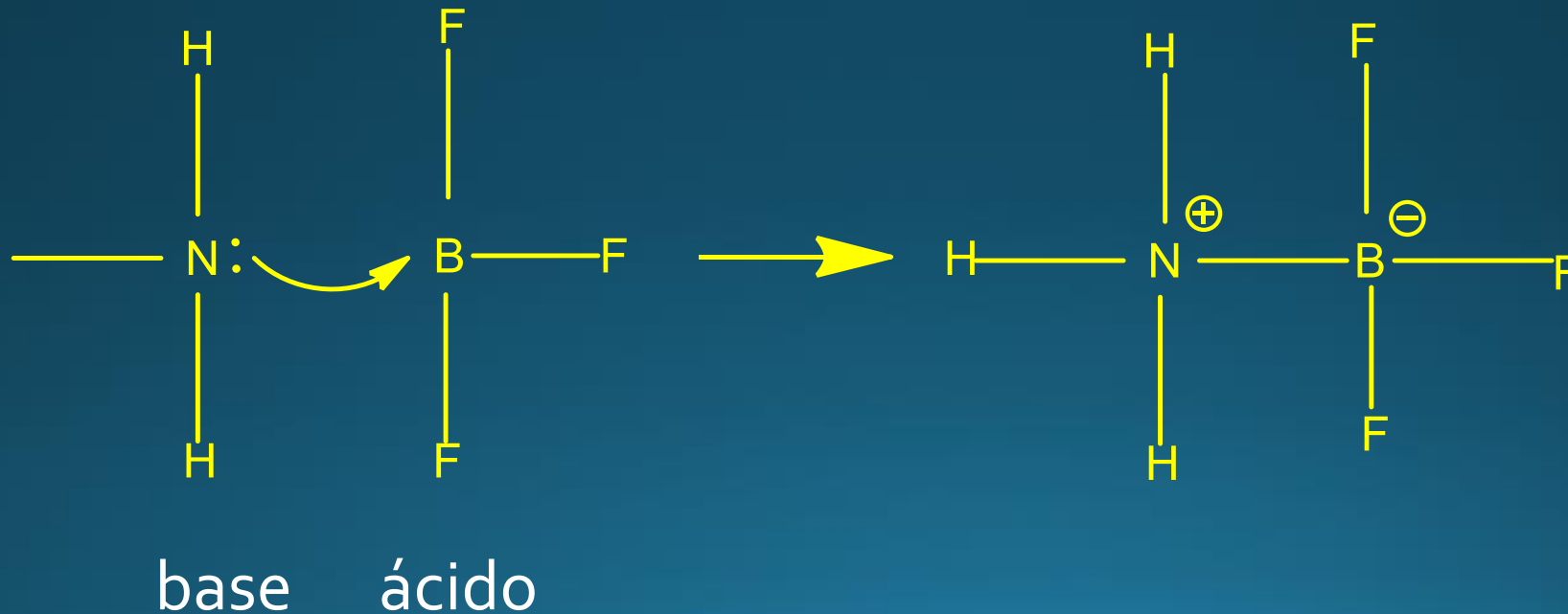
- ÁCIDO: recebe um par de elétrons
 - BASE: doa um par de elétrons
- A vantagem desse conceito é que todas as substâncias possuem elétrons, diferentemente do uso do conceito de Bronsted e Lowry que necessita que os ácidos tenham prótons que possam ser doados.
 - A desvantagem é que necessitamos das estruturas de Lewis para justificar quem é o ácido ou a base, e as estruturas de Lewis são muito limitadas para descrever muitas substâncias, em especial os compostos de coordenação (complexos com metais de transição).



Ácidos e Bases

Conceito de Lewis

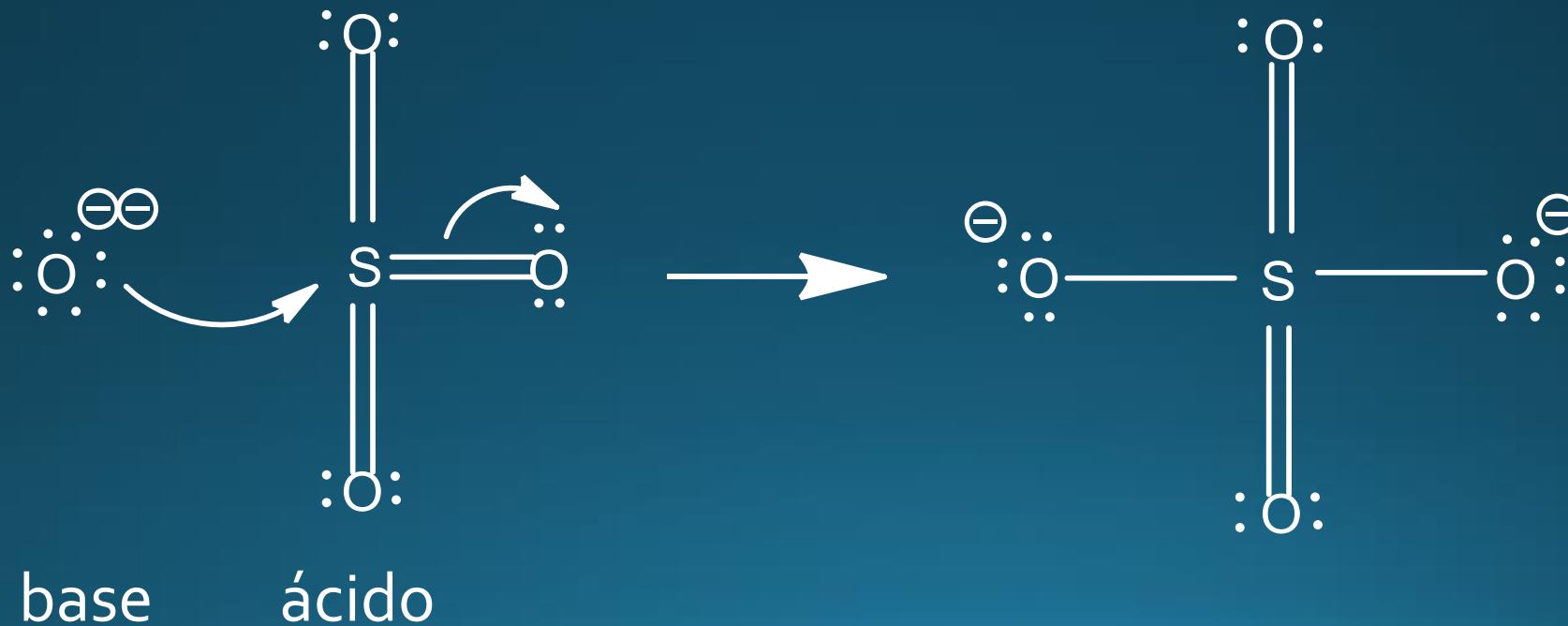
- **ÁCIDO:** composto com a camada de valência deficiente de elétrons
- **BASE:** composto com pares de elétrons isolados
- **REAÇÃO DE NEUTRALIZAÇÃO:** formação de uma ligação "dativa"



Ácidos e Bases

- **ÁCIDO:** composto com a camada de valência deficiente de elétrons
- **BASE:** composto com pares de elétrons isolados
- **REAÇÃO DE NEUTRALIZAÇÃO:** formação de uma ligação "dativa"

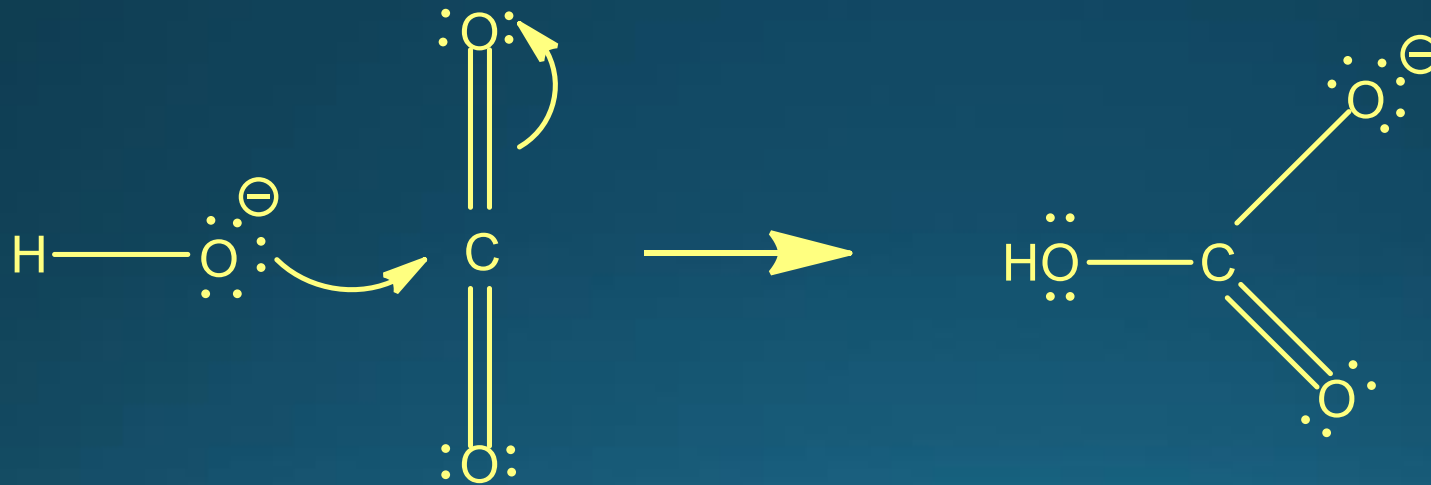
Conceito de Lewis



Ácidos e Bases

- ÁCIDO: composto com a camada de valência deficiente de elétrons
- BASE: composto com pares de elétrons isolados
- REAÇÃO DE NEUTRALIZAÇÃO: formação de uma ligação "dativa"

Conceito de Lewis



base

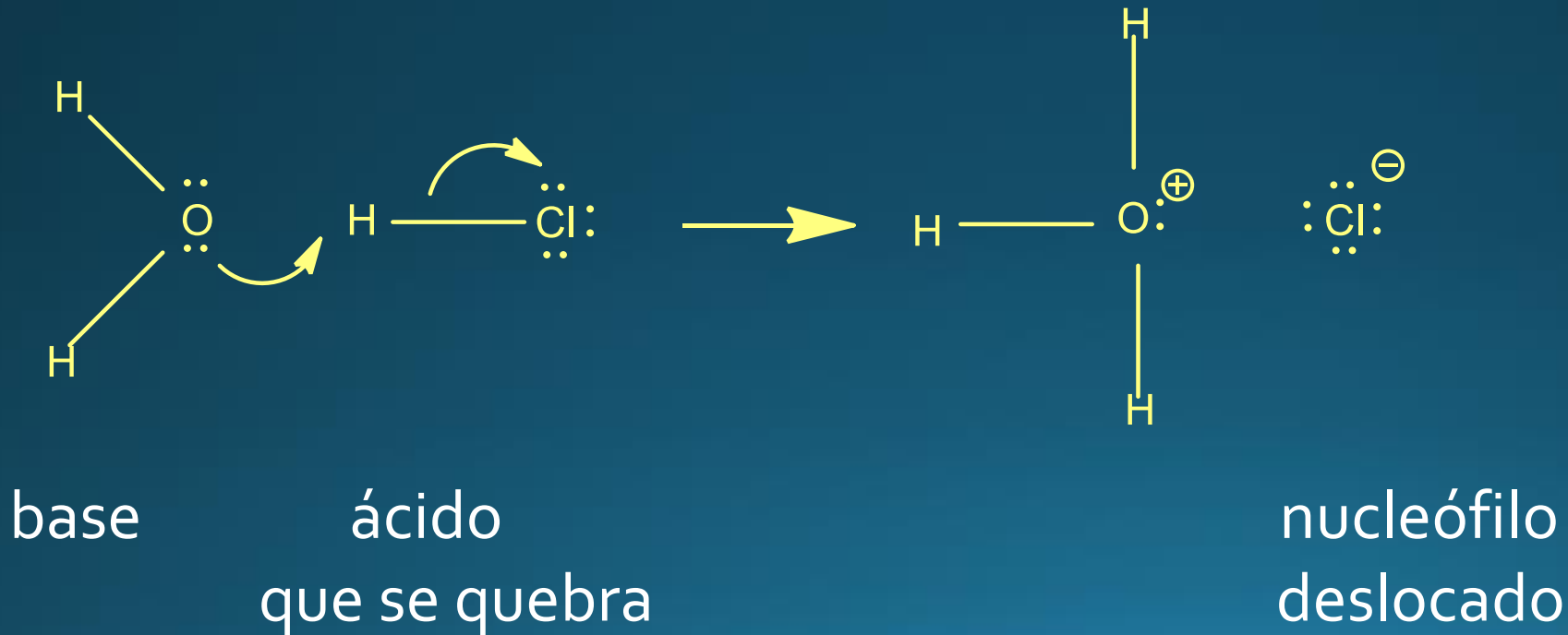
ácido

Não poderia ser classificada por Bronsted e Lowry porque não tem transferência de próton

Reações de deslocamento

- A base mais forte desloca a base mais fraca.
- NUCLEÓFILO = atrai núcleos positivos
- ELETRÓFILO = atrai elétrons

