

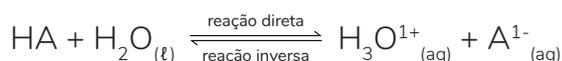


EQUILÍBRIO IÔNICO

Os equilíbrios químicos podem ser analisados conforme a presença apenas de moléculas ou de íons. Anteriormente, toda a discussão inicial para o conceito de equilíbrio químico foi pautado em reações químicas que envolvem moléculas, agora iremos centrar a discussão para os equilíbrios que descrevem a participação de partículas carregadas positivamente (**cátion**) e carregadas negativamente (**ânion**) para reações reversíveis. Por esse motivo recebe o nome de **equilíbrio iônico**, o principal exemplo é a **autoionização da água**:

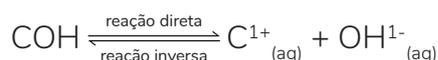
Quando um composto covalente se ioniza em água, caracterizando um ácido ou uma base quando se dissocia, temos a formação de íons em solução aquosa. Temos os seguintes equilíbrios iônicos:

Ionização



Dependendo da natureza do ácido, o equilíbrio iônico pode estar deslocado para produtos caso o ácido seja classificado como forte ou deslocado para reagentes quando o grau de acidez é baixo.

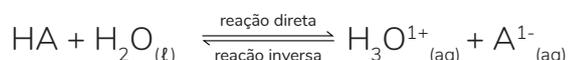
Dissociação



Para bases que são consideradas fortes, o equilíbrio químico é deslocado para direita e quando seu grau de dissociação é baixo está deslocado para reagentes.

CONSTANTE DE IONIZAÇÃO E DISSOCIAÇÃO

Como anteriormente, expressamos constantes de equilíbrio para as reações químicas moleculares, podemos adotar as mesmas definições para descrever a constante de ionização e dissociação para reações químicas que envolvem a presença de íons:





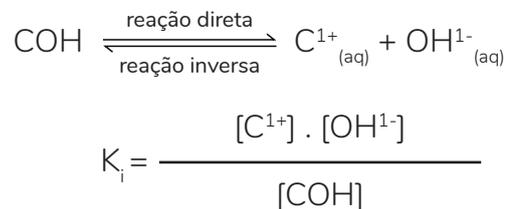
A expressão de K_c para essa reação é:

$$K_c = \frac{[H_3O^{1+}] \cdot [A^{1-}]}{[HA] \cdot [H_2O]}$$

Aqui temos que lembrar que como as soluções são consideradas diluídas, **a concentração de água é considerada como uma constante**, por esse motivo podemos reescrever o equilíbrio como sendo:

$$K_i = \frac{[H_3O^{1+}] \cdot [A^{1-}]}{[HA]}$$

Lembrando que K_i é a representação para constante de ionização. E para a constante de dissociação temos que:



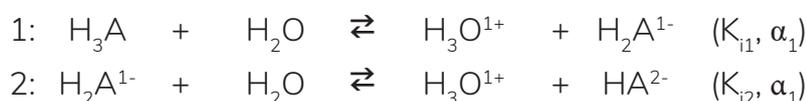
Vale destacar alguns pontos importantes

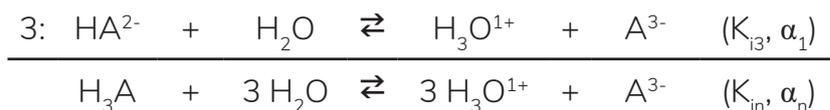
- ▶ Quanto **maior** a constante de equilíbrio para o **ácido**, K_a , o equilíbrio da reação química está deslocada para **produtos** e sua força também será maior, ou seja, maior presença de íons.
- ▶ Quanto **maior** a constante de equilíbrio para a **base**, K_b , o equilíbrio da reação química está deslocada para **produtos** e sua força também será maior, ou seja, maior presença de íons.
- ▶ Cabe ressaltar que tanto K_a e K_b , variam conforme a **temperatura**.

Quanto maior o valor da constante de ionização K_i ou K_a ou K_b , maior a força ácida ou básica da substância.

