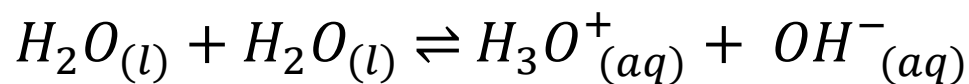


Semana 24

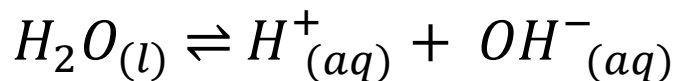
Equilíbrio Iônico da Água



A água pura, que consiste basicamente em moléculas de H_2O , apresenta condutividade elétrica, comprovando a presença de íons. Porém, sob temperatura ambiente ($25\text{ }^\circ\text{C}$), verifica-se que apenas duas moléculas de água por bilhão (10^9) estão ionizadas, conduzindo eletricidade em uma escala muito pequena. Medidas experimentais demonstram que a água pura ou mesmo em solução se ioniza fracamente segundo a equação:



ou, simplesmente,



Essas espécies - moléculas de H_2O e íons H^+ e OH^- - coexistem em um estado de equilíbrio dinâmico conhecido como autoionização da água.

Considerando esse sistema reversível, é possível escrever a expressão da sua constante de equilíbrio.

$$K_c = \frac{[H^+] \cdot [OH^-]}{[H_2O]}$$

Como a água pura tem concentração constante, o denominador $[H_2O]$ na expressão da constante de equilíbrio deve ser incluído no valor do próprio K_c .

$$K_c = \frac{[H^+] \cdot [OH^-]}{[H_2O]} \therefore \underbrace{K_c \cdot [H_2O]}_{K_w} = [H^+] \cdot [OH^-] \therefore K_w = [H^+] \cdot [OH^-]$$

A 25 °C, o **produto iônico da água** - K_w (w de water) - é igual a $1 \cdot 10^{-14}$

Por ser uma constante de equilíbrio, o produto iônico da água (K_w) só é afetado pela variação da temperatura. Sendo a reação de autoionização endotérmica, pode-se afirmar que K_w aumenta com a elevação na temperatura.

°C	K_w
10	$0,29 \cdot 10^{-14}$
15	$0,45 \cdot 10^{-14}$
20	$0,68 \cdot 10^{-14}$
25	$1,01 \cdot 10^{-14}$
30	$1,47 \cdot 10^{-14}$
50	$5,48 \cdot 10^{-14}$

$$K_w = [H^+] \cdot [OH^-] = 1 \cdot 10^{-14} \text{ (a } 25^\circ\text{C)}$$

Ao aplicar o logaritmo em ambos os lados do produto iônico da água, tem-se que:

$$K_w = [H^+] \cdot [OH^-]$$

$$\log K_w = \log[H^+] + \log[OH^-]$$

$$-\log K_w = (-\log[H^+]) + (-\log[OH^-])$$

Como, a 25 °C, K_w é igual a $1 \cdot 10^{-14}$, então:

$$-\log 10^{-14} = -(\log[H^+] + \log[OH^-]) \quad K_w = [H^+] \cdot [OH^-] = 1 \cdot 10^{-14}$$

$$14 = -\log[H^+] + (-\log[OH^-]) \quad pH + pOH = 14$$

$$14 = \underbrace{pH} + \underbrace{pOH}$$

*Como a autoionização produz quantidades iguais de íons $H_{(aq)}^+$ e $OH_{(aq)}^-$, pode-se concluir que, na água pura, a concentração de íons $H_{(aq)}^+$ é igual à concentração de íons $OH_{(aq)}^-$, sendo considerada um **meio neutro**.*

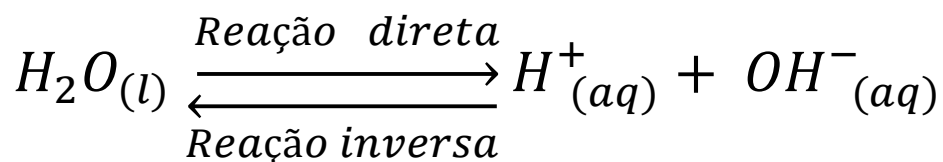
$$[H^+] = [OH^-]$$

$$[H^+] = 1 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L} \therefore pH = 7$$

$$[OH^-] = 1 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L} \therefore pOH = 7$$

O equilíbrio entre os íons $H_{(aq)}^+$ e $OH_{(aq)}^-$ pode ser perturbado pela presença de íons adicionais. Com isso, à medida que a concentração de um desses íons aumenta, a concentração do outro deve diminuir, de maneira que o produto das concentrações, a 25 °C, se mantenha $1 \cdot 10^{-14}$.