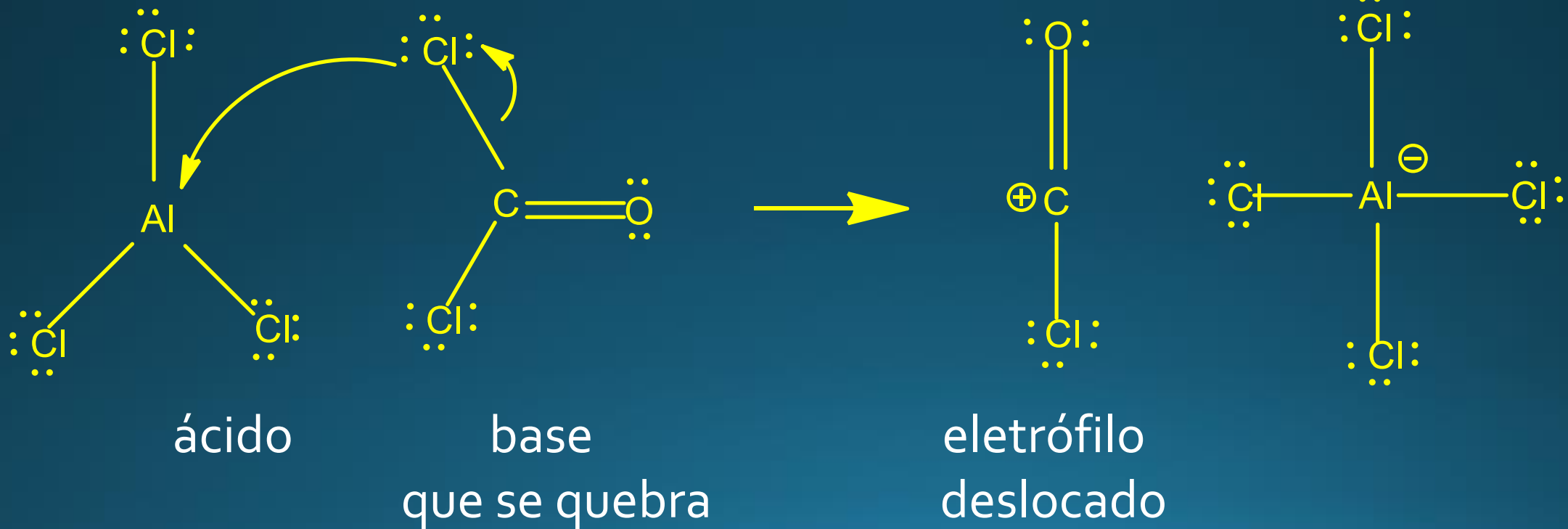
Deslocamento
nucleofílico



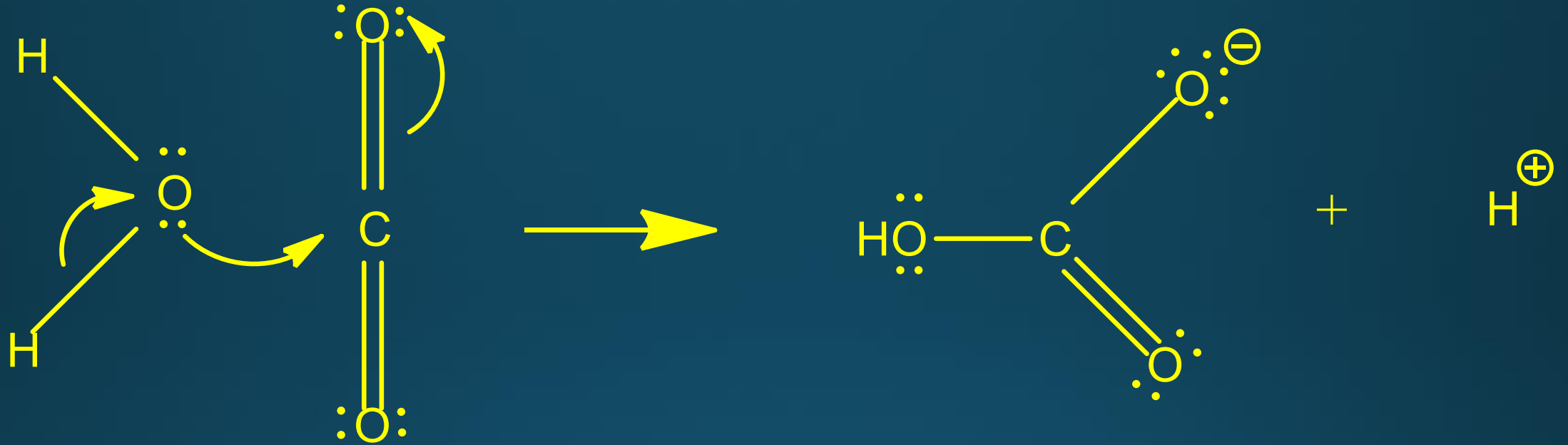
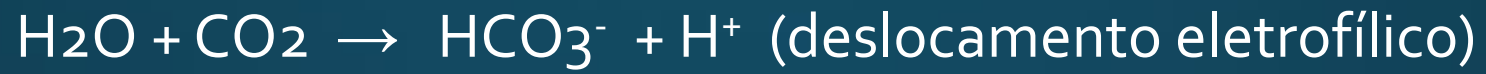
Reações de deslocamento

- A base mais forte desloca a base mais fraca.
- NUCLEÓFILO = atrai núcleos positivos
- ELETRÓFILO = atrai elétrons

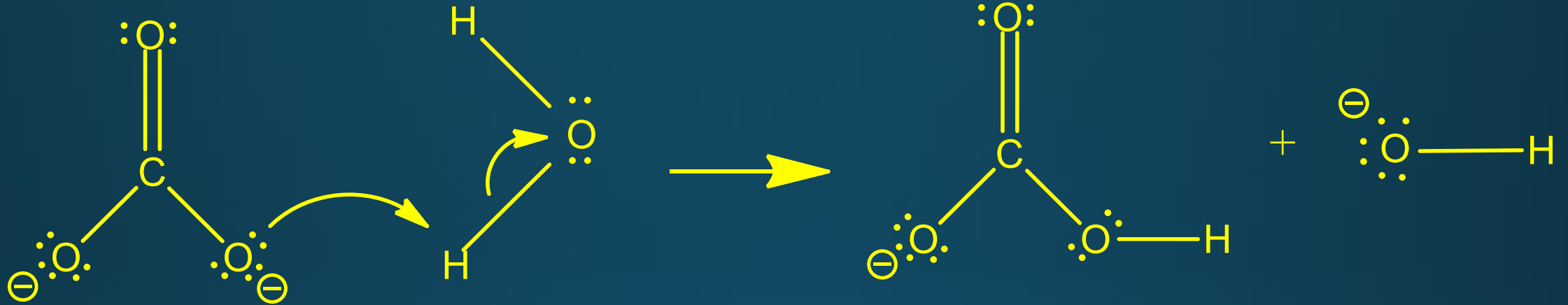
Deslocamento eletrofílico



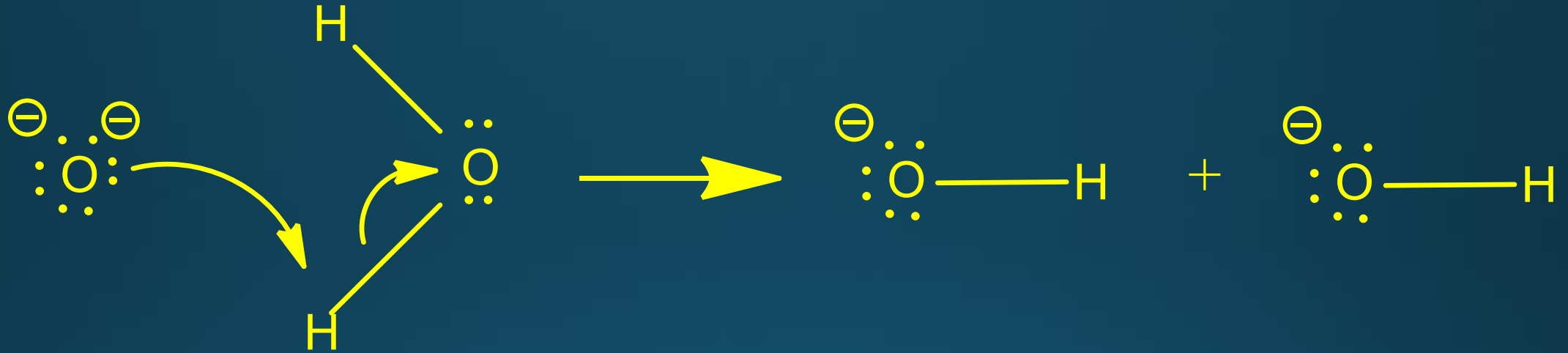
Alguns exemplos de reações escritas com estruturas de Lewis



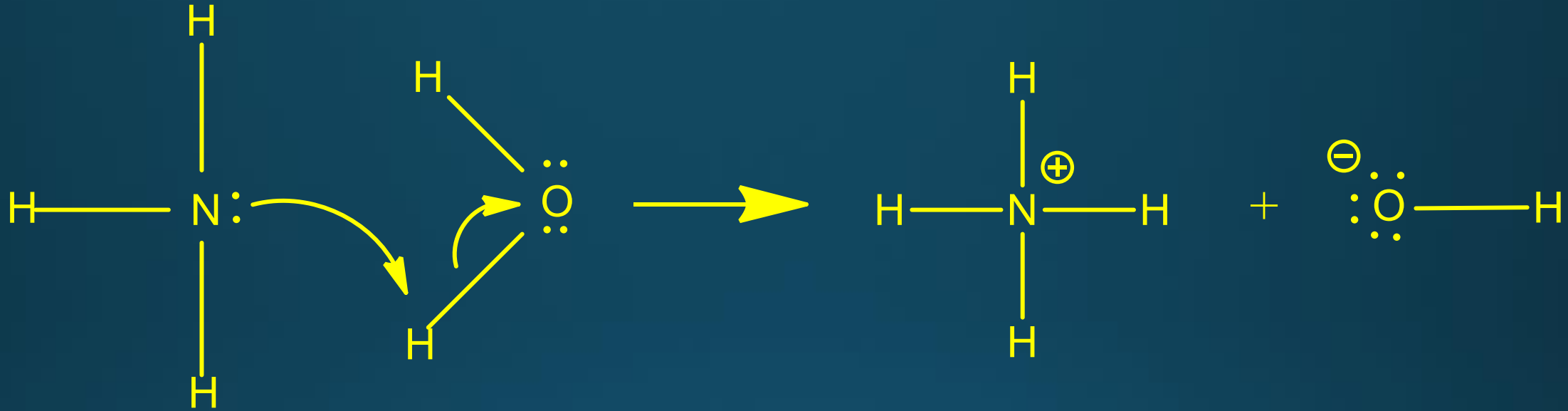
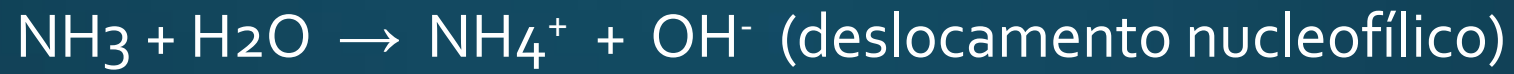
Arrhenius:	solvente	ácido
Bronsted:	—	—
Lewis:	base	ácido
Lux-Flood:	—	—



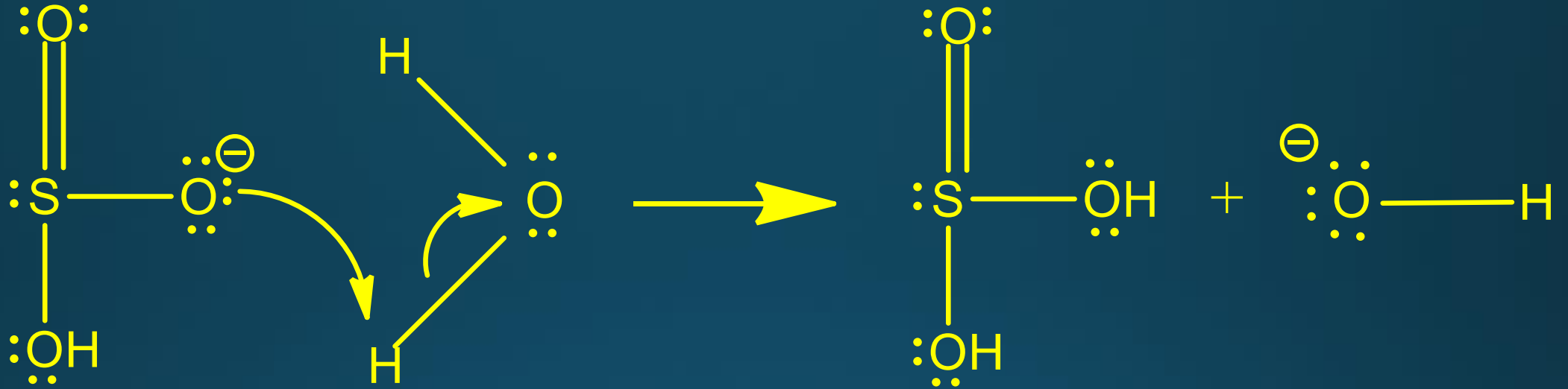
Arrhenius:	base	solvente
Bronsted:	base	ácido
Lewis:	base	ácido
Lux-Flood:	—	—



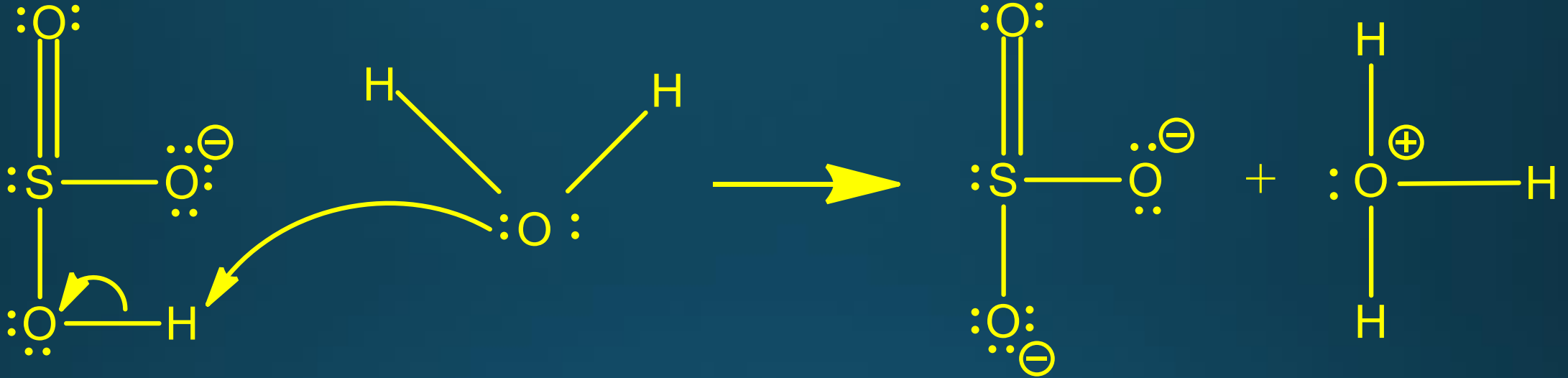
Arrhenius:	base	solvente
Bronsted:	base	ácido
Lewis:	base	ácido
Lux-Flood:	base	ácido



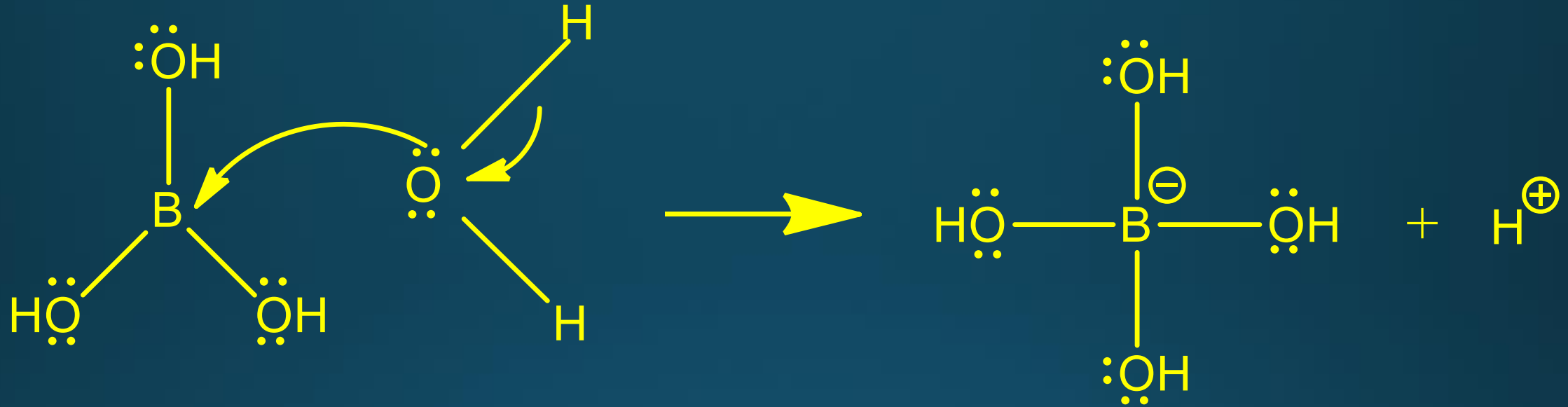
Arrhenius:	base	solvente
Bronsted:	base	ácido
Lewis:	base	ácido
Lux-Flood:	—	—