POLIÁCIDOS E POLIBASES

Como vimos nas funções inorgânicas, ácido e base, podem ser classificados conforme a quantidade de íons $H^+_{(aq)}$ ou $OH^-_{(aq)}$ em solução. Um poliácido ou polibase, são espécies químicas que em solução aquosa liberam 2 ou mais mol de íons hidrônio ou hidroxila. Por esse motivo algumas considerações são importantes para expressar a constante de equilíbrio, como:





Observe para o exemplo anterior que o ácido libera em água, 3 mol de íons hidrônio e expressando a constante de equilíbrio para cada etapa temos que:

$$K_{i1} = \frac{[\text{H}_2\text{A}^{1-}] \cdot [\text{H}_3\text{O}^{1+}]}{[\text{H}_3\text{A}]} ; K_{i2} = \frac{[\text{HA}^{2-}] \cdot [\text{H}_3\text{O}^{1+}]}{[\text{H}_2\text{A}^{1-}]}$$

Partindo da análise das constantes de equilíbrio, para as etapas de ionização 1, 2 e 3, verifica-se que a constante de ionização para a equação global nada mais significa que a multiplicação entre as constantes ($K_1 \times K_2 \times K_3$), obtendo assim K_{in} (constante da equação global). Acompanhe:

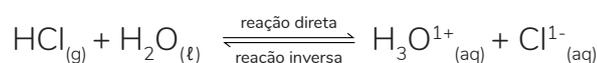
$$\begin{aligned} K_{i1} \cdot K_{i2} \cdot K_{i3} &= \frac{[\text{H}_2\text{A}^{1-}] \cdot [\text{H}_3\text{O}^{1+}]}{[\text{H}_3\text{A}]} \cdot \frac{[\text{HA}^{2-}] \cdot [\text{H}_3\text{O}^{1+}]}{[\text{H}_2\text{A}^{1-}]} \cdot \frac{[\text{A}^{3-}] \cdot [\text{H}_3\text{O}^{1+}]}{[\text{HA}^{2-}]} \\ K_{i1} \cdot K_{i2} \cdot K_{i3} &= \frac{[\text{A}^{3-}] \cdot [\text{H}_3\text{O}^{1+}]^3}{[\text{H}_3\text{A}]} = K_{in} \end{aligned}$$

PAR CONJUGADO ÁCIDO-BASE

De acordo com a teoria de Arrhenius, toda substância que reage com a água e libera íons $\text{H}^+_{(aq)}$ é ácido e aquelas que liberam $\text{OH}^-_{(aq)}$ são base. Contudo, existem substâncias que apresentam características ácidas ou básicas sem a necessidade de reagir com água, como é evidenciado nos trabalhos dos químicos Johannes Nicolaus Bronsted e Thomas Martin Lowry que amplia esses conceitos.

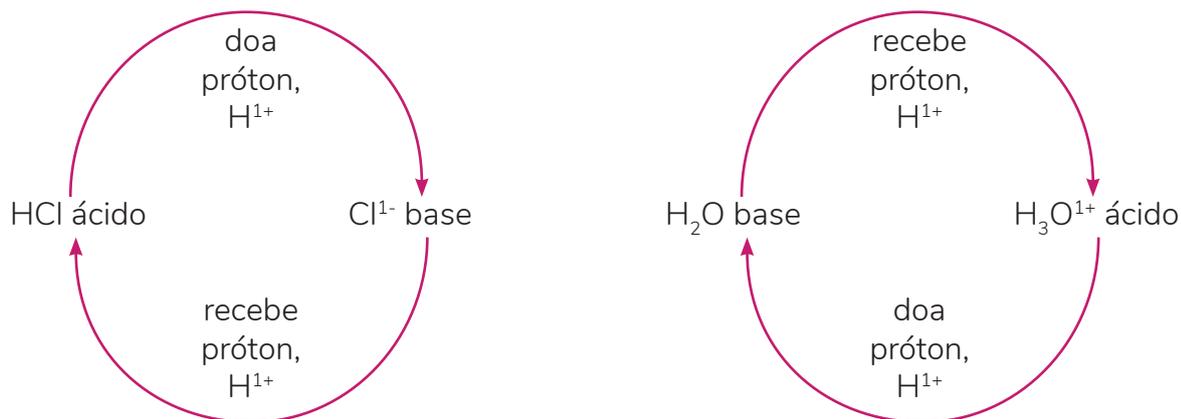
Ácido é toda espécie química que doa um próton H^+ e base é toda espécie química capaz de receber um próton H^+ .

