

# EQUILÍBRIO IÔNICO

## EQUILÍBRIO IÔNICO

### Cálculos de pH – (3)

- 1) Gases que se dissolvem e se ionizam
- 2) Díbase forte
- 3) Díácido forte
- 4) Díácido fraco

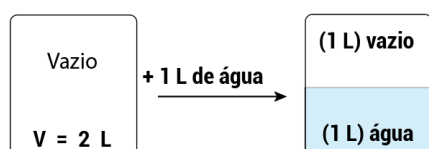
PROFESSOR: THÉ

LIÇÃO: 105

### 1) Gás Carbônico dissolvido em água

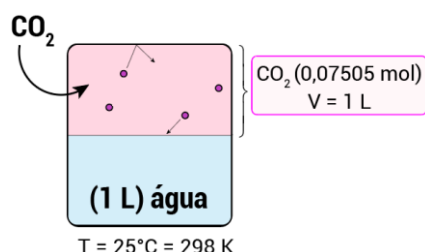
Examine o experimento:

Em um recipiente de 2L totalmente evacuado a 25°C, introduz-se 1L de água.



Desprezar o fenômeno de evaporação da água neste momento

Introduz-se o 0,07 505 mol de gás carbônico no espaço vazio (também de 1,0 L).



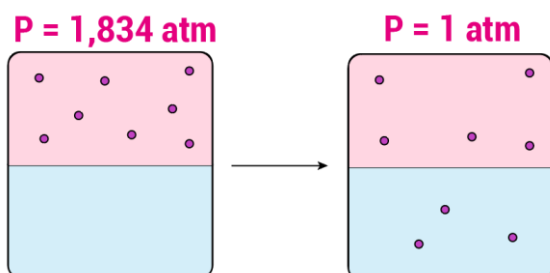
Com essa quantidade de CO<sub>2</sub> sua pressão no recipiente será 1,834 atm.

$$P V = n R T \quad \{R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} / \text{K} \cdot \text{mol}\}$$

$$P(1) = (0,07505)(0,082)(298)$$

$$P = 1,834 \text{ atm}$$

No contato com a superfície aquosa algumas moléculas de gás carbônico acabam mergulhando na água (dissolvendo-se).



Após certo tempo estabelece-se o equilíbrio entre as moléculas gasosas e as dissolvidas.

	CO <sub>2(g)</sub>	⇌	CO <sub>2(aq)</sub>
I	1,834 atm		0
R	- x		+ x
E	1,0 atm		?

Pelo esquema do equilíbrio apresentado determina-se quantos mols de CO<sub>2</sub> se dissolveram na água pela diferença de pressão sofrida pelo CO<sub>2</sub> ( $\Delta P = x$ )

$$1,834 - x = 1,0$$

$$x = 0,834 \text{ atm}$$

Número de mols de CO<sub>2</sub> que saíram do sistema gasoso (e dissolveram-se em água).

$$P V = n R T \quad \{T = 298 \text{ K}\}$$

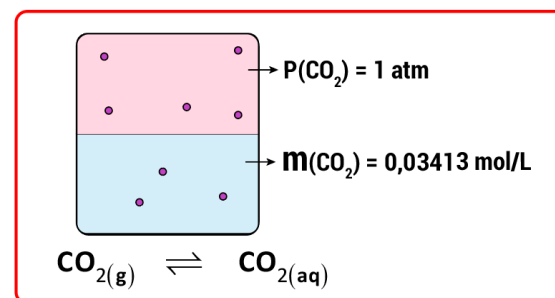
$$(0,834)(1) = n(0,082)(298)$$

$$n = 0,03413 \text{ mol}$$

Então a concentração molar do CO<sub>2</sub> na solução aquosa (considerando que não houve nenhuma variação de volume da água).

$$m = \frac{n_1}{V} \quad \{V = 1 \text{ L de água igual a 1 L de solução}\}$$

$$m = \frac{0,03413 \text{ mol}}{1,0 \text{ L}}$$



Ocorre que uma pequena porção do CO<sub>2</sub> dissolvido reage com a água produzindo íons.