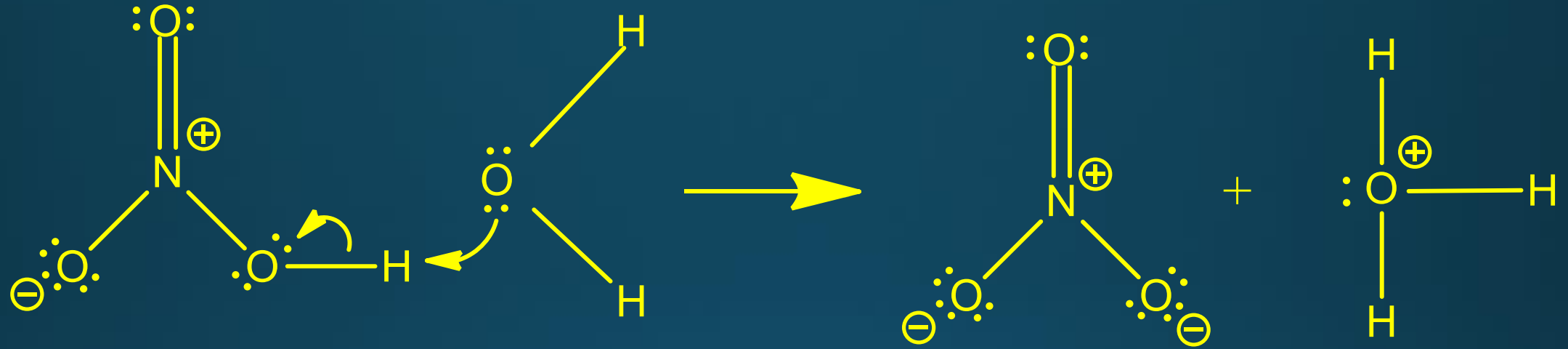
Arrhenius:	base	solvente
Bronsted:	base	ácido
Lewis:	base	ácido
Lux-Flood:	—	—



Arrhenius:	ácido	solvente
Bronsted:	ácido	base
Lewis:	ácido	base
Lux-Flood:	—	—



Arrhenius:	ácido	solvente
Bronsted:	—	—
Lewis:	ácido	base
Lux-Flood:	—	—

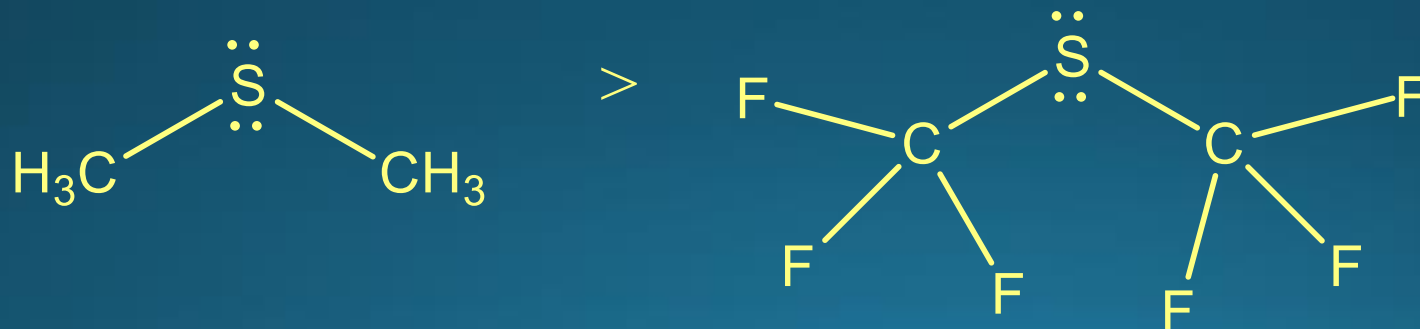
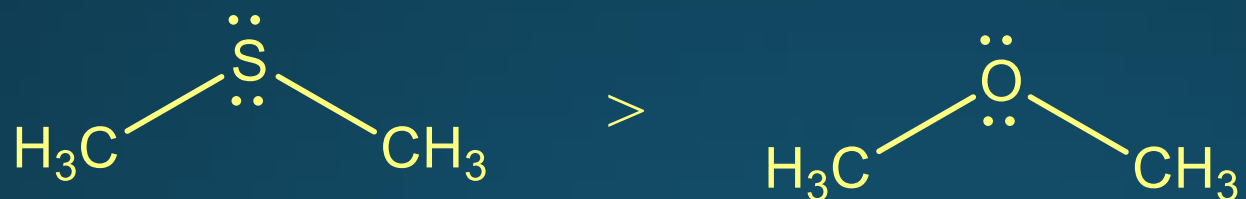


Arrhenius:	ácido	solvente
Bronsted:	ácido	base
Lewis:	ácido	base
Lux-Flood:	—	—

Força relativa de ácidos e bases

Pela Teoria de Lewis, a base mais forte é a que tem a maior facilidade de doar o par de elétrons.

FORÇA DA BASE



Força relativa de ácidos e bases

Pela Teoria de Lewis, o ácido mais forte é o que tem a maior capacidade de atrair o par de elétrons.

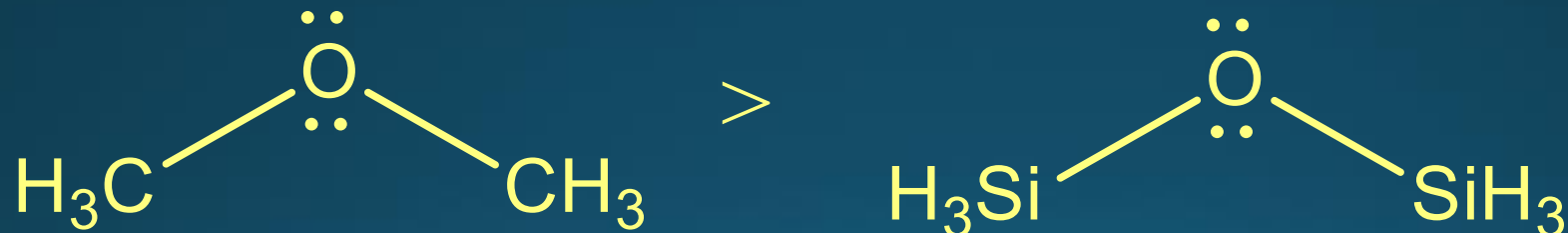
FORÇA DO ÁCIDO



Força relativa de ácidos e bases

Pela Teoria de Lewis, a base mais forte é a que tem a maior facilidade de doar o par de elétrons.

FORÇA DA BASE

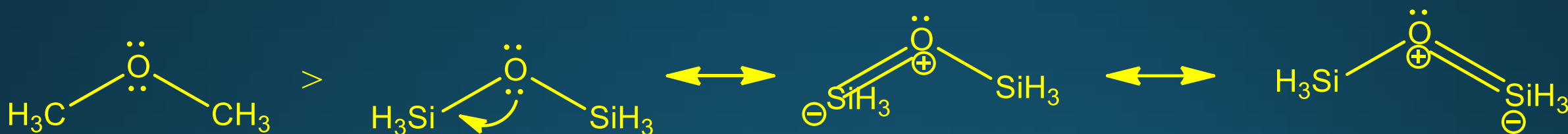


Eletronegatividade: $\text{O}(3,44) > \text{C}(2,55) > \text{Si}(1,90)$

Força relativa de ácidos e bases

O Si, por ser do 3^o período da Tabela Periódica, possui orbitais d acessíveis, podendo fazer ligações duplas.

FORÇA DA BASE



Eletronegatividade: $\text{O}(3,44) > \text{C}(2,55) > \text{Si}(1,90)$

Força relativa de ácidos e bases

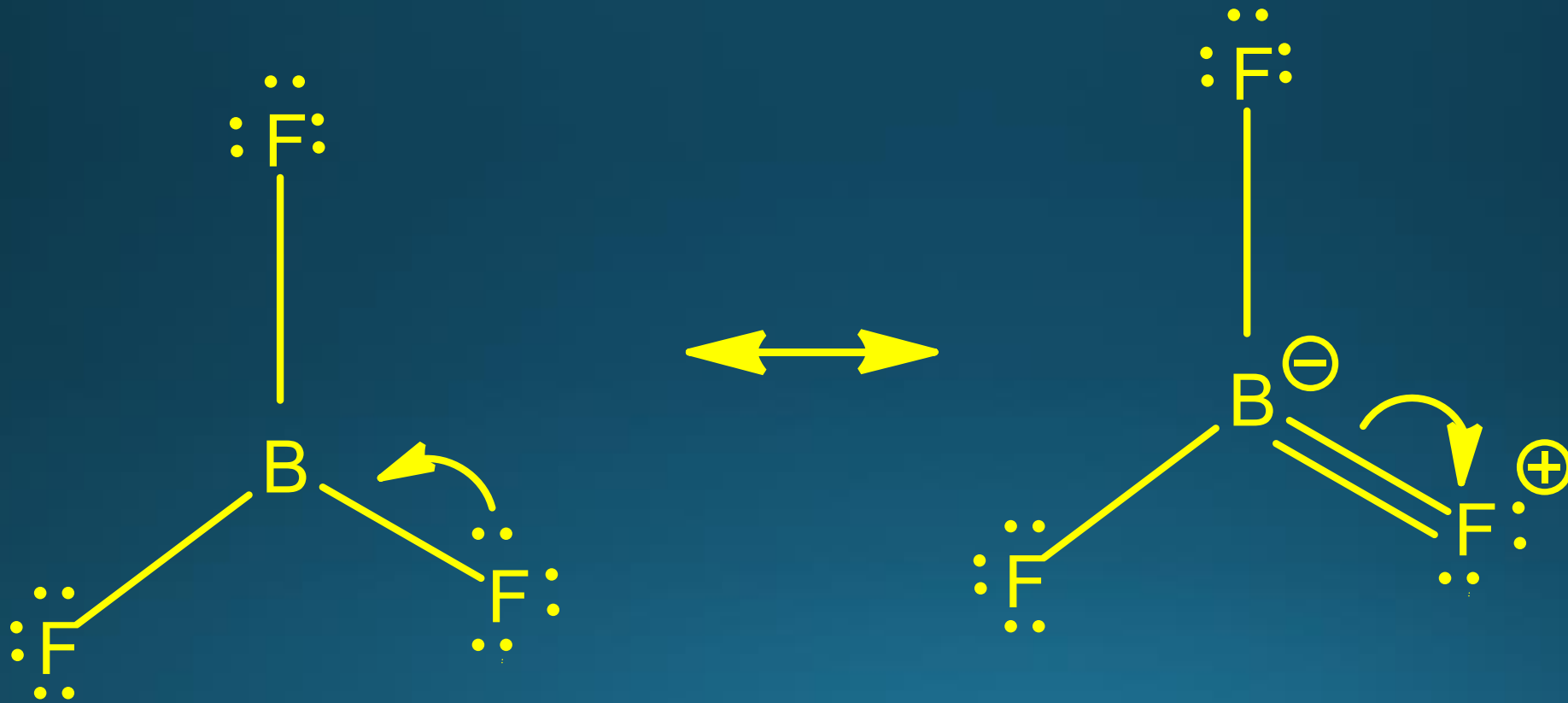
Pela Teoria de Lewis, o ácido mais forte é o que tem a maior capacidade de atrair o par de elétrons.

FORÇA DO ÁCIDO



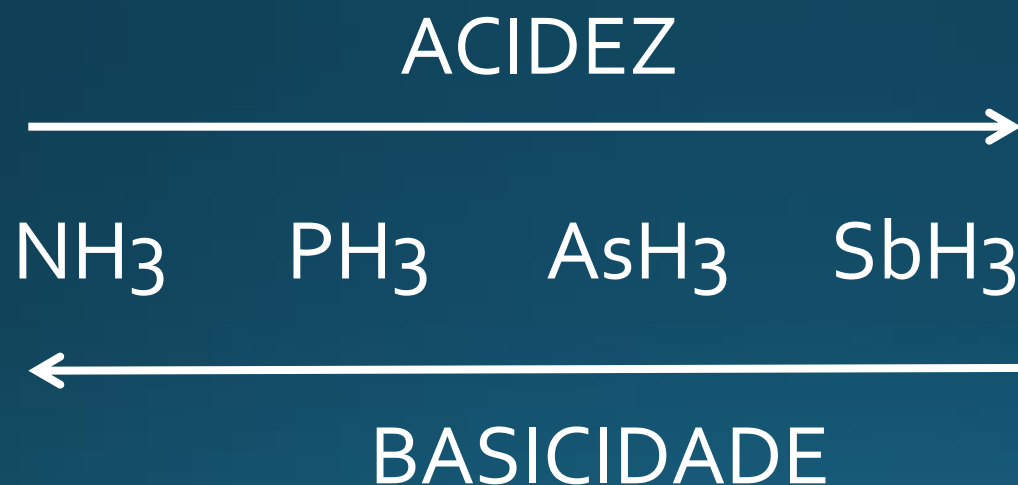
Força relativa de ácidos e bases

Átomos menores formam ligações duplas mais facilmente.



Força relativa de ácidos e bases

Pela Teoria de Lewis, a base mais forte é a que tem a maior facilidade de doar o par de elétrons.



Eletronegatividade: $N(3,04) > P(2,19) < As(2,18) > Sb(2,05)$

Força relativa de ácidos e bases

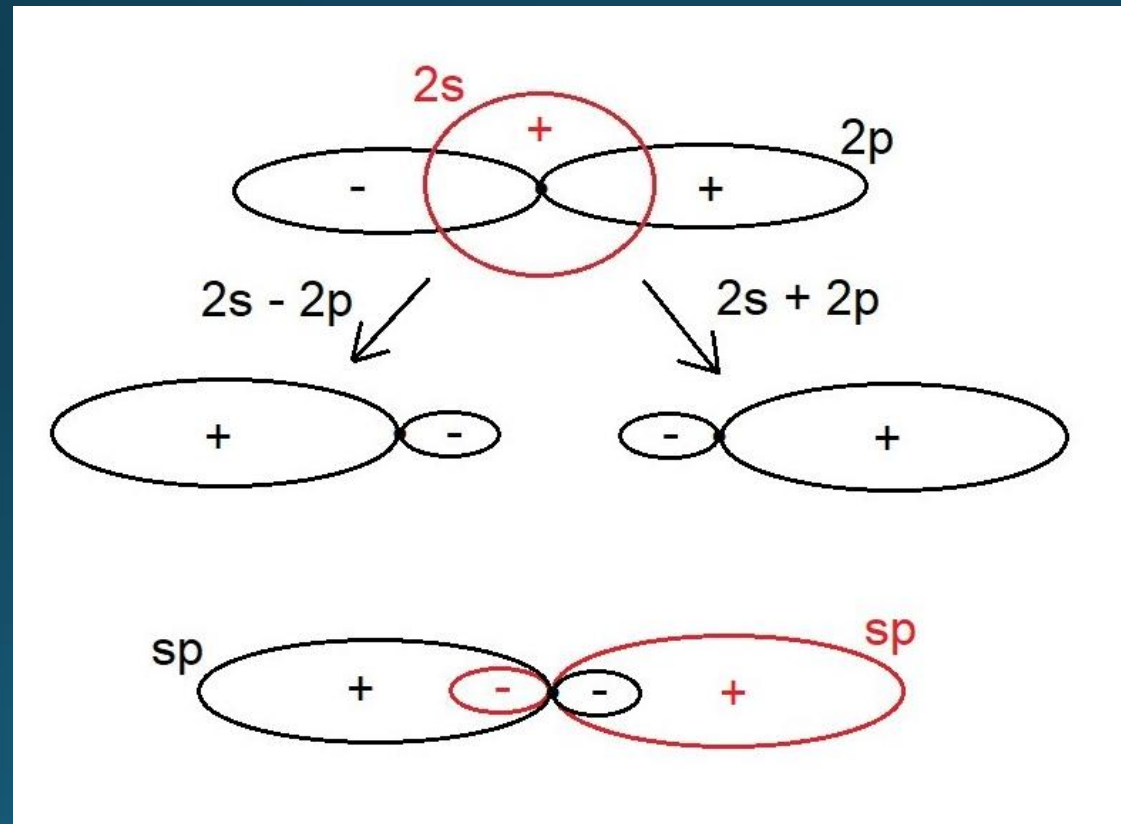
Pelos ângulos de ligação, o NH_3 utiliza orbitais híbridos sp^3 que são projetados para fora da molécula, facilitando a interação com outras moléculas e íons. Para os outros hidretos, o par isolado de elétrons encontra-se em um orbital s , que não tem caráter direcional.