A adição de um ácido, por exemplo, aumenta a concentração de íons H^+ e, segundo o Princípio de Le Chatelier, para se opor a esse aumento, o equilíbrio é deslocado no sentido da reação inversa.



Em consequência, ocorre uma diminuição na concentração de íons OH^- para que o produto iônico (K_w), a 25 °C, seja igual a $1 \cdot 10^{-14}$. Ao final, um novo estado de equilíbrio é atingido com quantidade de H^+ maior que OH^- . Assim, em meio ácido:

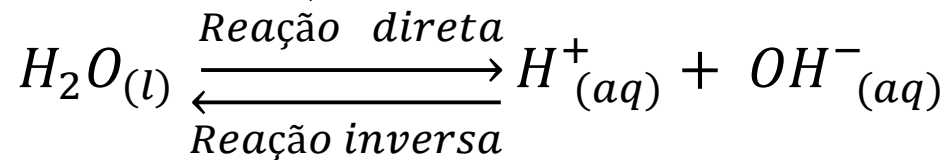
$$\begin{aligned} [H^+] &> [OH^-] \\ [H^+] &> 1 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L} \therefore \text{pH} < 7 \\ [OH^-] &< 1 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L} \therefore \text{pOH} > 7 \end{aligned}$$

Ex:

$$[H^+] = 1 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L} \therefore [OH^-] = 1 \cdot 10^{-8} \text{ mol/L}$$

$$[H^+] = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L} \therefore [OH^-] = 1 \cdot 10^{-11} \text{ mol/L}$$

De maneira semelhante, a adição de uma base aumenta a concentração de íons OH^- . Pelo Princípio de Le Chatelier, o equilíbrio iônico é deslocado no sentido da reação inversa para se opor a esse aumento.



O aumento da concentração de íons OH^- acarreta uma diminuição na concentração de íons H^+ até atingir um novo estado de equilíbrio. Portanto, em meio básico:

$$[H^+] < [OH^-]$$

$$[H^+] < 1 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L} \therefore \text{pH} > 7$$

$$[OH^-] > 1 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L} \therefore \text{pOH} < 7$$

Ex:

$$[OH^-] = 1 \cdot 10^{-1} \text{ mol/L} \therefore [H^+] = 1 \cdot 10^{-13} \text{ mol/L}$$

$$[OH^-] = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L} \therefore [H^+] = 1 \cdot 10^{-10} \text{ mol/L}$$

Como o produto iônico $[H^+] \cdot [OH^-]$ é sempre constante, conclui-se que, quanto maior a concentração de H^+ , menor o pH da solução e, conseqüentemente, maior o pOH. O inverso também é válido: quanto menor a concentração de H^+ , maior o pH e menor o pOH.

Equilíbrio iônico dos ácidos e bases fracos

Por meio de numerosas experiências relacionadas à passagem de corrente elétrica em soluções, Arrhenius formulou a hipótese de que ácidos e bases deveriam conter partículas com cargas positivas e negativas – íons. A existência de cargas elétricas livres seria responsável pela condução de corrente elétrica.

Ao testar a condutividade elétrica de substâncias em solução, Arrhenius percebeu que soluções ácidas de mesma concentração apresentavam intensidade diferente no brilho de uma lâmpada. Isso ocorria em razão da força dos **eletrólitos**, medida pelo **grau de ionização** ou **dissociação** (α) da substância.

As substâncias que conduzem corrente elétrica quando dissolvidas em água são chamadas de **eletrólitos**.

O grau de ionização ou dissociação indica o percentual de moléculas que, ao serem dissolvidas em água, se ionizam ou dissociam.

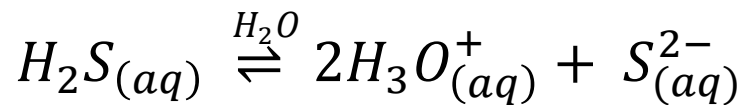
De acordo com o α , os eletrólitos podem ser:

- fortes - com grau de ionização/dissociação superior a 50% ($\alpha > 50\%$)
- moderados - com grau de ionização/dissociação entre 5% e 50% ($5\% \leq \alpha \leq 50\%$)
- fracos - com grau de ionização/dissociação inferior a 5% ($0 < \alpha < 5\%$)

Quanto mais intenso é o brilho da lâmpada, maior é a quantidade de íons livres em solução, maior é o seu grau de ionização e mais forte é o eletrólito.