Acompanhe o exemplo a seguir:





Teremos:



Observe que a diferença entre as espécies químicas, reside na presença do próton (H⁺_(aq)). Esse par de espécies é chamado de par conjugado. Para o exemplo anterior o **par conjugado** são as espécies HCl/Cl⁻. É importantíssimo lembrar que:

Em um par conjugado, quanto mais ácido for uma espécie química a base conjugada será fraca, e ao contrário também é verdadeiro, quanto mais fraco for o ácido mais forte será sua base conjugada.

A mesma generalização aplica-se para as espécies químicas que apresentam características básicas. Quanto mais forte a base, mais fraco será o seu ácido conjugado, e o contrário é verdadeiro, quanto mais fraco for a base, mais forte será o ácido conjugado.

JubiDica de Vida: Doa próton com facilidade, é ser um ácido forte. Base conjugada fraca. Receber próton com facilidade, é ser uma base forte. Ácido conjugado fraco.

LEI DA DILUIÇÃO DE OSTWALD

Na imagem a seguir temos o prêmio Nobel de 1909, o letão (nascido na Letônia) químico Wilhelm Ostwald (1853 – 1932). Entre as diversas contribuições para a comunidade científica, uma delas foi para os equilíbrios químicos iônicos, recebendo o seu sobrenome. Diz que:



Para uma temperatura determinada, à medida que a concentração em termos de quantidade de matéria (mol/L) de um eletrólito diminui, seu grau de ionização ou dissociação (α) aumenta.

ATENÇÃO: Eletrólitos são espécies químicas que, em solução aquosa, conduzem corrente elétrica.



JubiAluno e JubiAluna, é preciso recordar que o grau de ionização é definido por:

$$\alpha = \frac{\text{quantidade de matéria ionizada ou dissociada } (n_d)}{\text{quantidade de matéria inicial } (n_i)}$$

Considerando um eletrólito genérico como CA, dissolvido em um volume V de solução, temos que:

Quantidades envolvidas	$1CA_{(s)} \rightleftharpoons 1C^{1+}_{(aq)} + 1A^{1-}_{(aq)}$		
I. Quantidade de matéria no início	n mol	zero	zero
II. Quantidade de matéria ionizada ou dissociada e a que se formou	$\alpha.n$ mol	$\alpha.n$ mol	$\alpha.n$ mol
III. Quantidade de matéria que permanece no equilíbrio	$n - \alpha.n$ mol	$\alpha.n$ mol	$\alpha.n$ mol
IV. Concentração em quantidade de matéria no equilíbrio	$\frac{n - \alpha.n}{V}$ mol .L ⁻¹	$\frac{\alpha.n}{V}$ mol .L ⁻¹	$\frac{\alpha.n}{V}$ mol .L ⁻¹

Para o equilíbrio acima: $K_i = \frac{[C^{1+}] \cdot [A^{-1}]}{[CA]}$; então:

$$K_i = \frac{\frac{\alpha.n}{V} \cdot \frac{\alpha.n}{V}}{\frac{n - \alpha.n}{V}} \rightarrow K_i = \frac{\alpha^2.n^2}{\frac{n.(1-\alpha)}{V}} \rightarrow K_i = \frac{\alpha^2.n^2}{V^2} \cdot \frac{V}{n.(1-\alpha)} \rightarrow K_i = \frac{\alpha^2.n}{V \cdot (1-\alpha)}$$

Mas como: $\frac{n}{V} = \frac{\text{mol}}{L}$ então: $K_i = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)} \cdot []$