Ângulo H-X-H

NH_3	PH_3	AsH_3	SbH_3
$107,8^\circ$	$93,6^\circ$	$91,8^\circ$	$91,3^\circ$

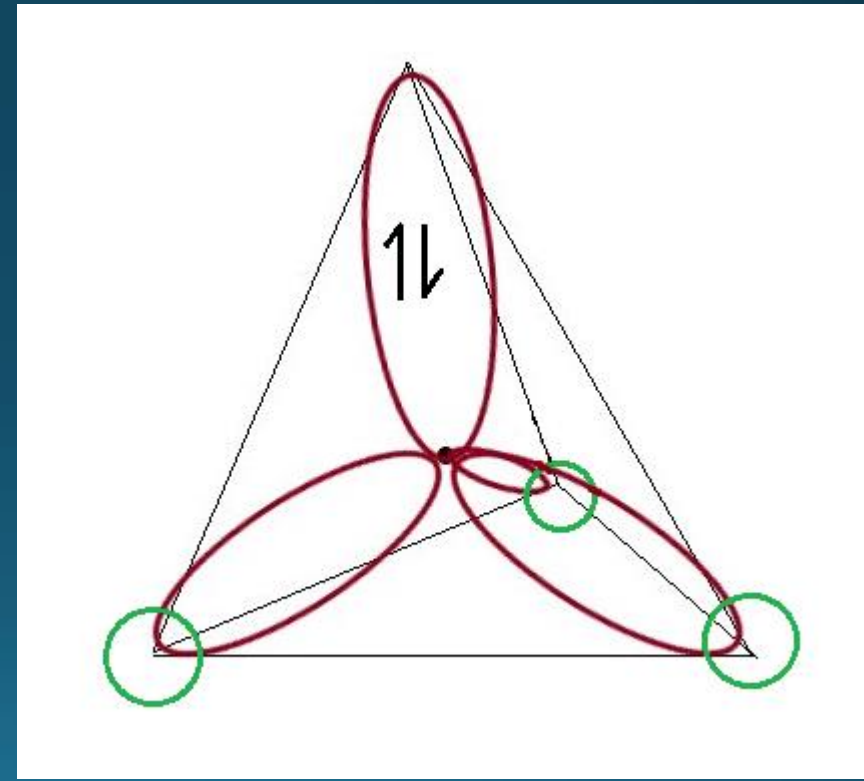
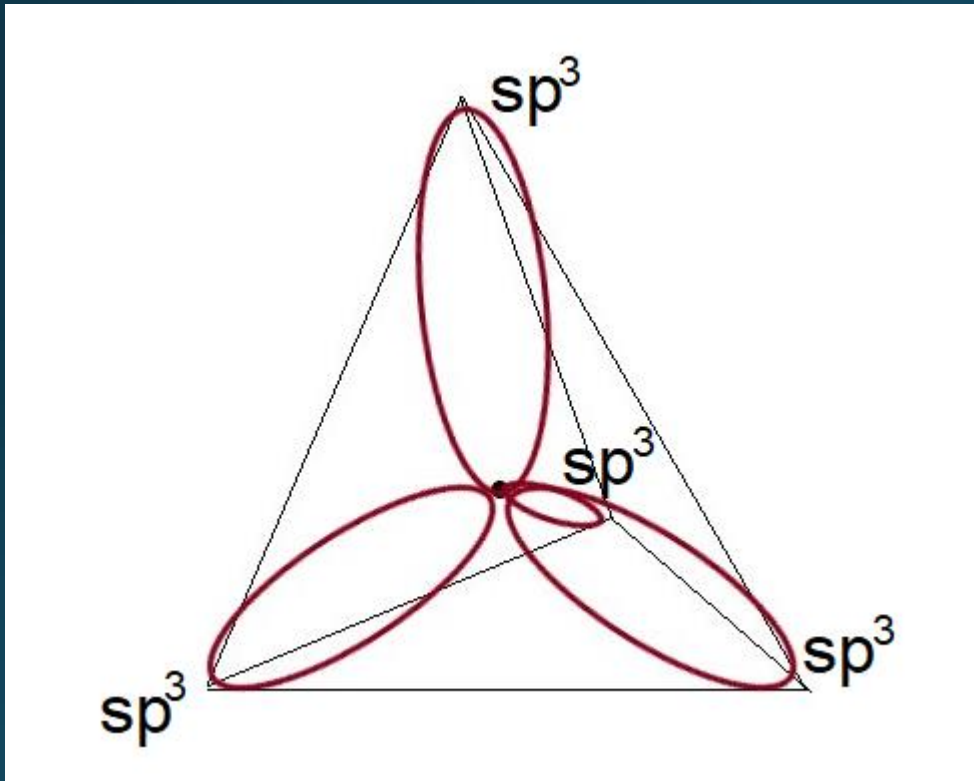
Orbitais híbridos

- Orbitais híbridos são orbitais atômicos desbalanceados, permitindo uma interação mais efetiva com os orbitais atômicos de átomos vizinhos.
- São obtidos por combinação linear de orbitais atômicos.



Orbitais híbridos

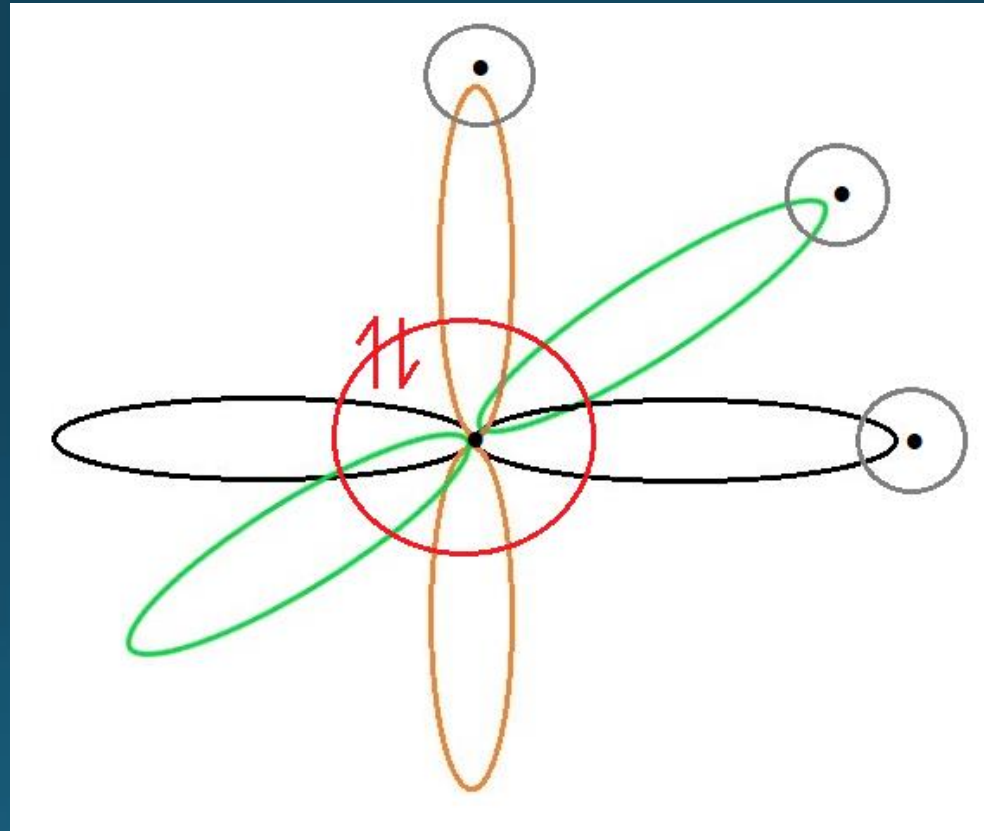
- Orbitais híbridos são orbitais atômicos desbalanceados, permitindo uma interação mais efetiva com os orbitais atômicos de átomos vizinhos.
- São obtidos por combinação linear de orbitais atômicos.



NH_3

Sem orbitais híbridos

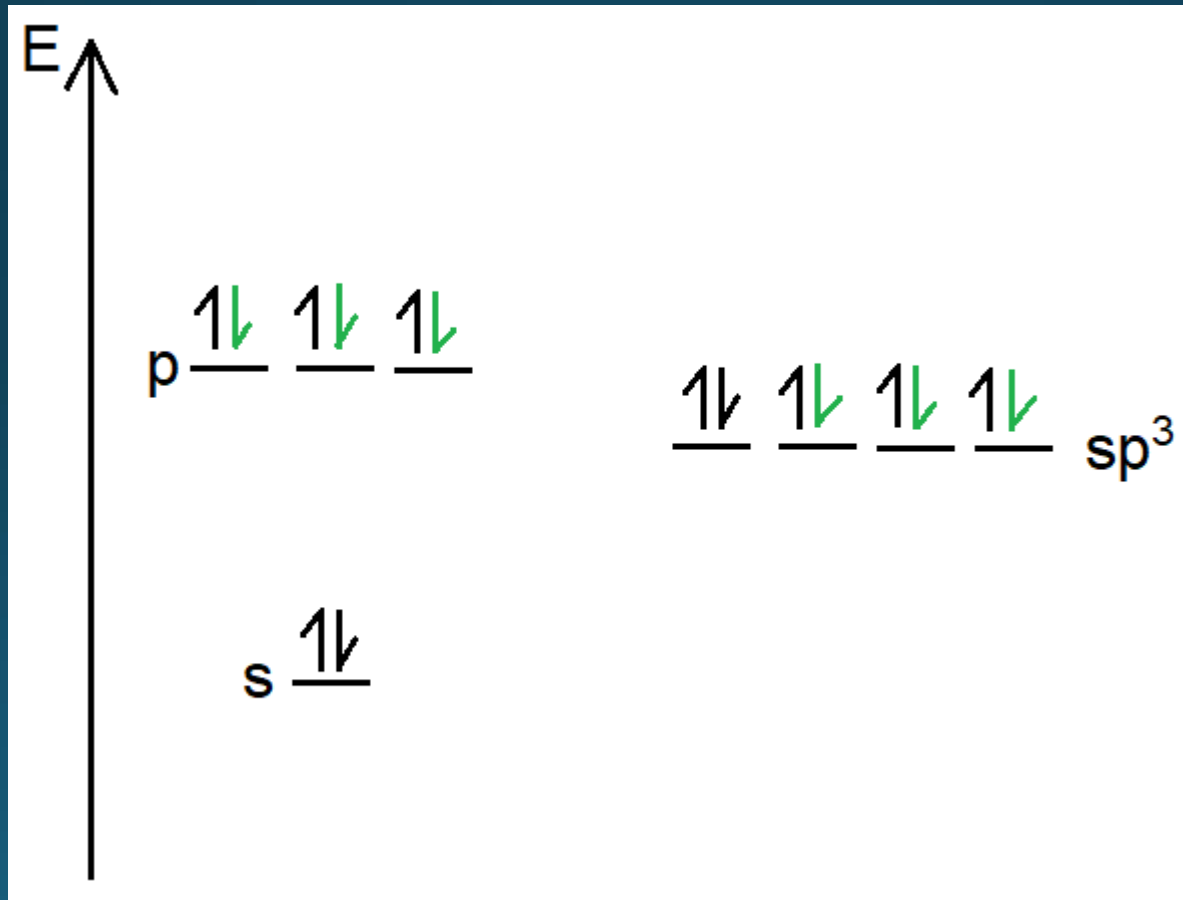
- Os orbitais p encontram-se a 90° uns dos outros.
- O par de elétrons no orbital s está menos disponível para interação com os orbitais atômicos de outros átomos, pois o orbital s não é direcionado para fora da molécula.



PH₃

Sem orbitais híbridos

- Se o par de elétrons estiver no orbital híbrido sp^3 , do ponto de vista energético, ele estará mais disponível para interação com os orbitais dos outros átomos.
- Se o par de elétrons estiver no orbital s , do ponto de vista energético, estar menos disponível para interação com os orbitais atômicos de outros átomos.



Ácidos e Bases

Ácido é qualquer espécie química que:

- reage com bases
- doa cátions que se ligam a outras substâncias ou ao solvente, em processos que não envolvem oxirredução
- recebe ânions
- recebe elétrons (pode ser apenas 1 elétron)

Base é qualquer espécie que:

- reage com ácidos
- doa ânions que se ligam a outras substâncias ou ao solvente, em processos que não envolvem oxirredução
- recebe cátions
- doa elétrons (pode ser apenas 1 elétron)

Conceito de Usanovich

- É uma teoria que agrega todas as anteriores.

As reações de oxirredução passam a ser reações ácido-base.

