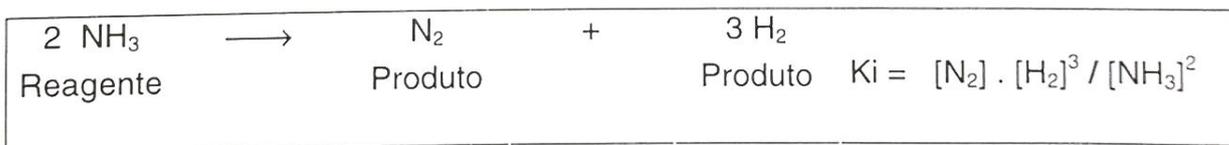
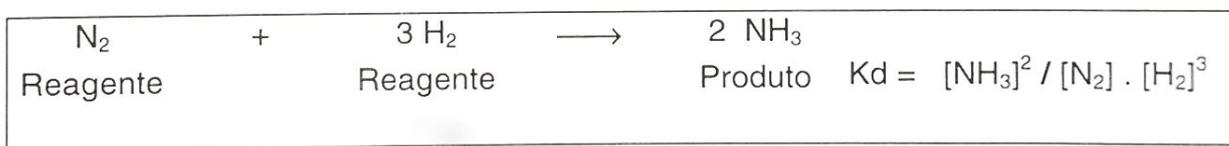


Ácidos, Bases e o Princípio de Le Chatelier

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.



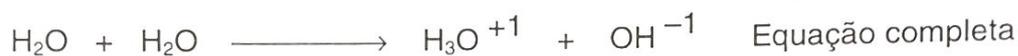
É sempre importante estabelecer claramente as condições em que o equilíbrio se estabelece. Deste modo, deve sempre ser indicada a temperatura e a pressão do sistema, os estados físicos e alotrópicos dos participantes e quaisquer outros parâmetros que possam afetar o equilíbrio. Para a reação acima, o 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 $1,0 \text{ atm}$.

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

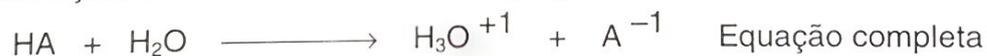
Duas moléculas de água podem interagir, realizando uma auto-ionização, de acordo com uma das equações:



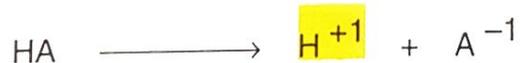
De acordo com o Princípio de Le Chatelier, a variação da concentração de um dos componentes no equilíbrio, causa o seu deslocamento no sentido que consome este componente, de modo a cancelar o distúrbio aplicado.

Ácidos em Solução

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



Deste 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.

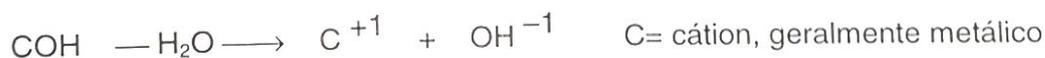
Agora vejamos uma situação diferente, o que ocorre ao dissolvermos um sal com íon comum na água que já continha ácido acético?! Os sais, como sabemos, sendo geralmente iônicos, costumam dissociar-se em água. Vejamos então o que ocorre com o acetato de sódio. Quando o dissolvemos em água ele se dissocia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



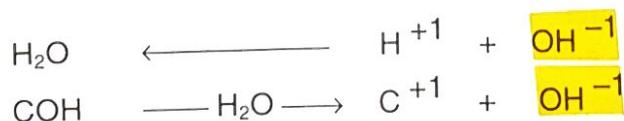
Se a água já continha ácido acético, o ânion acetato comum entre o ácido acético e o acetato de sódio, promove o deslocamento do equilíbrio no sentido que reduz a ionização do ácido acético. Com este deslocamento, o cátion hidrogênio é consumido, reduzindo-se então a acidez da solução. Com um indicador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