De acordo com a definição anterior, observe que quando a [] tende a zero, o produto entre os termos α^2 e [] também tende a zero. Como K_i é uma constante, a diferença presente no denominador $(1 - \alpha)$ também tenderá a zero, ou seja, para que isso seja verdadeiro o valor de α deverá tender a 1. Como a maioria dos eletrólitos em estudo são



fraco, o valor de α é também muito pequeno, o termo $(1 - \alpha)$ é praticamente 1. Assim, podemos considerar que:

$$K_i = \alpha^2 \cdot []_{\text{(eletrólito fraco)}}$$

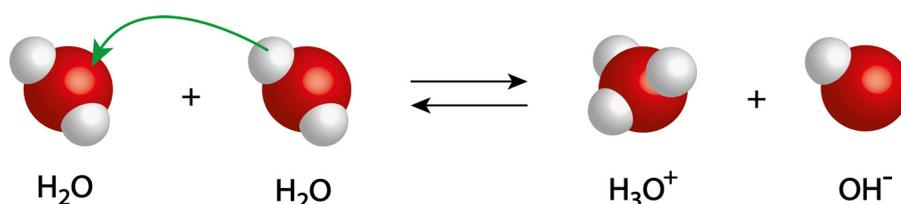
DESLOCAMENTO DE EQUILÍBIOS IÔNICOS

Como a grande maioria dos equilíbrios iônicos ocorrem em solução (na maior parte das vezes o solvente é a água), eles praticamente não são afetados com o aumento ou diminuição da pressão, sendo esse fator mais sensível para equilíbrios químicos gasosos. Considerando a temperatura constante, o fator da concentração é o principal fator que altera o estado de equilíbrio iônico. As variações podem ocorrer de duas maneiras:

1. Adição de Substâncias ou de íons que estão em equilíbrio. De acordo com o princípio de Le Chatelier, o estado de equilíbrio será afetado e irá deslocar no sentido em que a substância ou íon acrescentado é consumido, de modo que anule ou minimize a perturbação.
2. Adição de substâncias ou de íons que reagem consumindo as espécies químicas que estão em equilíbrio. Para essas ocasiões, o deslocamento de equilíbrio será no sentido de formação da substância ou do íon consumido, de modo que o estado de equilíbrio químico seja reestabelecido.

POTENCIAL HIDROGENIÔNICO (PH) E PONTENCIAL HIDROXILIÔNICO (POH)

Vimos anteriormente, que a água descreve também um equilíbrio químico entre os seus íons hidrônios (H^+) e hidroxilas (OH^-). Como segue temos que:



Expressando a constante de equilíbrio para a autoprotólise da água, temos:

$$K_c = \frac{[H_3O^{1+}] \cdot [OH^{1-}]}{[H_2O]^2}$$

Como vimos, a concentração mol/L para líquidos puros é 1, logo o K_c assume:

$$K_c \cdot [H_2O]^2 = [H_3O^{1+}] \cdot [OH^{1-}] \quad K_c \cdot 12 = [H_3O^{1+}] \cdot [OH^{1-}]$$

A multiplicação entre $[H_3O^+]$ e $[OH^-]$, recebe o nome de produto iônico da água e é simbolizado por K_w (o termo W vem da palavra em inglês water).



$$K_w = [H_3O^{1+}] \cdot [OH^{1-}]$$

Vale lembrar que o equilíbrio químico é alterado pela temperatura. Outro ponto importante é que a concentração mol/L dos íons em solução é muito pequena, por esse motivo utiliza-se o cologaritmo decimal na base de dez para expressar a quantidade. Na matemática temos que:

$$\text{colog } x = -\log x$$

Aplicando para os íons hidrônio e hidroxila, temos que:

$$\begin{aligned} \text{pH} &= -\log[H_3O^{1+}], \text{ portanto, } [H_3O^{1+}] = 10^{-\text{pH}} \\ \text{pOH} &= -\log[OH^{1-}], \text{ portanto, } [OH^{1-}] = 10^{-\text{pOH}} \end{aligned}$$

De acordo com a concentração dos íons presentes na solução, podemos classificar em soluções:

Neutra: Para esse caso, temos as concentrações de $[H_3O^+]$ e $[OH^-]$ iguais, ou seja, a quantidade de matéria para um determinado volume é igual para os cátions hidrônios e ânions hidroxila. Matematicamente temos que:

$$\begin{aligned} K_w &= [H_3O^{1+}] \cdot [OH^{1-}] = 1,0 \cdot 10^{-14} \\ [H_3O^{1+}] &= [OH^{1-}] = 1,0 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L} \end{aligned}$$