	CO <sub>2(aq)</sub>	+	H <sub>2</sub> O	⇌	H <sup>+</sup>	+	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
I	0,03413				0		0
R	- x				+ x		+ x
E	0,034				x		x

Porção que se ioniza (x)

$$0,03413 - x = 0,034$$

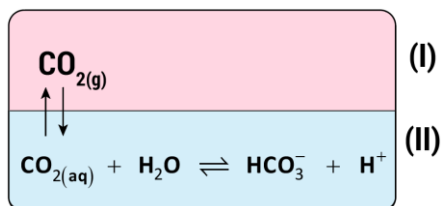
$$x = 0,00013 \text{ mol / L}$$

Seendo  $x = [H^+]$ , seu pH será:

$$pH = -\log[H^+]$$

$$= -\log(1,3 \cdot 10^{-4}) \cong 4$$

Daí, o  $CO_{2(aq)}$  participa de dois equilíbrios



Equilíbrio (I)

	$CO_{2(g)} \rightleftharpoons CO_{2(aq)}$
I	
R	
E	1,0 atm      0,034 mol/L

Equilíbrio (II)

	$CO_{2(aq)} + H_2O \rightleftharpoons HCO_3^- + H^+$		
I	$[CO_2]_i$	0	0
R	-x	x	x
E	0,034 mol/L	x	x

$[CO_2]_i$  é a concentração de  $CO_2$  imediatamente após sua dissolução. Parte dessa quantidade se ioniza, mas no equilíbrio o que importa é a concentração de  $CO_2$  quando o equilíbrio fica estabelecido.

## Simplificando alguns cálculos

### 1) Constante de Henry

Através do equilíbrio (I), determina-se o  $CO_{2(aq)}$  para ambos os equilíbrios, usando a Lei de Henry.

$$\left. \begin{aligned} S &= K_H \cdot P \\ K_H &= \frac{S}{P} \end{aligned} \right\} \begin{array}{l} \text{A solubilidade de um gás em um solvente} \\ \text{é diretamente proporcional à} \\ \text{pressão desse gás sobre o solvente} \end{array}$$

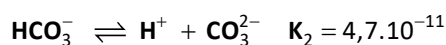
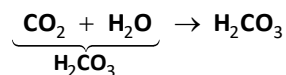
No exemplo do  $CO_2$  fica:

$$K_H = \frac{[CO_{2(aq)}]_e}{(P_{CO_{2(g)}})_e} \quad (e = \text{equilíbrio})$$

$$K_H = \frac{0,034 \text{ mol/L}}{1 \text{ atm}} = 0,034 \text{ mol/L} \cdot \text{atm}$$

## 2) Equilíbrio iônico do gás carbônico, $CO_2$

Por simplificação, considera-se o gás carbônico como ácido carbônico, realizando em seguida suas ionizações.



Note que a constante da segunda ionização é muito menor que a da primeira.

$$\frac{K_1}{K_2} = \frac{4,5 \cdot 10^{-7}}{4,7 \cdot 10^{-11}} \cong 10\,000$$

**POR ISSO, CONSIDERA-SE APENAS A PRIMEIRA IONIZAÇÃO**

### EXEMPLO - 1

Quantos mols de gás carbônico encontram-se dissolvidos em 6 litros de solução aquosa de  $\text{CO}_{2(\text{aq})}$  em equilíbrio com  $\text{CO}_{2(\text{g})}$  exercendo a pressão de 4 atm, na temperatura de  $25^\circ\text{C}$ ?

Dado:  $K_H = 0,034 \frac{\text{mol}}{\text{L} \cdot \text{atm}}$

#### RESOLUÇÃO

1) Determinando a concentração de  $\text{CO}_{2(\text{aq})}$  no equilíbrio pela Lei de Henry

$$K_H = \frac{[\text{CO}_{2(\text{aq})}]}{P_{\text{CO}_2}}$$

$$0,034 = \frac{[\text{CO}_2]}{4} \therefore [\text{CO}_2] = 0,136 \text{ mol/L}$$

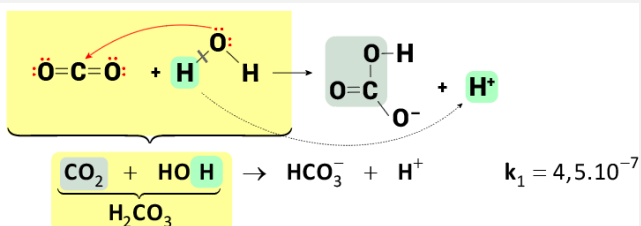
2) Número de mols de  $\text{CO}_2$  que permanecem dissolvidos (sem se ionizar) no equilíbrio

$$[\text{CO}_{2(\text{aq})}] = \frac{n_1}{V} \quad \{V = 6 \text{ L}\}$$

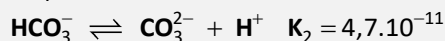
$$0,136 = \frac{n_1}{6} \therefore n_1 = 0,816 \text{ mol}$$

#### Considerações

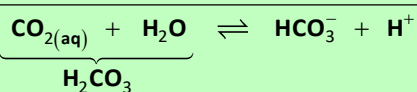
- 1) O ácido carbônico ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ ) praticamente não chega a se formar.  
O gás carbônico dissolvido reage com água, imediatamente.