Ácidos e Bases

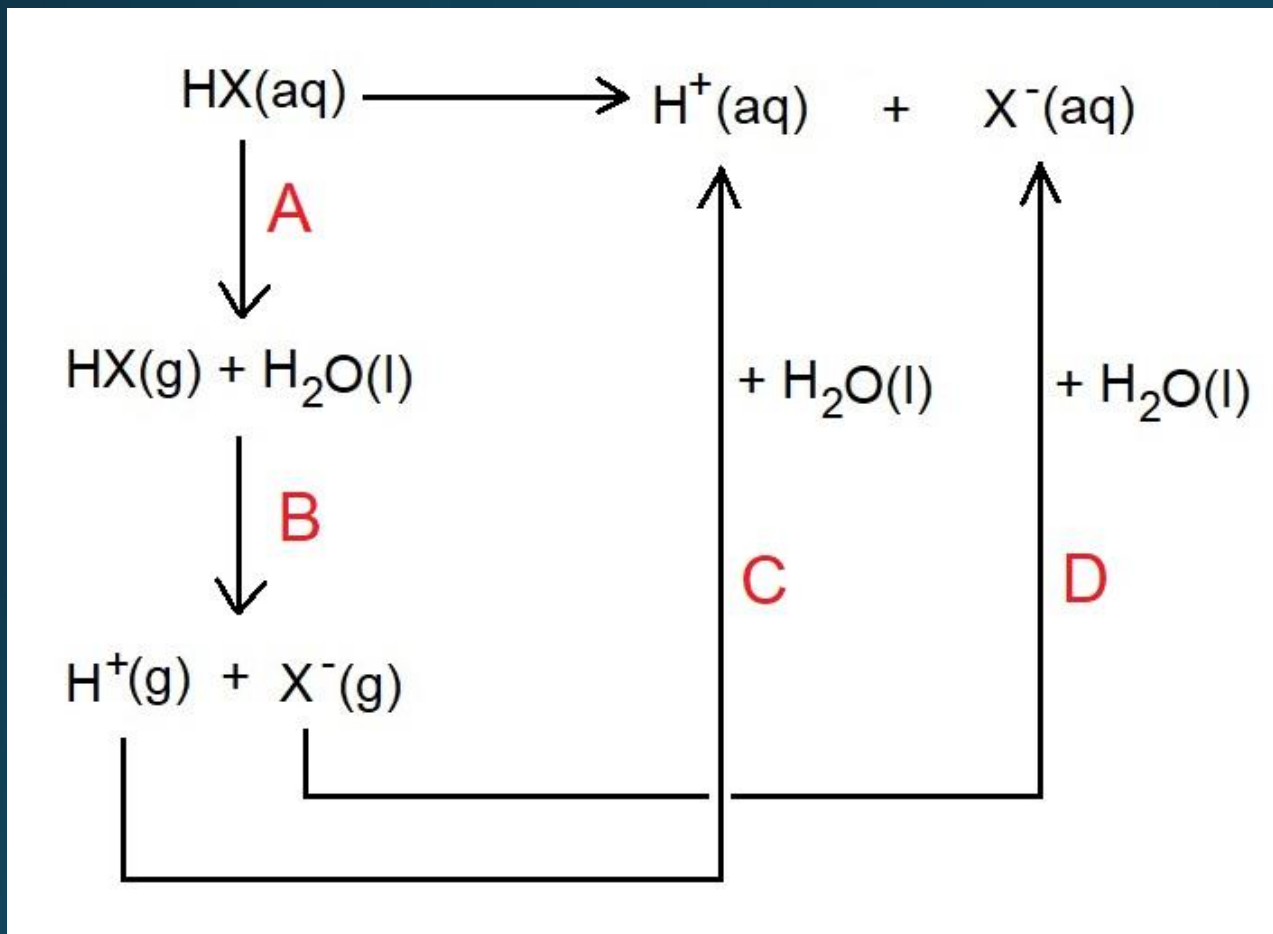
Conceito de Usanovich



Ácidos e Bases

acidez $\text{HF} < \text{HCl} < \text{HBr} < \text{HI}$

Uma abordagem termodinâmica



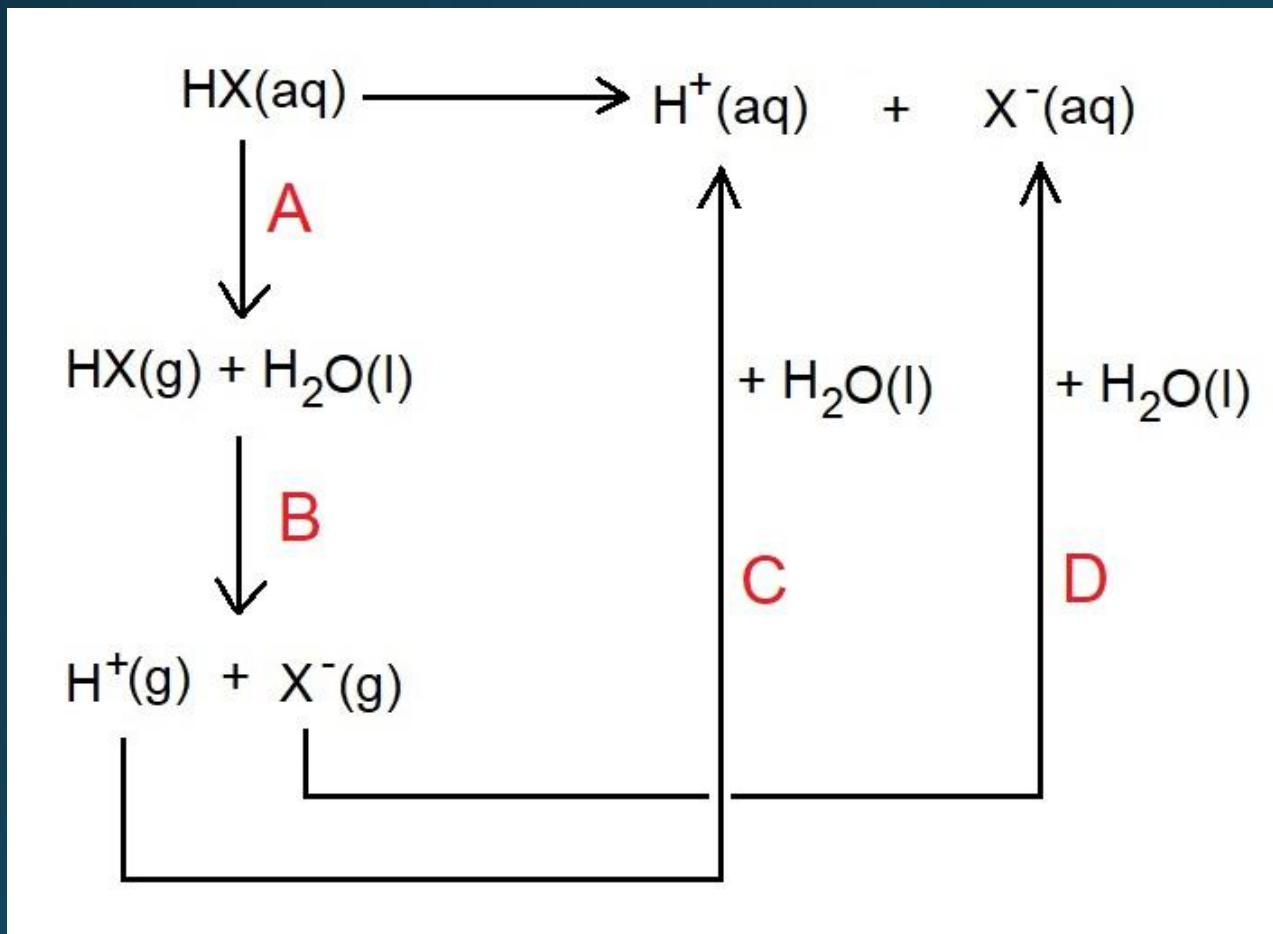
Valores de pK_a : 3,15 (HF), -6,3 (HCl), -8,7 (HBr), -9,3 (HI)

- Usando-se um ciclo de Born-Haber, o processo de dissociação pode ser dividido em várias etapas. Com base na Lei de Hess, a soma das entalpias das Etapas A, B, C e D correspondem entalpia do processo de dissociação do ácido.
- O processo que for mais exotérmico será o mais espontâneo, uma vez que a entropia deve ser aproximadamente a mesma para qualquer dos ácidos.

Ácidos e Bases

acidez $\text{HF} < \text{HCl} < \text{HBr} < \text{HI}$

Uma abordagem termodinâmica



Etapa A (endotérmica):

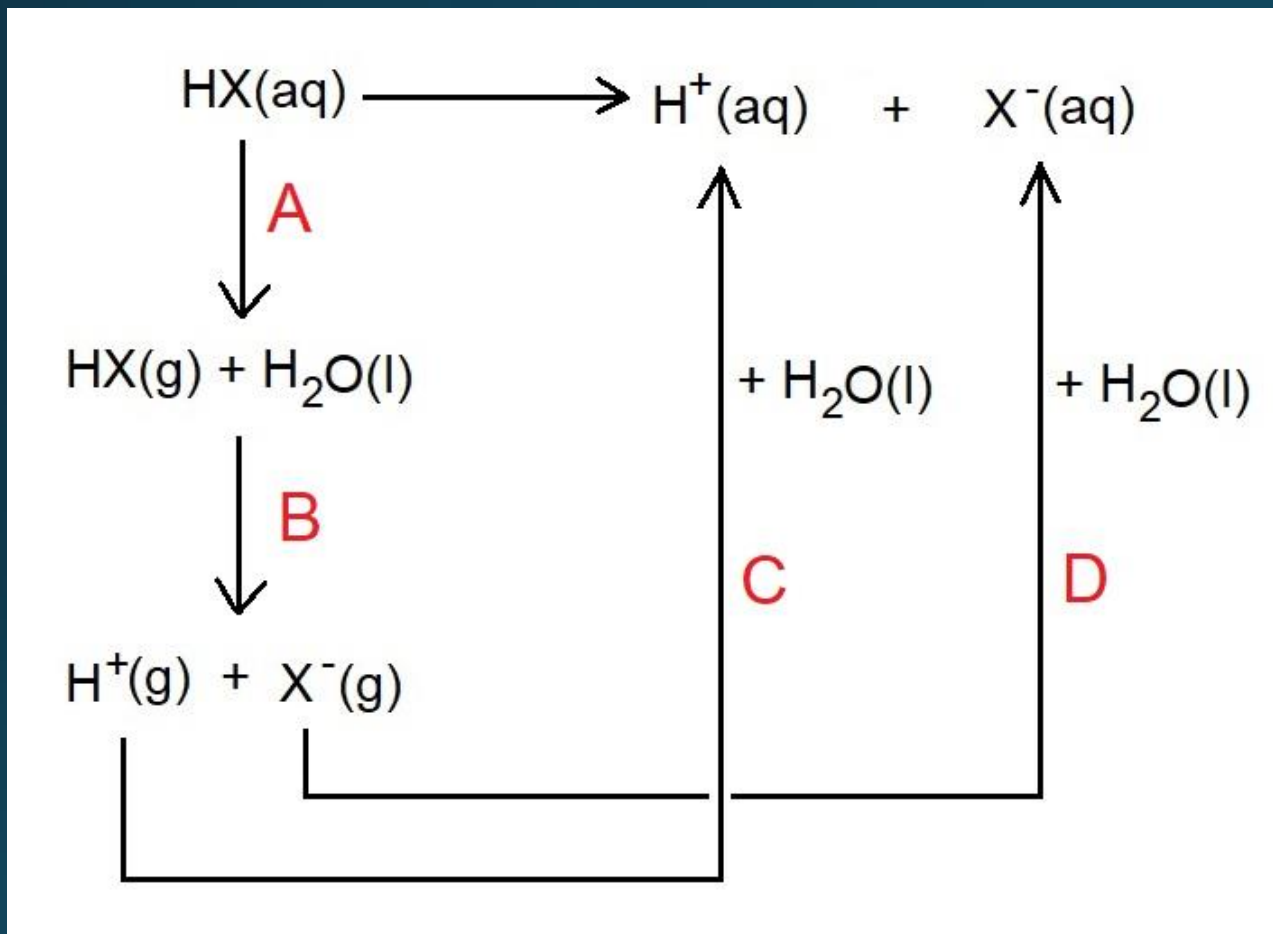
- É o processo de retirar da água (solvente) o ácido não dissociado, levando-o para a fase vapor, sem dissociação.
- Como a água é um solvente polar, quanto mais polar for o ácido, mais difícil será retirá-lo da água.
- Como o flúor é o mais eletronegativo, a diferença de eletronegatividade é maior no HF, sendo essa a molécula mais polar, que então é a mais difícil de retirar da água.
- Por esta etapa, o HI deve ser o ácido mais forte.

Valores de pK_a : 3,15 (HF), -6,3 (HCl), -8,7 (HBr), -9,3 (HI)

Ácidos e Bases

acidez $\text{HF} < \text{HCl} < \text{HBr} < \text{HI}$

Uma abordagem termodinâmica



Etapa B (endotérmica):

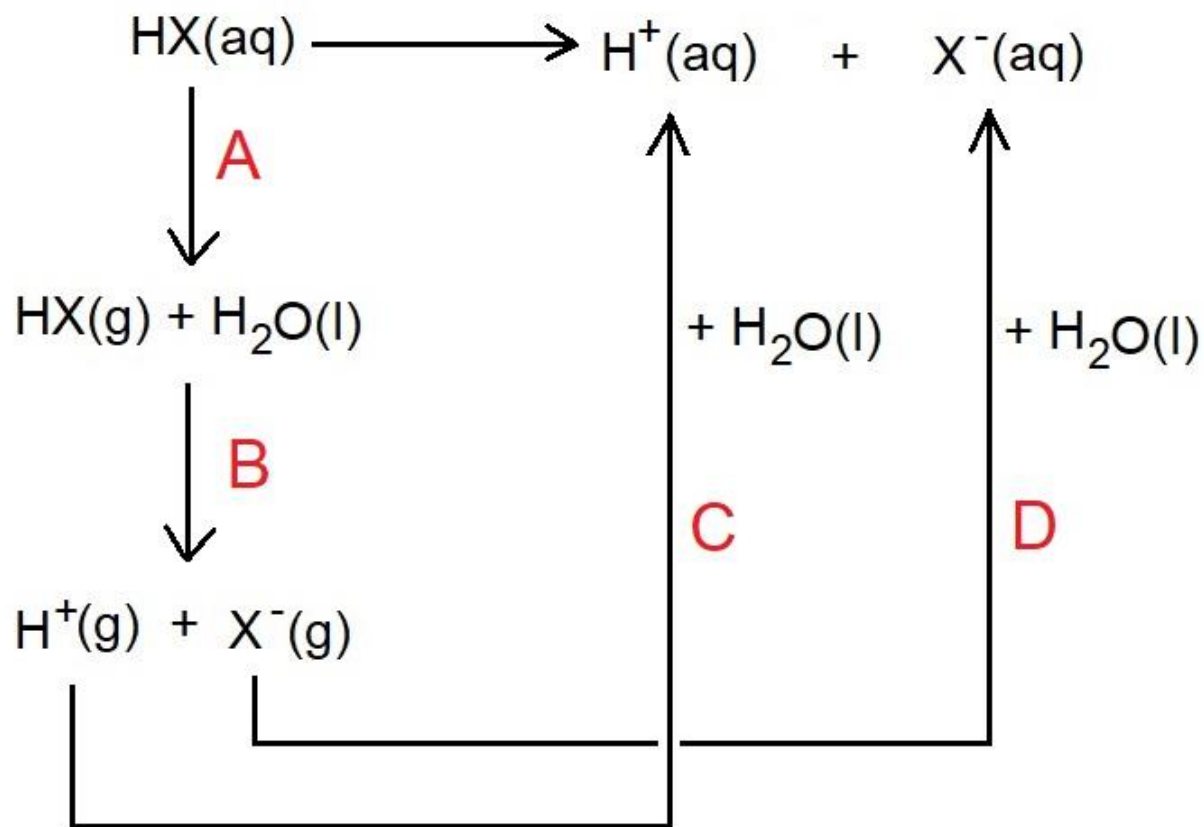
- É o processo de dissociação do ácido em fase gasosa, formando os íons H^+ e X^- .
- Princípio geral: átomos pequenos formam ligações químicas mais fortes.
- Assim, o HF necessita de mais energia para ser dissociado.
- Por esta etapa, o HI deve ser o ácido mais forte.