Calculando o pH e pOH, nessas condições:

$$\begin{aligned} \text{pH} &= -\log [H_3O^{1+}] & \text{pOH} &= -\log[OH^{1-}] \\ \text{pH} &= -\log 1,0 \cdot 10^{-7} & \text{pOH} &= -\log 1,0 \cdot 10^{-7} \\ \text{pH} &= 7 & \text{pOH} &= 7 \end{aligned}$$

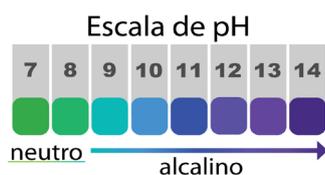
Solução neutra: $\text{pH} = \text{pOH}$

Básico: Quando a concentração em solução de $[OH^-]$ é maior quando comparado com os íons hidrônios, dizemos que a solução é básica.

Ácida: Quando a concentração em solução de $[H_3O^+]$ é maior quando comparado com os íons hidroxilas, dizemos que a solução é ácida.

Solução básica: $[OH^-] > [H_3O^+]$

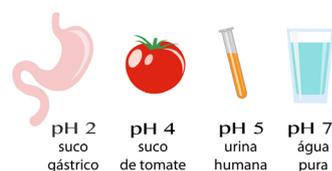
Solução ácida: $[H_3O^{1+}] > [OH^{1-}]$



Exemplo de condições de pH



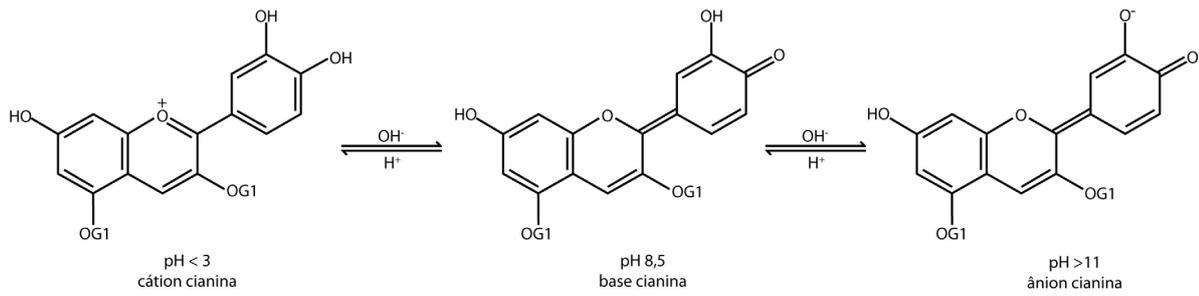
Exemplo de condições de pH





A escala de pH é construída conforme as substâncias que atuam como indicadores, existem várias. As principais que são indicadores ácido-base:

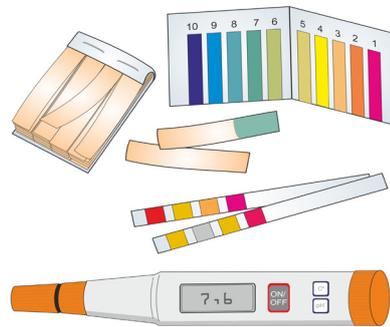
Extrato de repolho roxo: no extrato de repolho roxo, temos a presença de substâncias conhecidas como antocianinas. Aqui tudo se trata de uma questão de equilíbrio químico, pois a medida que o pH da solução é alterado a estrutura atômico-molecular da antocianina também é alterado, devido o deslocamento do estado de equilíbrio. Veja a seguir:



Escala de pH conforme o extrato de repolho roxo.

As alterações na estrutura atômico-molecular, a medida que o pH é alterado gradativamente as estruturas estabelecem novos estados de equilíbrio químico, assim é possível construir uma escala de pH, com multicores.

Papel indicador universal - papel tornassol: Aqui temos uma fita que na presença de soluções com características ácido-base, são coloridas. As mesmas são comparadas com um padrão para identificar e estimar o pH da solução, acompanhe na imagem ao lado:



Indicador Fenolftaleína: É uma substância que na presença de ácido, não apresenta coloração e quando em ambiente químico com características básicas adquire uma coloração rosácea.



ANOTAÇÕES