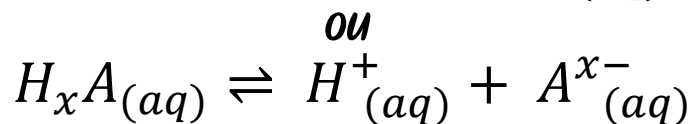
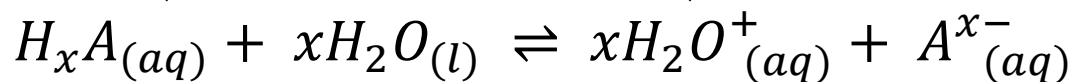
A ionização de ácidos fortes e a dissociação de bases fortes são processos irreversíveis e, como nesses casos a reação inversa não se processa, não há equilíbrio entre as moléculas e seus íons.

Para ácidos e bases fracos, há equilíbrio que envolve a participação de íons. Esse tipo de sistema dinâmico é denominado equilíbrio iônico. Observe os seguintes equilíbrios entre moléculas e íons.



Constante de ionização ácida e constante de dissociação básica

A maioria das substâncias ácidas é ácido fraco, isto é, nem todas se ionizam em água na mesma extensão. Para expressar a dimensão na qual um ácido fraco se ioniza, utiliza-se a constante de equilíbrio. Porém, como a concentração do solvente - $[H_2O]$ - é omitida da expressão da constante de equilíbrio, de acordo com a equação genérica, tem-se:

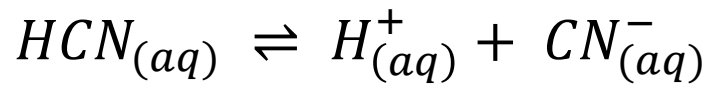


$$K_c = \frac{[H_3O^+]^x \cdot [A^{x-}]}{[H_xA]} \quad \text{ou} \quad K_c = \frac{[H^+]^x \cdot [A^{x-}]}{[H_xA]}$$

Para denominar o tipo de equação ao qual a constante de equilíbrio se refere, troca-se o índice inferior. Assim, K_a é chamado de **constante de ionização ácida**.

$$K_a = \frac{[H_3O^+]^x \cdot [A^{x-}]}{H_xA} \quad \text{ou} \quad K_a = \frac{[H^+]^x \cdot [A^{x-}]}{[H_xA]}$$

Ex:



$$K_a = \frac{[H^+] \cdot [CN^-]}{[HCN]}$$



$$K_a = \frac{[H^+]^2 \cdot [S^{2-}]}{[H_2S]}$$

Com os valores das constantes de ionização ácida, é possível avaliar a intensidade de ionização dos ácidos e, conseqüentemente, a força desses eletrólitos

Quanto maior a constante de ionização de um ácido (K_a), maior a força do eletrólito e maior a $[H^+]$ na solução.

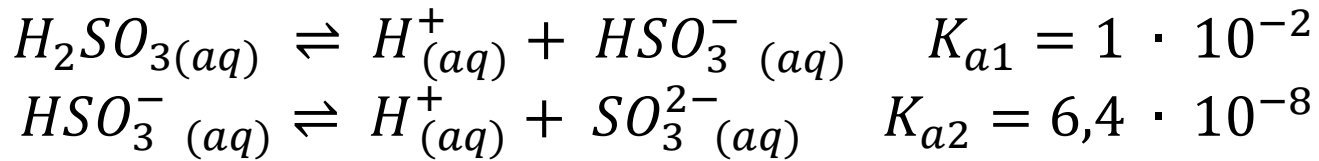
ALGUNS ÁCIDOS EM ÁGUA A 25 °C

Ácido	Equilíbrio	K_a
Ácido sulfuroso (H_2SO_3)	$H_2SO_{3(aq)} \rightleftharpoons 2 H^+_{(aq)} + SO_3^{2-}_{(aq)}$	$1,5 \cdot 10^{-2}$
Ácido cloroso ($HClO_2$)	$HClO_{2(aq)} \rightleftharpoons H^+_{(aq)} + ClO_2^-_{(aq)}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$
Ácido fosfórico (H_3PO_4)	$H_3PO_{4(aq)} \rightleftharpoons 3 H^+_{(aq)} + PO_4^{3-}_{(aq)}$	$7,6 \cdot 10^{-3}$
Ácido nitroso (HNO_2)	$HNO_{2(aq)} \rightleftharpoons H^+_{(aq)} + NO_2^-_{(aq)}$	$4,3 \cdot 10^{-4}$
Ácido fluorídrico (HF)	$HF_{(aq)} \rightleftharpoons H^+_{(aq)} + F^-_{(aq)}$	$3,5 \cdot 10^{-4}$
Ácido carbônico (H_2CO_3)	$H_2CO_{3(aq)} \rightleftharpoons 2 H^+_{(aq)} + CO_3^{2-}_{(aq)}$	$4,3 \cdot 10^{-7}$
Ácido hipocloroso ($HClO$)	$HClO_{(aq)} \rightleftharpoons H^+_{(aq)} + ClO^-_{(aq)}$	$3,0 \cdot 10^{-8}$
Ácido bórico (H_3BO_3)	$H_3BO_{3(aq)} \rightleftharpoons 3 H^+_{(aq)} + BO_3^{3-}_{(aq)}$	$7,2 \cdot 10^{-10}$
Ácido cianídrico (HCN)	$HCN_{(aq)} \rightleftharpoons H^+_{(aq)} + CN^-_{(aq)}$	$4,9 \cdot 10^{-10}$

