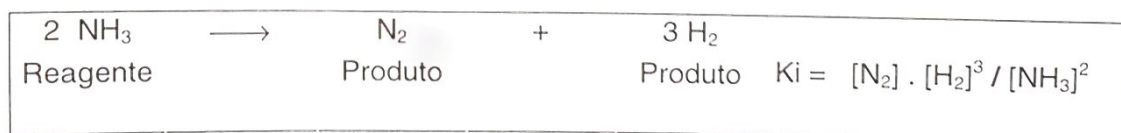
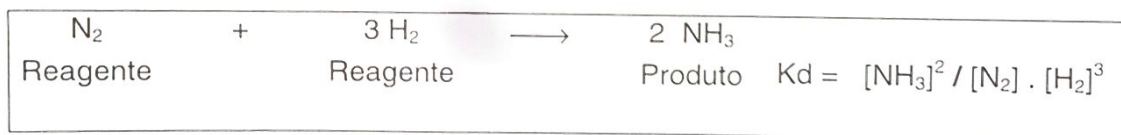


Equilíbrio Iônico de Ácidos e Bases

É bom saber ...

As reações químicas reversíveis, tendem a constituir equilíbrios químicos. Assim, no momento que juntarmos duas substâncias com alguma tendência a reagir, inicialmente existem apenas estes reagentes, inicia-se então a reação, com gradativo consumo destes reagentes e formação dos produtos em questão, buscando o estado de equilíbrio em que a velocidade da reação no sentido direto se torna igual à velocidade no sentido inverso. No estado de equilíbrio as concentrações de todos os componentes ficam constantes e podem ser relacionadas através de uma constante.

Salvo em casos de haver uma informação diferente, convencionou-se a escrita da reação na ordem cronológica, da esquerda para a direita. Deste modo, à esquerda estarão as substâncias convencionalmente denominadas reagentes e, à direita as substâncias convencionalmente denominadas produtos. Assim, uma mesma reação de equilíbrio pode ser representada por uma das equações a seguir, dependendo do momento inicial da reação.



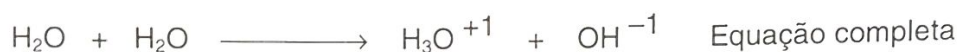
É sempre importante estabelecer claramente as condições em que o equilíbrio se estabelece. Deste modo, deve sempre ser indicada a temperatura e a pressão do sistema, os estados físicos e alotrópicos dos participantes e quaisquer outros parâmetros que possam afetar o equilíbrio. Para a reação acima, o valor da constante para a reação no sentido direto, K_d é igual a $8 \cdot 10^2$ e, para a reação no sentido inverso, K_i é igual a $1,25 \cdot 10^{-3}$, ambas ocorrendo a $25^\circ C$ e 1,0 atm.

A constante de equilíbrio oferece informações muito importantes. Se o seu valor é elevado, significa que no estado de equilíbrio foi favorecida a formação dos produtos (conforme convencionamos acima), estando os mesmos em maior quantidade na mistura em equilíbrio. Contrariamente, se o valor da constante é baixo, significa que a reação ocorre em pequena extensão, ficando os reagentes em maior quantidade na mistura em equilíbrio.

Nestas experiências, veremos de que modo uma variação de concentração ou acidez, pode alterar um determinado equilíbrio químico. Vejamos algumas considerações gerais sobre os equilíbrios químicos aplicados aos casos que iremos explorar na prática.

Equilíbrio Iônico da Água

Duas moléculas de água podem interagir, realizando uma auto-ionização, de acordo com uma das equações:



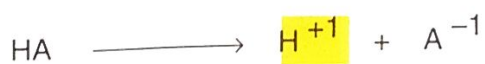
De acordo com o Princípio de Le Chatelier, a variação da concentração de um dos componentes no equilíbrio, causa o seu deslocamento no sentido que consome este componente, de modo a cancelar o distúrbio aplicado.