Valores de pK_a : 3,15 (HF), -6,3 (HCl), -8,7 (HBr), -9,3 (HI)

Ácidos e Bases

acidez $\text{HF} < \text{HCl} < \text{HBr} < \text{HI}$

Uma abordagem termodinâmica



Etapa C (exotérmica):

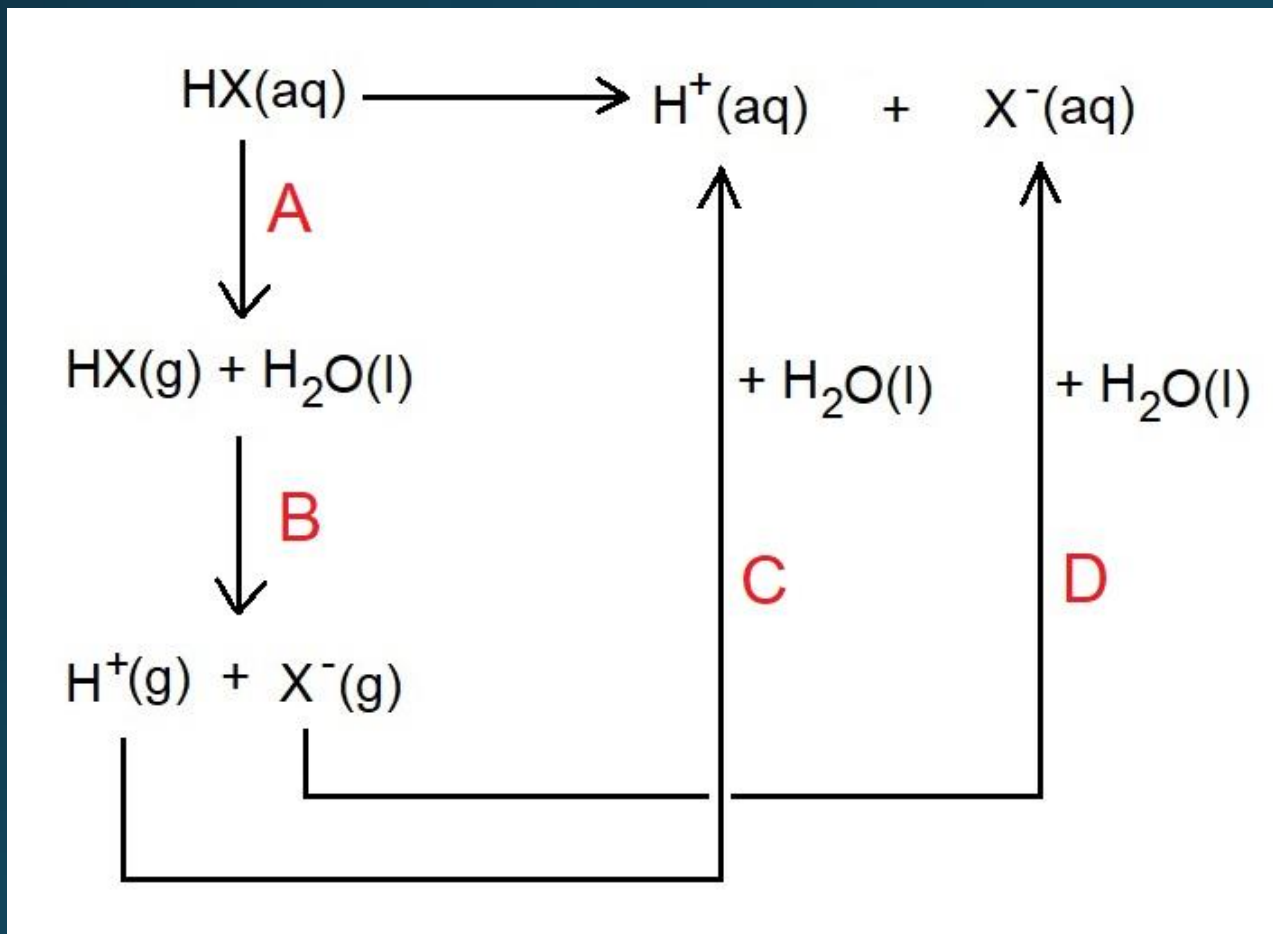
- É o processo de solvatação do íon H^+ pelas moléculas da água (solvente).
- Essa etapa é idêntica para todos os ácidos.

Valores de pK_a : 3,15 (HF), -6,3 (HCl), -8,7 (HBr), -9,3 (HI)

Ácidos e Bases

acidez $\text{HF} < \text{HCl} < \text{HBr} < \text{HI}$

Uma abordagem termodinâmica



Etapa D (exotérmica):

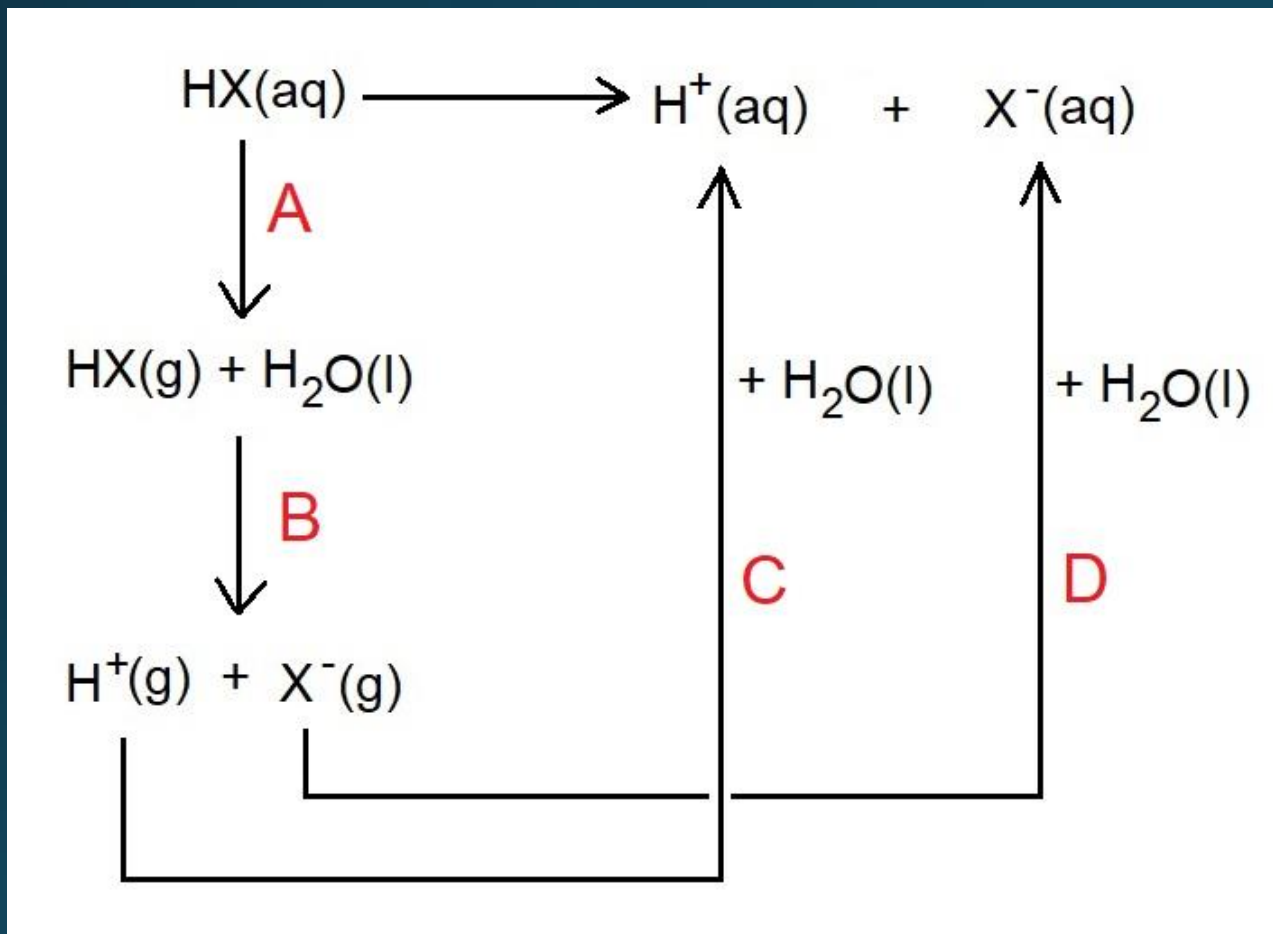
- É o processo de solvatação do íon X^- pelas moléculas da água (solvente).
- Princípio geral: íons menores interagem mais fortemente com um solvente polar (água), liberando mais energia.
- Por essa etapa o HF deve ser o ácido mais forte.

Valores de pK_a : 3,15 (HF), -6,3 (HCl), -8,7 (HBr), -9,3 (HI)

Ácidos e Bases

acidez $\text{HF} < \text{HCl} < \text{HBr} < \text{HI}$

Uma abordagem termodinâmica



	HF	HCl	HBr	HI
A	?	?	?	?
B	?	1394	1357,4	1316,7
D	-61,93	67,04	112,4	?

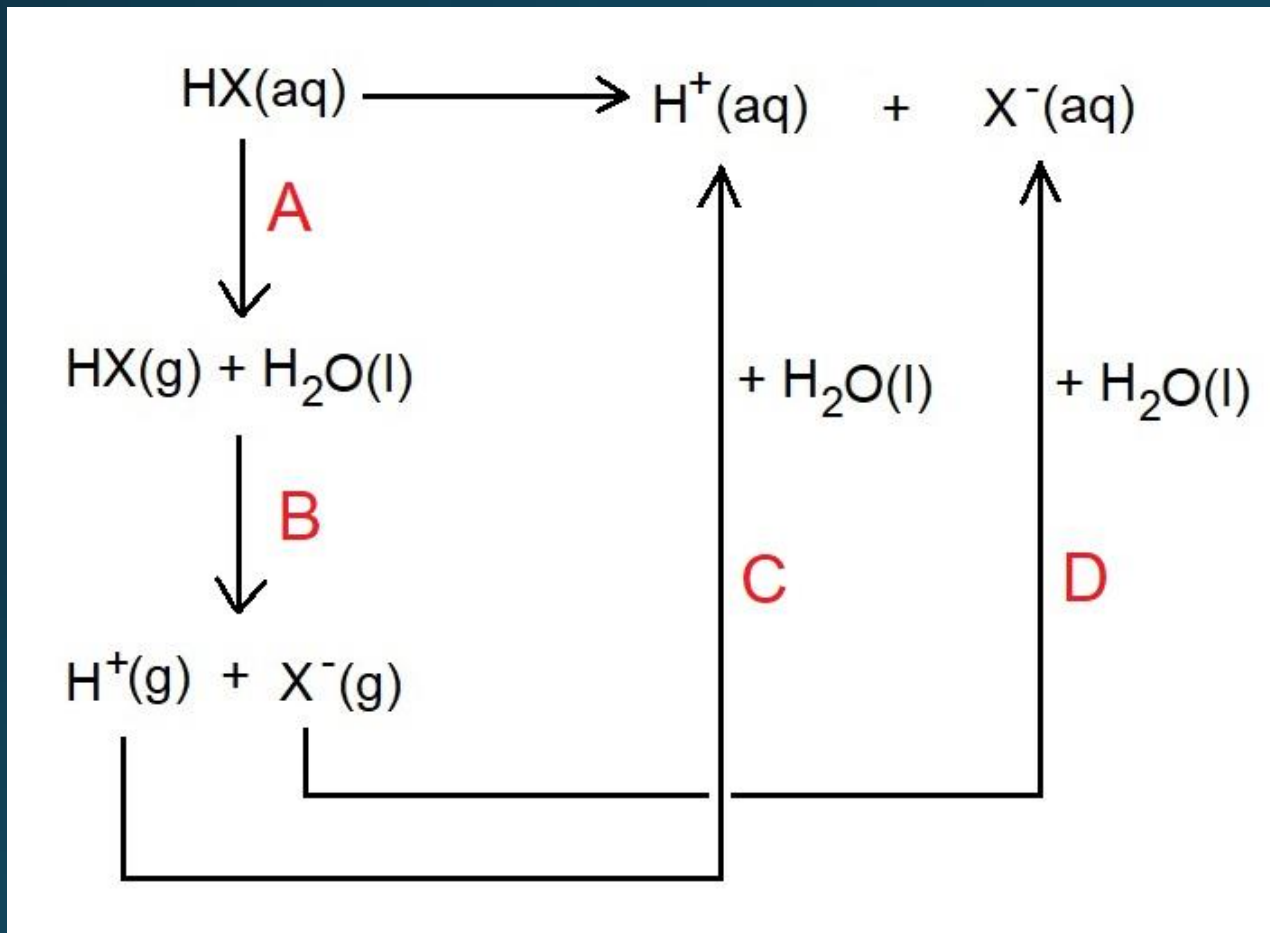
Valores em kJ/mol.

Valores de pK_a : 3,15 (HF), -6,3 (HCl), -8,7 (HBr), -9,3 (HI)

Ácidos e Bases

acidez $\text{HF} < \text{HCl} < \text{HBr} < \text{HI}$

Uma abordagem termodinâmica



- Pela falta de valores, torna-se difícil explicar exatamente a sequência de acidez.
- Mas pode-se perceber que os princípios envolvidos são mais complexos do que simplesmente atribuir a ordem de acidez à diferença de eletronegatividade dos elementos ou à força da ligação.
- As energias de solvatação do ácido não dissociado e dos íons formados são importantes para explicar a ordem de acidez.
- As explicações dadas anteriormente, que ignoram esses fatores são, claramente, simplificadas.

Valores de pK_a : 3,15 (HF), -6,3 (HCl), -8,7 (HBr), -9,3 (HI)

Ácidos e Bases

Conceito de Pearson

- É uma teoria que considera a polarizabilidade das nuvens eletrônicas dos ácidos e base
- Os ácidos e bases são classificados em duros e macios (ou moles).
- As interações mais efetivas são entre ácidos e bases de mesma dureza, ou seja, duro-duro ou mole-mole.
- Trata-se de uma teoria secundária, utilizada para explicar efeitos e tendências que não são explicadas pelas outras teorias.

Princípio geral:

- Átomos menores são mais duros
- Cátions com elevada carga positiva são mais duros

Série de Irving-Williams

- Considera as constantes de equilíbrio para a formação de complexos de metais +2, em ordem decrescente de raio atômico.

Notar a sequência de dureza:
 $O > N > S$



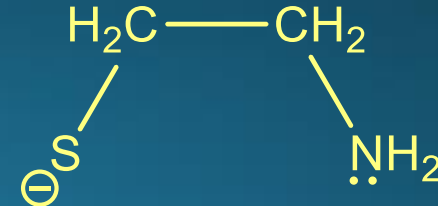
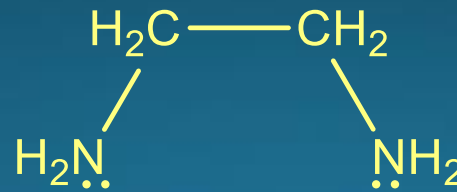
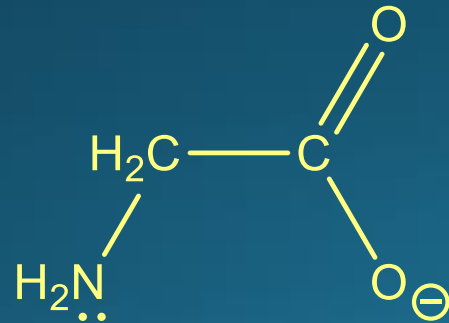
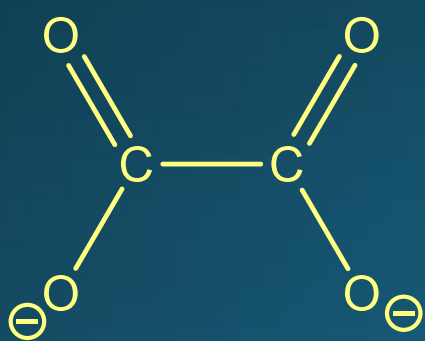
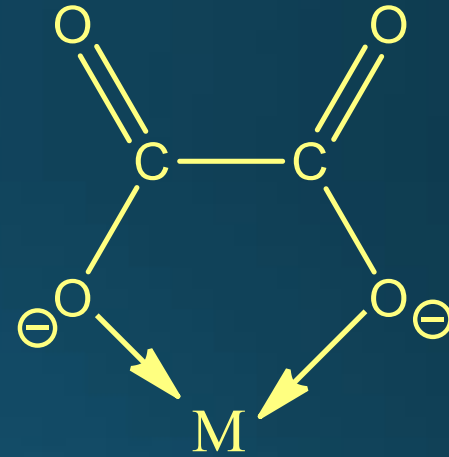
$$K = [ML] / ([M][L])$$