Bases em Solução

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



Deste 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 ácido acético. 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:



Esta 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 dissolver-se 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 se dissolver em água, reage produzindo o ácido carbônico, composto instável (sensível ao calor) que ioniza-se, estabelecendo um equilíbrio iônico com os íons produzidos:



Deste 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. Este 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. Esta 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

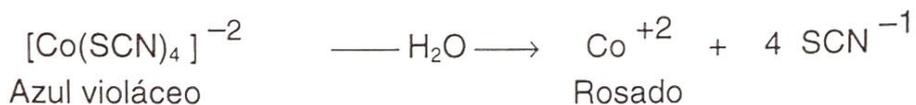
Onde o grau de ionização ou dissociação será: $\text{Alfa} = x / n$

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

Como nas soluções diluídas o fator $(1 - \text{alfa}) \approx 1$, 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(alfa) 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.

No 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:



Esta 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 nesta 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 destas experiências, usando o conteúdo teórico lecionado em classe pelo professor 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.

Nesta atividade em particular, veremos deslocamentos do equilíbrio químico causados pela adição de íons hidrogênio(ácidos) e hidróxido(bases), de acordo com o Princípio de Le chatelier.

Como fazer ...

A. Equilíbrio Cromato–Dicromato

- Colocar em dois tubos de ensaio: 5 mL de dicromato de potássio 0,1 M. Observar.
- Adicionar 5 mL de hidróxido de amônio 0,3 M. Observe.
- Adicionar apenas ao primeiro tubo de ensaio, 5 mL de ácido clorídrico 0,5 M. Observar.

SUBSTÂNCIA / COR	TUBO 1	TUBO 2
$K_2Cr_2O_7$ 0,1 M	5 mL	5 mL
Cor da Solução		
NH_4OH 0,3 M	5 mL	5 mL
Cor da Solução		
HCl 0,5 M	5 mL	
Água		5 mL
Cor da Solução		

B. Óxidos Ácidos em Solução

- Colocar em três tubos de ensaio: 5 mL de água de torneira e duas gotas de indicador universal. Observar.
- Com uma pipeta ou tubo de vidro, soprar ar expirado no primeiro tubo adicionando depois uma gota de hidróxido de amônio 0,003 M ao terceiro tubo. Observar.
- Aquecer o primeiro tubo repetidamente, até observar alguma alteração (cuidando para que o líquido não se projete para fora do tubo de ensaio por ebulição).
- Com o tubo de vidro ou pipeta, soprar ar expirado no tubo três. Observar.

SUBSTÂNCIA / COR	TUBO 1	TUBO 2	TUBO 3
Água de Torneira	5 mL	5 mL	5 mL
Indicador Universal	2 a 3 gotas	2 a 3 gotas	2 a 3 gotas
Cor da Solução			
Ar Expirado	Soprar		
NH_4OH 0,003 M			1 gota
Cor da Solução			
Aquecimento	Aquecer		
Ar Expirado			Soprar
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) Quais as cores adquiridas pela fenolftaleína em meio ácido e meio básico?
- 4) Quais das reações correspondem a uma ionização?
- 5) Que cores caracterizam os íons cromato e dicromato?
- 6) Dada a equação iônica do equilíbrio cromato–dicromato, explicar pelo princípio de Le Chatelier as variações de cor observadas:



- 7) Sabe-se que o íon dicromato é estável em meio ácido, enquanto o íon cromato é estável em meio alcalino. Explicar estes fatos pelo princípio de Le Chatelier.
- 8) Que substância presente no ar expirado provoca a mudança de cor observada? Que reação a mesma realiza com a água?
- 9) De que modo o aquecimento promoveu a mudança de cor observada?
- 10) Mostre com reações químicas, como no tubo 3 a substância contida no ar expirado neutraliza o hidróxido de amônio. Que ácido é responsável por esta reação?
- 11) Que princípio do equilíbrio explica as mudanças de cor observadas?