Ácidos em Solução

Assim, se adicionarmos um ácido à água, ele reagirá quimicamente com ela, sofrendo ionização, de acordo com uma das equações:



Desse modo, adicionando um monoácido à água, estaremos produzindo nela íons H_3O^{+1} ou H^{+1} , os quais agirão deslocando o equilíbrio iônico da água no sentido que produz água molecular e reduz a sua auto-ionização. Resumidamente:



Na verdade, o que fizemos foi acrescentar ao equilíbrio uma substância(o ácido) que apresentava um íon comum(o hidrogênio) com a substância em equilíbrio(a água). Esta forma de deslocar um equilíbrio é chamada **Efeito do Íon Comum**, o qual reduz o grau de ionização de uma substância convertendo-a para a sua forma molecular em solução.

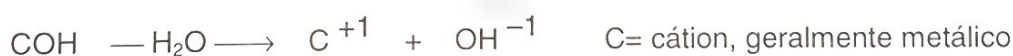
Agora vejamos uma situação diferente. O que ocorre ao dissolvermos um sal com íon comum na água que já continha ácido acético ?! Os sais, como sabemos, sendo geralmente iônicos, costumam dissociar-se em água. Vejamos então o que ocorre com o acetato de sódio. Quando o dissolvemos em água ele se dissocia no ânion acetato e no cátion sódio.



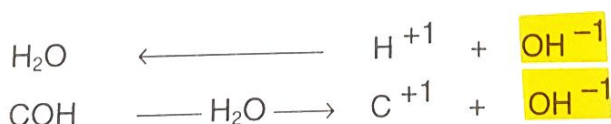
Se a água já continha ácido acético, o ânion acetato comum entre o ácido acético e o acetato de sódio, promove o deslocamento do equilíbrio no sentido que reduz a ionização do ácido acético. Com este deslocamento, o cátion hidrogênio é consumido, reduzindo-se então a acidez da solução. Com um indicador adequado, como o Alaranjado de Metila, é possível detectar esta variação através da mudança de coloração da solução.

Bases em Solução

Se adicionarmos uma monobase à água, ela sofrerá dissociação iônica, liberando seus íons, de acordo com a equação:



Desse modo, ao adicionar uma base à água, estaremos liberando nela o ânion OH^{-1} , o qual agirá deslocando o equilíbrio iônico da água no sentido que produz água molecular e reduz a sua auto-ionização. Resumidamente:



Na verdade, o que fizemos foi acrescentar ao equilíbrio uma substância(a base) que apresentava um íon comum(o hidróxilo) com a substância em equilíbrio(a água), por este fato, esta forma de deslocamento é usualmente chamada de **Efeito do Íon Comum**, o qual reduz o grau de ionização de uma substância convertendo-a para a sua forma molecular em solução.

Agora vejamos uma situação diferente. O que ocorre ao dissolvermos um sal com íon comum na água que já continha hidróxido de amônio ?! Os sais, como sabemos, sendo geralmente iônicos, costumam dissociar-se em água. Vejamos então o que ocorre com o cloreto de amônio. Quando o dissolvemos em água ele se dissocia no ânion cloreto e no cátion amônio.



Se a água já continha hidróxido de amônio, o cátion amônio comum entre o hidróxido de amônio e o cloreto de amônio, promove o deslocamento do equilíbrio no sentido que reduz a dissociação do hidróxido de amônio. Com este deslocamento, o ânion hidróxido é consumido, reduzindo-se a alcalinidade da solução. Com um indicador adequado, como a fenolftaleína, é possível detectar esta variação através da mudança de cor da solução.

Equilíbrio Cromato–Dicromato

Os dicromatos e os cromatos estabelecem uma situação de equilíbrio na qual toma parte o íon hidrogênio, conforme a equação a seguir:



Essa característica permite que o equilíbrio seja modificado através de alterações da acidez ou alcalinidade. Vejamos. Se adicionamos ao sistema um ácido, estaremos favorecendo a formação do dicromato pelo deslocamento do equilíbrio no sentido que consumirá o cátion hidrogênio em excesso. Já quando adicionamos uma base, estaremos favorecendo a formação do cromato, pois os ânions hidróxido consomem os cátions hidrogênio, neutralizando-os; a redução do hidrogênio desloca então o equilíbrio a favor do cromato.