Raios atômicos (pm)

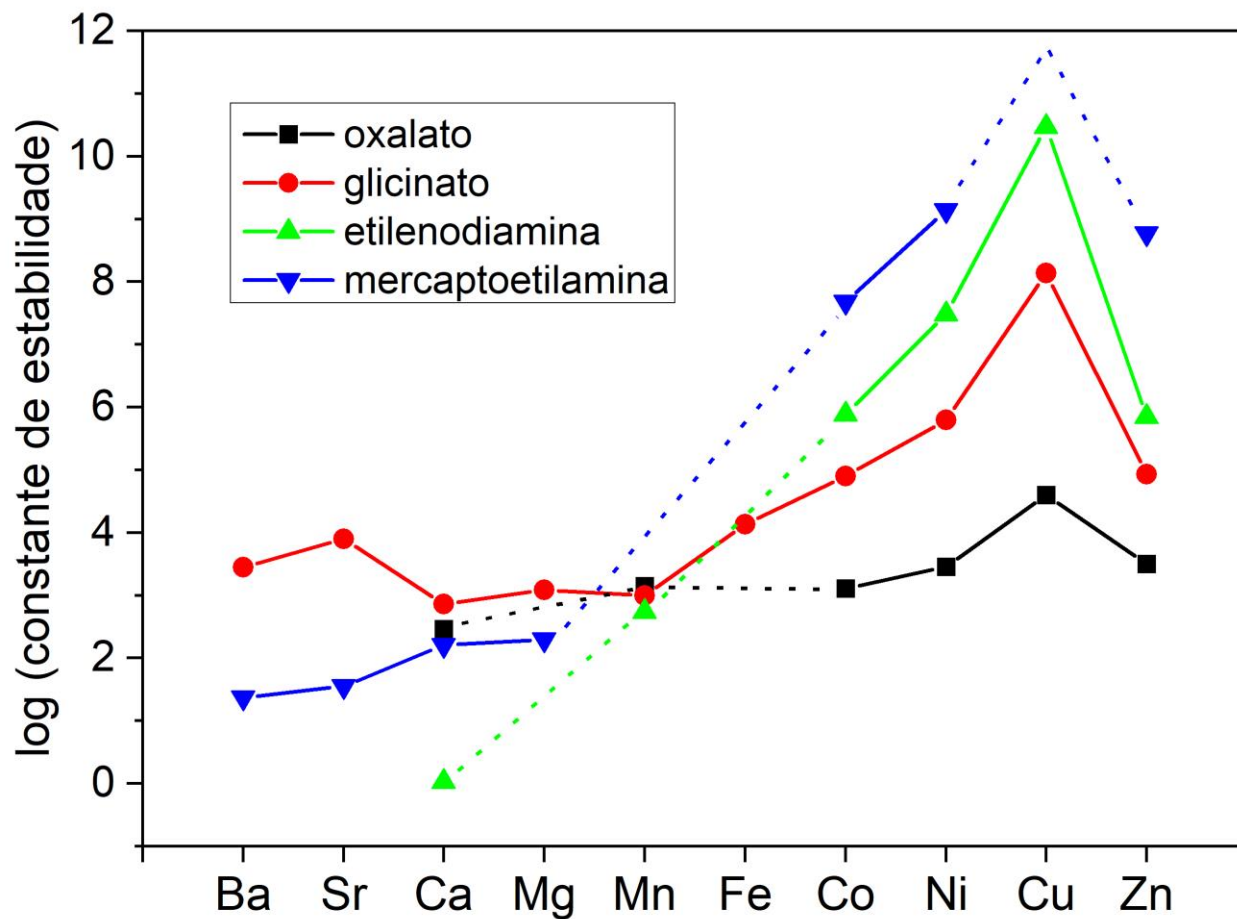


Dureza das bases de Lewis (ligantes):

oxalato > glicinato > etilenodiamina > mercaptoetilamina



Série de Irving-Williams



Notar a sequência de dureza das bases: O > N > S

Espécies mais duras:
 $Ba^{2+} > Sr^{2+} > Ca^{2+} > Mg^{2+}$

Espécies mais moles por terem mais elétrons d que são mais polarizáveis: $Mn^{2+} > Fe^{2+} > Co^{2+} > Ni^{2+} > Cu^{2+} < Zn^{2+}$

Zn^{2+} foge da sequência por ter raio maior

Ácidos e Bases

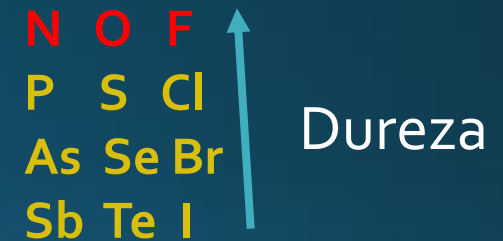
Conceito de Pearson

Ácidos duros (Tipo a):

- H^+
- metais alcalinos
- metais alcalinoterrosos
- metais de transição mais leves em estado de oxidação mais alto: Ti^{4+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Co^{3+}

Formam complexos com bases na seguinte ordem de estabilidade:

- $Sb < As < P \ll N$
- $Te < Se < S \ll O$
- $I < Br < Cl < F$



Duros
Moles

Ácidos e Bases

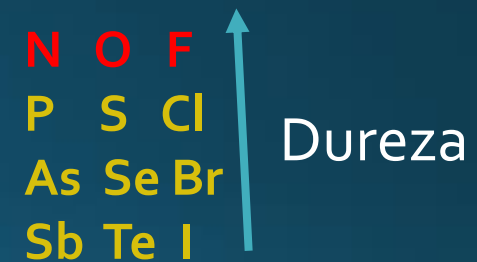
Conceito de Pearson

Ácidos moles (Tipo b):

- metais de transição mais leves do 1º período, com baixo estado de oxidação: Cu^+
- metais de transição mais pesados: Ag^+ , Hg^+ , Hg^{2+} , Pd^{2+} , Pt^{2+}

Formam complexos com bases na seguinte ordem de estabilidade:

- $\text{N} \ll (\text{P}, \text{As}, \text{Sb})$
- $\text{O} \ll (\text{S} < \text{Se} < \text{Te})$
- $\text{F} < \text{Cl} < \text{Br} < \text{I}$



Duros
Moles

Ácidos e Bases

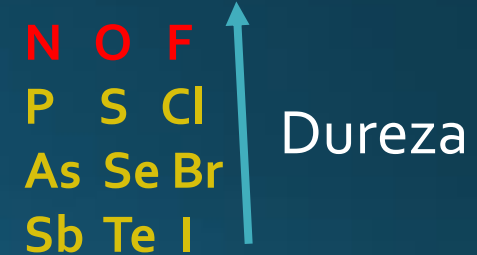
Conceito de Pearson

Ácidos intermediários:

- Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+}
- Rh^{3+} , Ir^{3+} , Ru^{3+} , Os^{2+}
- SO_2

Bases intermediárias:

- $\phi\text{-NH}_2$, N_3^- , N_2
- NO_2^- , SO_3^{2-}
- Br^-



Duros
Moles

Produto de solubilidade

$$K_{ps} = [\text{c\u00e1tion(aq)}]^n[\text{\u00e2nion(aq)}]^m$$

$$K_{ps}(\text{AgCl}) = 1,56 \times 10^{-10} (25 \text{ }^\circ\text{C})$$

$$K_{ps}(\text{AgBr}) = 7,7 \times 10^{-13} (25 \text{ }^\circ\text{C})$$

$$K_{ps}(\text{AgI}) = 1,5 \times 10^{-16} (25 \text{ }^\circ\text{C})$$

$$K_{ps}(\text{AgOH}) = 1,52 \times 10^{-8} (20 \text{ }^\circ\text{C})$$

$$K_{ps}(\text{Ag}_2\text{S}) = 1,6 \times 10^{-49} (18 \text{ }^\circ\text{C})$$

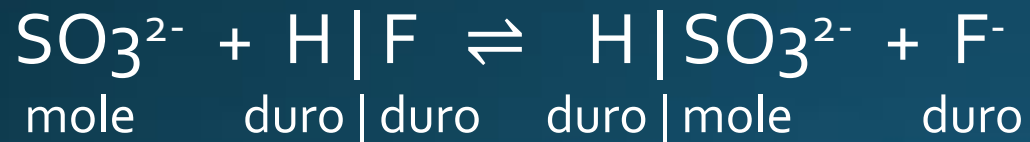
N	O	F	↑ Dureza
P	S	Cl	
As	Se	Br	
Sb	Te	I	

Duros
Moles

Força ácida ou básica x Dureza e moleza

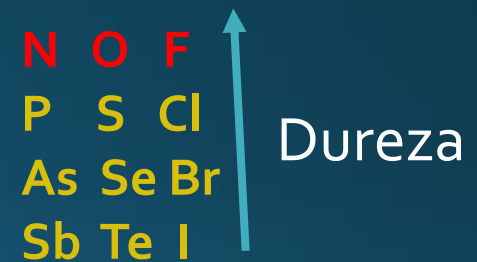
Força da base: $F^- < SO_3^{2-} < OH^-$

Dureza: $SO_3^{2-} < (OH^-, F^-)$



Explica-se pela força da base $SO_3^{2-} > F^-$

Reação de deslocamento nucleofílico.

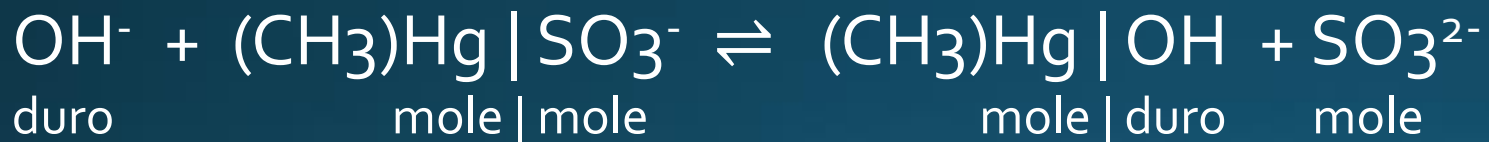


Duros
Moles

Força ácida ou básica x Dureza e moleza

Força da base: $F^- < SO_3^{2-} < OH^-$

Dureza: $SO_3^{2-} < (OH^-, F^-)$



Explica-se pela força da base $OH^- > SO_3^{2-}$

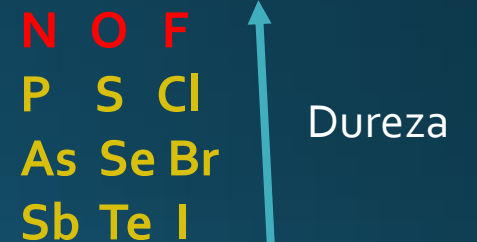
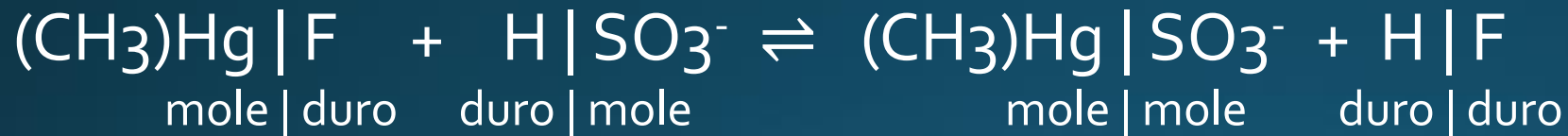
Reação de deslocamento nucleofílico.

Duros
Moles

Força ácida ou básica x Dureza e moleza

Força da base: $F^- < SO_3^{2-} < OH^-$

Dureza: $SO_3^{2-} < (OH^-, F^-)$



Explica-se pela Teoria de Pearson.

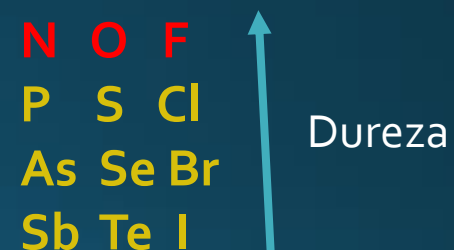
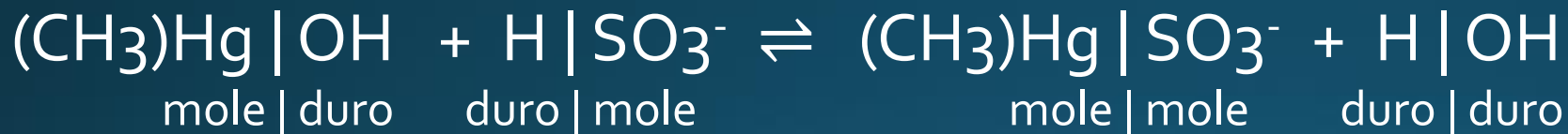
Reação de dupla troca.

Duros
Moles

Força ácida ou básica x Dureza e moleza

Força da base: $F^- < SO_3^{2-} < OH^-$

Dureza: $SO_3^{2-} < (OH^-, F^-)$



Explica-se pela Teoria de Pearson.

Reação de dupla troca.

Duros
Moles

Superácidos

- São ácidos 10^6 a 10^{10} vezes mais ácidos do que as soluções concentradas de H_2SO_4 e HNO_3
- São sistemas necessariamente não aquosos.
- Para se medir a acidez é necessário usar outras escalas.

Acidez de Hammett

$$H_0 = pK_{\text{BH}^+} - \log \frac{[\text{BH}^+]}{[\text{B}]}$$

Seja B um indicador (base fraca) $\text{B} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{BH}^+$

Considerando a reação de dissociação: $\text{BH}^+ \rightleftharpoons \text{B} + \text{H}^+$

$$K = \frac{[\text{B}][\text{H}^+]}{[\text{BH}^+]}$$

$$pK_{\text{BH}^+} = -\log K$$

Sabendo-se o valor de $pK(\text{BH}^+)$ e medindo-se espectrofotometricamente $[\text{B}]$ e $[\text{BH}^+]$ determina-se H_0 .

Quanto mais ácido o meio, maior $[\text{BH}^+]$ e mais negativo o valor de H_0 .

H_0 é uma extensão da escala de pH para valores negativos.