AUMENTA A FORÇA DO ÁCIDO

Muitos ácidos apresentam mais de um hidrogênio ionizável e, por isso, a ionização é representada em várias etapas. Conhecidos como **ácidos polipróticos**, cada uma das etapas desse eletrólito tem a respectiva constante de ionização.

Ex: Etapas envolvidas em cada uma das ionizações do ácido sulfuroso (H_2SO_3):



Em razão da atração eletrostática, o próton é mais facilmente perdido da molécula neutra de H_2SO_3 do que do íon HSO_3^- carregado negativamente. Pode-se concluir que K_{a2} é muito menor que K_{a1} .

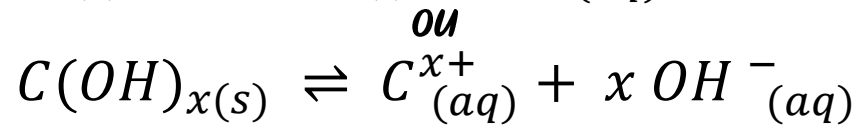
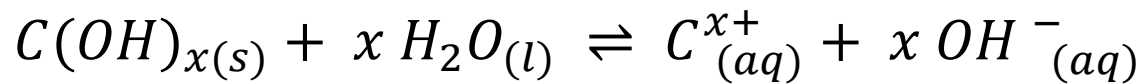
Em geral, é sempre mais fácil remover o primeiro próton de um ácido poliprótico do que o segundo, e assim sucessivamente. Em razão disso, os valores de K_a tornam-se menores à medida que os prótons são removidos. A primeira ionização acontece de forma mais intensa que as subsequentes e isso ocorre porque, a partir da segunda etapa, a atração elétrica do íon que ainda pode ionizar é mais forte que a anterior, sendo mais difícil formar outro cátion hidrogênio

A escala logarítmica também pode ser usada para comparar a força dos eletrólitos. Para ácidos, por exemplo, $pK_a = -\log K_a$.

Dessa forma,

Quanto maior o valor da constante de ionização ácida, menor o pK_a e mais forte o eletrólito.

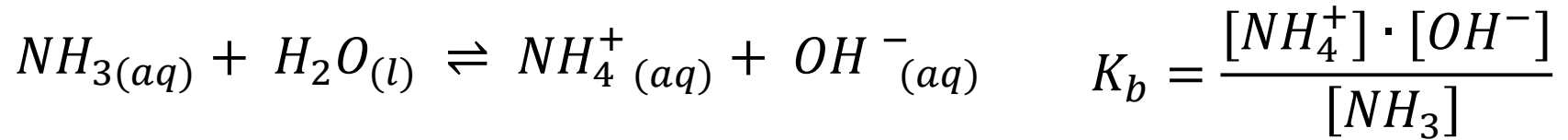
Assim como os ácidos fracos, as bases fracas também apresentam equilíbrio entre moléculas e íons, e também é possível expressar a dimensão da dissociação deste eletrólito pela constante de equilíbrio.



$$K_c = \frac{[C^{x+}] \cdot [OH^{-}]^x}{[C(OH)_x]}$$

A base fraca mais comum é a amônia - única base que não tem íon OH^- na sua fórmula. Pelo fato de não apresentar metal em sua composição, ao contrário das demais bases que se dissociam, a amônia se ioniza na água.

A expressão da constante de equilíbrio para essa reação é representada da seguinte maneira:



Em K_b , o índice inferior **b** indica que essa constante de equilíbrio se refere a um tipo particular de reação - a ionização ou dissociação de uma base fraca em água. Tem-se, então, que a constante **K_b** é chamada de **constante de dissociação básica**.

Quanto maior a constante de dissociação de uma base (K_b), maior a força do eletrólito e maior a $[OH^-]$ na solução.

As constantes de ionização ácida (K_a) e de dissociação básica (K_b) também podem ser generalizadas por K_i - **constante de ionização ou constante de dissociação iônica**.