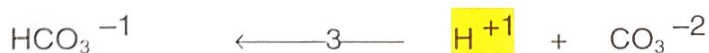
Óxidos Ácidos em Solução

Existem óxidos que, ao dissolverem em água, reagem com ela produzindo ácidos, como ocorre com o dióxido de enxofre e gás carbônico, os quais constituem equilíbrios iônicos característicos. O gás carbônico, ao dissolver-se em água, reage produzindo o ácido carbônico, composto instável (termolábil - sensível ao calor) que se ioniza, estabelecendo um equilíbrio iônico com os íons produzidos:



Desse modo, **ao soprarmos o ar expirado de nossos pulmões em um tubo com água**, na verdade, estaremos promovendo a síntese do ácido carbônico e sua ionização naquela água, tornando-a ácida. Com um indicador com sensibilidade adequada, como o Indicador Universal, podemos detectar este aumento da acidez na água.

Por outro lado, **ao aquecermos a mistura**, como o ácido carbônico é instável, decompõe-se com o calor, expulsando o gás carbônico molecular para a atmosfera. O desaparecimento do gás carbônico promove o deslocamento dos outros equilíbrios no sentido de repô-lo à solução, na qual o calor o decompõe, expulsando como gás carbônico novamente. Esse processo culmina com a total eliminação do gás carbônico absorvido pela água (quando borbulhamos o ar expirado nela), fazendo com que a água retorne à sua neutralidade original, o que pode ser acompanhado pelo retorno gradual da coloração inicial do indicador universal.



Se adicionamos à água hidróxido de amônio suficientemente diluído e indicador universal e, em seguida, borbulhamos o ar expirado de nossos pulmões, estaremos realizando um deslocamento de equilíbrio que constitui-se num processo de titulação por borbulhamento.

Lei da Diluição de Ostwald

Quando provocamos a diluição de um eletrólito aumentando o volume pela adição do solvente, aumentamos o grau de ionização deste eletrólito. Essa asserção é conhecida como Lei da Diluição de Ostwald e pode ser representada para um monoácido, por exemplo, da seguinte forma:

	HA	→	H ⁺¹	+	A ⁻¹
Início	n		nada		Nada
Equilíbrio	n - x		x		X

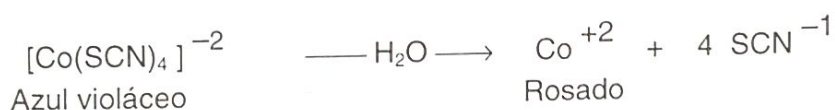
Onde o grau de ionização ou dissociação será: $\text{Alfa} = x / n$

E, a constante de ionização do processo será: $K_i = (M \cdot \text{alfa}^2) / (1 - \text{alfa})$

Como nas soluções diluídas o fator $(1 - \text{alfa}) \rightarrow 1$, é comum realizar uma aproximação, abreviando a constante de ionização para: $K_i = (M \cdot \text{alfa}^2)$

Fica claro nestas equações que quando a concentração em quantidade de matéria (ou molaridade) M diminui, o valor do grau de ionização/dissociação (α) deverá aumentar para manter o valor constante K_i . Portanto, **quanto mais diluído um eletrólito mais ionizado ele se encontrará**, daí o nome de **Lei da Diluição** aplicado a esta afirmativa.

Na nossa atividade, verificamos este processo de ampliação do grau de dissociação, através do exame do equilíbrio de um sal de cobalto, o qual em soluções concentradas forma o ânion complexo tetratiociano-cobalto II, de coloração azul violácea intensa, diversa da coloração rosada fraca do cátion cobalto II isolado presente nas soluções diluídas. Uma forma de representar este processo é:



Essa reação tem sido utilizada para a detecção da presença do cobalto em uma solução, mas em soluções diluídas, como a coloração do cátion cobalto é fraca, só se consegue detectar grandes quantidades de cobalto (a sensibilidade é baixa).