Para soluções aquosas diluídas, $H_0 = \text{pH}$

Superácidos

Exemplos

	Ho	
H ₂ SO ₄ 100%	-11,93	HSO ₃ F
H ₂ SO ₄ 90%	- 8,92	ácido fluorossulfônico
H ₂ S ₂ O ₇ = H ₂ SO ₄ + SO ₃	-14,14	-89 °C < líquido < +164 °C
HF 100%	-11,0	Não ataca o vidro.
HSO ₃ F = HF + SO ₃	-15,07	CF ₃ SO ₃ H ou S(CF ₃)(OH)O ₂
HSO ₃ F + 10% SbF ₅	-18,94	ácido triflico
HSO ₃ F + 25% SbF ₅	-21,0	triflato = CF ₃ SO ₃ ⁻ , OTf ⁻
CF ₃ SO ₃ H	-14,7	

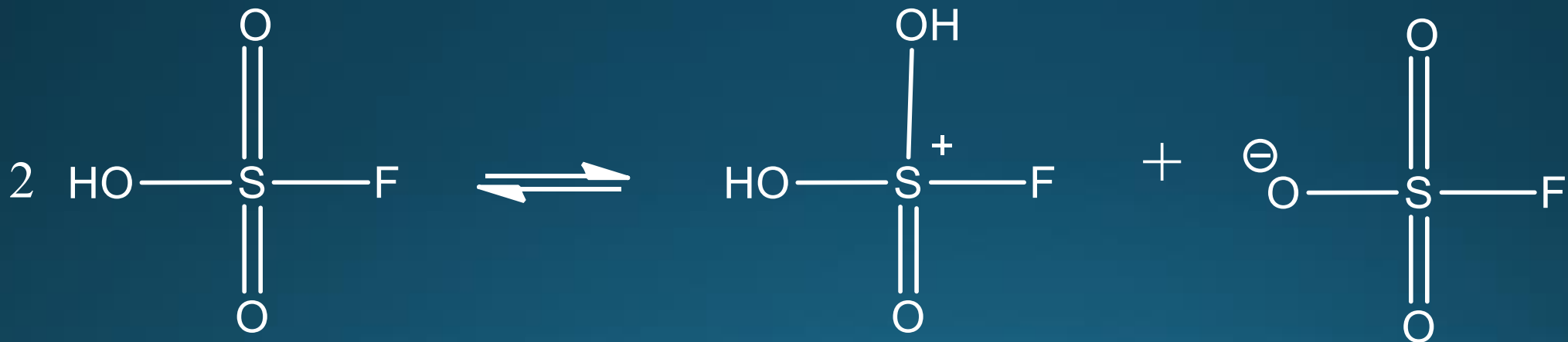
Superácidos

Autoionização do ácido fluorossulfônico

-89 °C < líquido < +164 °C

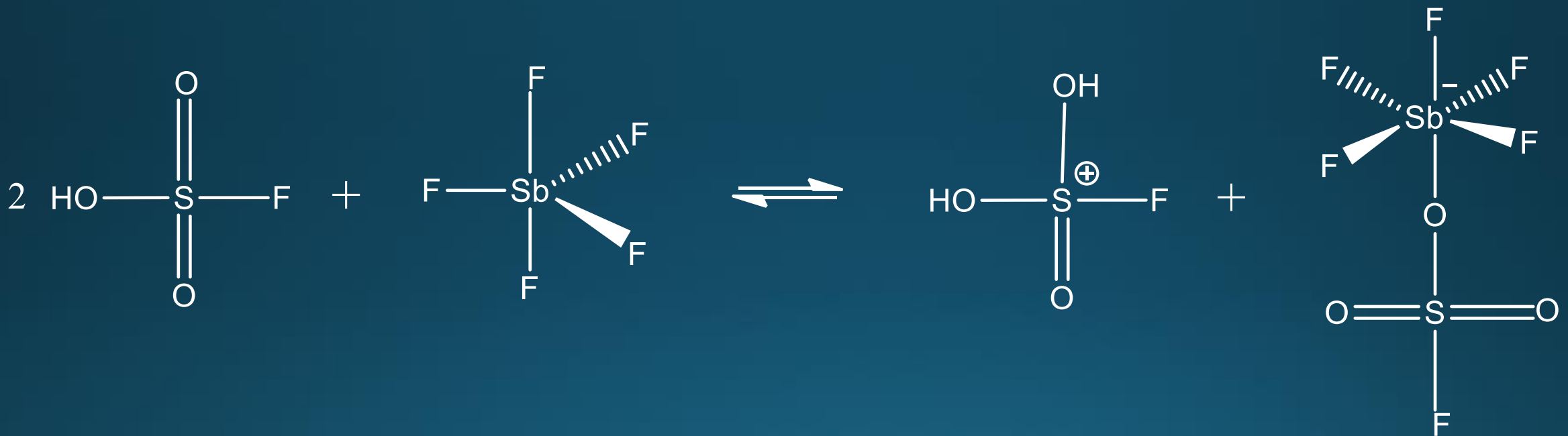


$K = 4,0 \times 10^{-8}$ (25 °C)



Superácidos

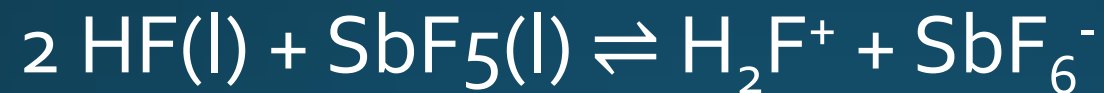
Ácido mágico $\text{HSO}_3\text{F} : \text{SbF}_5$ (1:1)



- O $\text{H}_2\text{SO}_3\text{F}^+$ é capaz de protonar espécies “não protonáveis”, produzindo cátions especiais em alta concentração.
- A obtenção e algumas reações do ácido mágico podem ser vistas em um vídeo disponível no link: <https://www.youtube.com/watch?v=pWB7oGbd8Yo>

Superácidos

A adição de SbF_5 ao HF anidro em excesso forma o chamado ácido fluoroantimônico, que na verdade contém o cátion superácido H_2F^+



O H_2F^+ é capaz de protonar espécies “não protonáveis”, produzindo cátions especiais em alta concentração.

A manipulação e diversas reações do ácido fluoroantimônico podem ser vistas no vídeo disponível no link: <https://www.youtube.com/watch?v=UWBNcMyfiGQ&t=1205s> (acessado em 01/03/2022)

Superácidos

A reação do HCl com SO₃ produz o ácido clorossulfônico, menos ácido que o ácido fluorossulfônico, mas ainda considerado um superácido.



HSO₃Cl

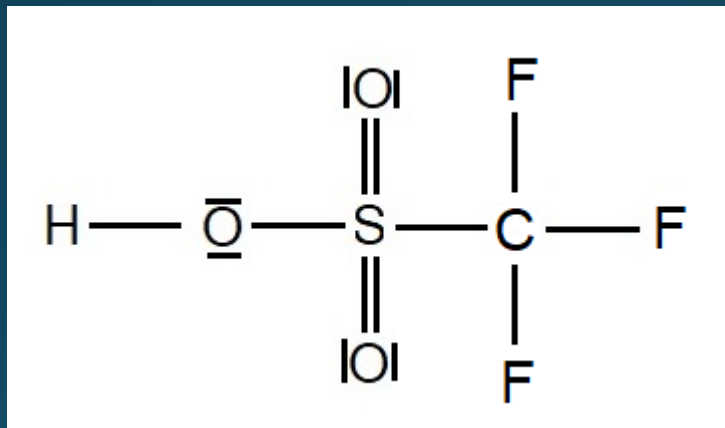
ácido clorossulfônico

-80 °C < líquido < +151 °C

A manipulação e algumas reações do ácido clorossulfônico podem ser vistas no vídeo disponível no link: <https://www.youtube.com/watch?v=sDuPYsHldNs&t=250s> (a partir de 3:42 min; acessado em 01/03/2022)

Superácidos

O ácido trifluorometanossulfônico, $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$, também conhecido como ácido trifílico, é também um superácido disponível comercialmente.



$\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$

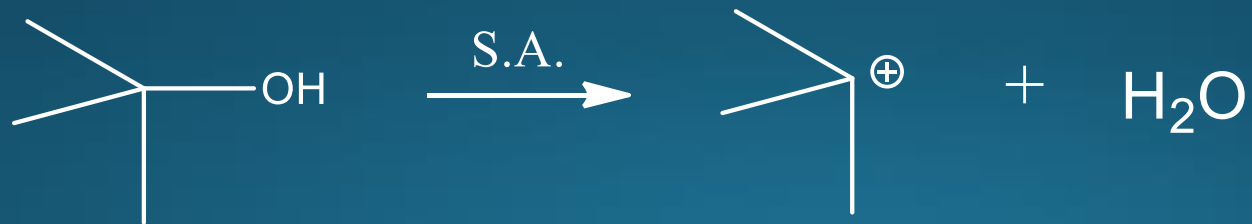
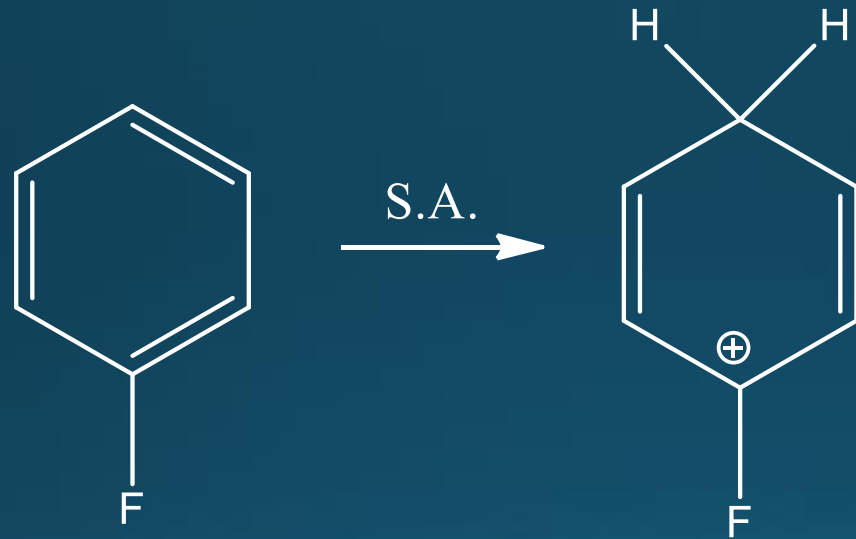
ácido trifílico

$-40\text{ }^\circ\text{C} < \text{líquido} < +162\text{ }^\circ\text{C}$

Este superácido tem a vantagem de ser bastante estável, não sofrendo oxidação ou redução facilmente. A sua base conjugada, CF_3SO_3^- , é chamada triflato, OTf^- .

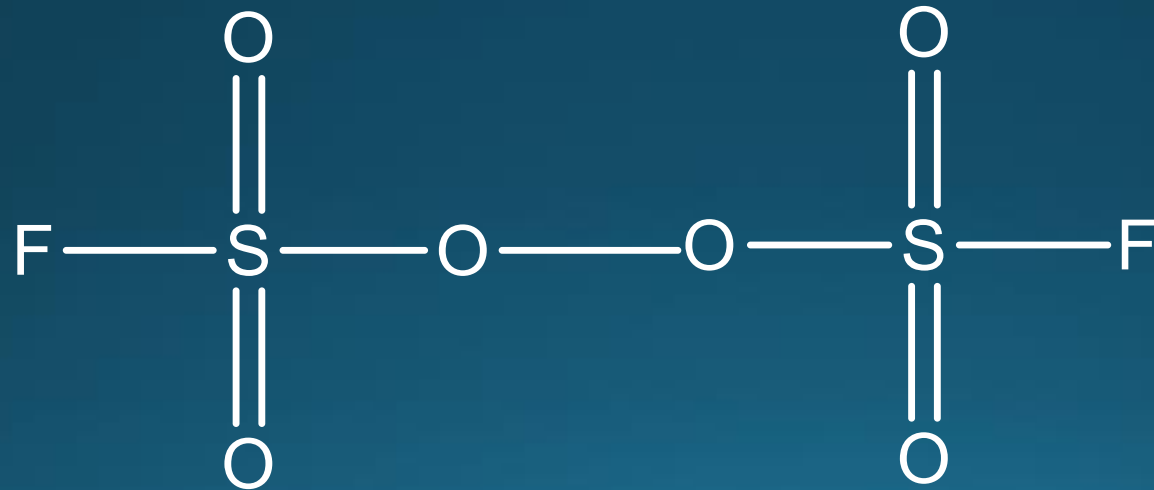
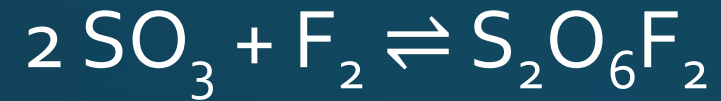
Superácidos

Protonação de hidrocarbonetos



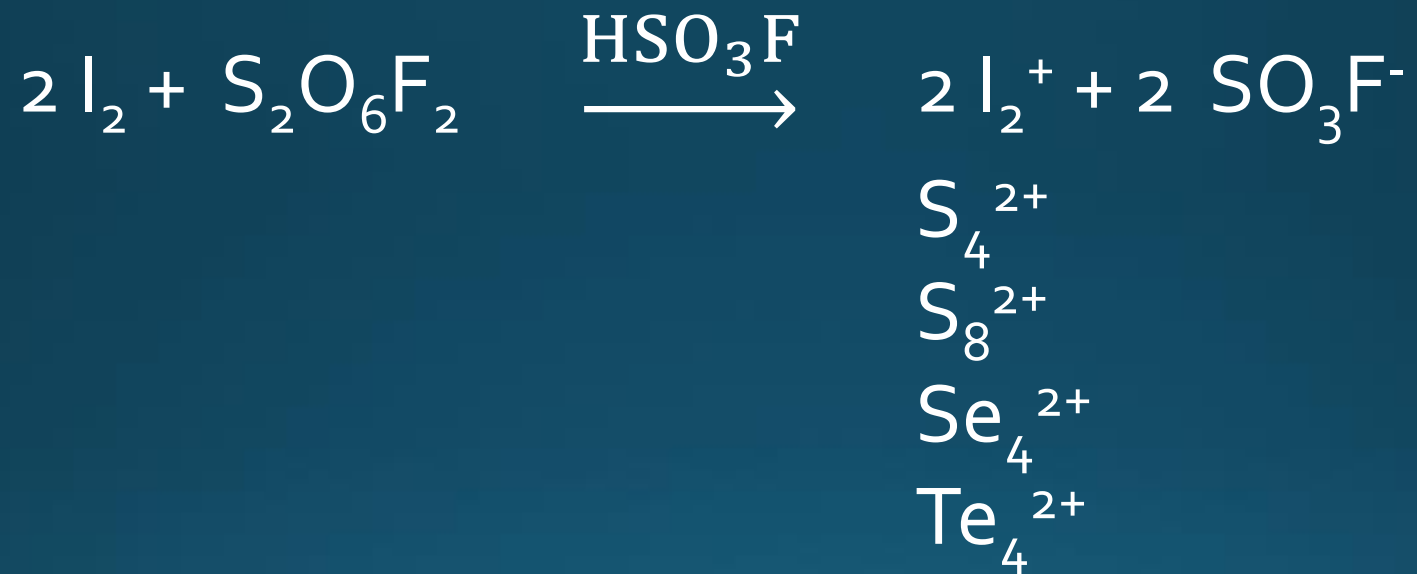
Superácidos

$S_2O_6F_2$ peróxido superácido



Superácidos

Cátions especiais de iodo e calcogênios



A formação de uma solução azul, provavelmente contendo o cátion S_8^{2+} formado pela adição de enxofre sólido (S_8) ao ácido mágico, pode ser vista aos 8 min do vídeo disponível no link:

<https://www.youtube.com/watch?v=pWB7oGbd8Yo>

Superbases - Basicidade de Hammett

$$H_- = pK_{\text{BH}} + \log \frac{[\text{B}^-]}{[\text{BH}]}$$

Seja BH um indicador (ácido fraco)

Considerando a reação de dissociação: $\text{BH} \rightleftharpoons \text{B}^- + \text{H}^+$

$$K = \frac{[\text{B}^-][\text{H}^+]}{\text{BH}}$$

$$pK_{\text{BH}} = -\log K$$

Sabendo-se o valor de $pK(\text{BH})$ e medindo-se espectrofotometricamente $[\text{B}^-]$ e $[\text{BH}]$ determina-se H_- .

Quanto mais básico o meio, maior $[\text{B}^-]$ e mais positivo o valor de H_- .

H_- é uma extensão da escala de pH para valores positivos.

Para soluções aquosas diluídas, $H_- = \text{pH}$

Superbases

Exemplos

KOH (aq) 5 M	H ₀
KOH (aq) 10 M	15,4
KOH (aq) 15 M	16,90
KOH (aq) 15 M	18,23
96% DMSO + 5% EtOH + 10 ⁻² M KOEt	20,68