Para aumentar o limite de detecção do cobalto é necessário criar condições de deslocamento deste equilíbrio a favor da formação do ânion complexo tetratiociano cobalto II, de cor azul violácea intensa, o que pode ser conseguido concentrando previamente a solução a analisar e, trabalhando com excesso de tiocianato de amônio.

Para evidenciar os deslocamentos de equilíbrio nessa atividade prática usaremos indicadores Ácido-Base: Fenolftaleína, Alaranjado de Metila, Indicador Universal; e, íons coloridos como Dicromato, Cromato e Tetratiociano Cobalto II. Por esta razão em todas as experiências, deve-se observar atentamente as cores e suas variações, anotando-as nos respectivos quadros.

Após a realização dessas experiências, usando o conteúdo teórico lecionado pelo professor em classe e consultas à literatura, espera-se que o aluno torne-se capaz de:

- Escrever as equações das reações usadas, balanceando os coeficientes
- Estabelecer a fórmula da constante de equilíbrio para cada reação
- Explicar as variações de coloração através do princípio de Le Chatelier
- Definir: Efeito do Íon Comum
- Aplicar a Lei da Diluição de Ostwald
- Determinar se uma solução é ácida ou alcalina através do uso de indicadores.

Como fazer ...

A. Ácidos em Solução

- Adicionar dois tubos de ensaio: 5 mL de água e duas gotas de alaranjado de metila. Observar.
- Adicionar uma gota de ácido acético 0,1 M. Observar.
- Adicionar ao primeiro tubo, 4 gotas de acetato de sódio 0,5 M. Agitar e observar.

SUBSTÂNCIA / COR	TUBO 1	TUBO 2
Água	5 mL	5 mL
Alaranjado de Metila	2 gotas	2 gotas
Cor da Solução		
CH ₃ COOH 0,1 M	1 gota	1 gota
Cor da Solução		
CH ₃ COO]Na 0,5 M	3 a 4 gotas	
Cor da Solução		

B. Bases em Solução

- Adicionar a dois tubos de ensaio: 5 mL de água e duas gotas de fenolftaleína. Observar.
- Adicionar uma gota de hidróxido de amônio 0,1 M. Observar.
- Adicionar ao primeiro tubo de ensaio, 3 a 4 gotas de NH₄Cl 0,1 M. Observar.

SUBSTÂNCIA / COR	TUBO 1	TUBO 2
Água	5 mL	5 mL
Alaranjado de Metila	2 gotas	2 gotas
Cor da Solução		
NH ₄ OH 0,1 M	1 gota	1 gota
Cor da Solução		
NH ₄ Cl 0,5 M	3 a 4 gotas	
Cor da Solução		

Pensando a respeito ...

- 1) Escrever as equações das reações usadas, balanceando os coeficientes.
- 2) Expressar a constante de equilíbrio para cada reação.
- 3) Explicar pelo princípio de Le Chatelier, de que modo a concentração alterou os equilíbrios nos itens A e B.
- 4) Quais as cores adquiridas pelo alaranjado de metila em meio ácido e meio básico?
- 5) Quais das reações correspondem a uma ionização?
- 6) Escrever a reação (equação) da amônia com a água.
- 7) Se usássemos acetato de magnésio no lugar de acetato de sódio, que ocorreria?
- 8) Nos itens A e B as expressões e os valores numéricos das K_{eq} (constantes de equilíbrio) variam de que forma quando adicionamos:
 - a. Acetato de Potássio
 - b. Carbonato de Amônio
 - c. Cloreto de Sódio
 - d. Nitrato de Sódio
 - e. Cloreto de Potássio
- 9) Por analogia com os equilíbrios vistos, justificar o uso de ácidos para estabilizar a água oxigenada.
- 10) Dada a equação:



O que ocorre quando adicionamos um ácido a uma solução de água oxigenada?

Qual o princípio que explica o efeito do ácido?

O que ocorre quando adicionamos uma base à solução de água oxigenada?