- 2) A ionização do  $\text{HCO}_3^-$  é tão pequena que em geral é desprezada.



- 3) Reação a ser considerada será apenas a seguinte:



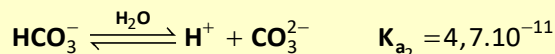
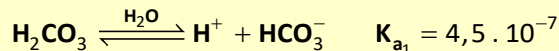
### EXEMPLO - 2

Calcular o pH de uma água de chuva numa região cuja concentração de  $\text{CO}_2$  no ar é de  $5 \cdot 10^2 \text{ ppm}$  em volume:

▷ Constante de Henry ( $K_H$ )

$$K_H = 0,04 \text{ mol/L} \cdot \text{atm}$$

▷ Constantes de ionização



▷  $\log 3 \cong 0,48$

#### RESOLUÇÃO

1) Transformação de ppm em termos de volume para ppm em termos de pressão

A proporção em volume para gases é a mesma que a proporção em número de mols que é a mesma que em pressão parcial em relação a pressão total.

Proporção		
Em volume	Em n° de mols (X)	Em pressão
$\frac{V_{\text{parcial}}}{V_{\text{TOTAL}}}$	$= \frac{n_1}{n_T} =$	$\frac{P_{\text{parcial}}}{P_{\text{TOTAL}}}$

2) Pressão do  $\text{CO}_2$  no ar atmosférico (1 atm)

$$\frac{5 \cdot 10^2 \text{ ppm (de CO}_2\text{)}}{5 \cdot 10^2 \text{ atm}} = \frac{10^6 \text{ atm}}{1 \text{ atm (ar atmosférico)}}$$

$$x = \frac{(5 \cdot 10^2)(1)}{(10^6)} = 5 \cdot 10^{-4} \text{ atm}$$

3) Lei de Henry para o equilíbrio

	$\text{CO}_{2(\text{g})} \rightleftharpoons \text{CO}_{2(\text{aq})}$
E	$5 \cdot 10^{-4} \quad [\text{CO}_2]_e$

$$K_H = \frac{[\text{CO}_{2(\text{aq})}]}{P_{\text{CO}_2}}$$

$$0,04 = \frac{[\text{CO}_{2(\text{aq})}]}{5 \cdot 10^{-4}}$$

$$[\text{CO}_{2(\text{aq})}] = (0,04)(5 \cdot 10^{-4})$$

$$= 2 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$$

4) Ionização do  $\text{CO}_2$  ( $K_1 = 4,5 \cdot 10^{-7}$ ) (Como  $K_1 \gg K_2$ , despreza-se o  $K_2$ )

	$\text{CO}_{2(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$		
I	?	0	0
R	-x	+x	+x
E	$2 \cdot 10^{-5}$	+x	+x

$$K_1 = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_2]}$$

$$4,5 \cdot 10^{-7} = \frac{(x)(x)}{2 \cdot 10^{-5}}$$

$$x^2 = 9 \cdot 10^{-12}$$

$$x = \sqrt{9 \cdot 10^{-12}} = 3 \cdot 10^{-6}$$

7) pH

Sendo  $x = [\text{H}^+]$ , então

$$\text{pH} = -\log[\text{H}^+]$$

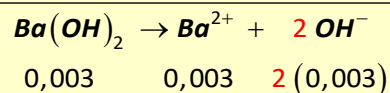
$$\begin{aligned} \text{pH} &= -(\log 3 \cdot 10^{-6}) \\ &= -(0,48 - 6) = 5,52 \end{aligned}$$

### b) Cálculo do pH de uma dibase forte

As bases de metais alcalinos terrosos são iônicas, daí as fórmulas que se encontram dissolvidas estão **totalmente** dissociadas.

#### EXEMPLO – 3

Calcular o pH de uma solução 0,003 molar de  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ .



#### RESOLUÇÃO

$$[\text{OH}^-] = 2(0,003) = 0,006 = 6 \cdot 10^{-3}$$

$$[\text{pOH}] = -(\log 6 \cdot 10^{-3}) = -(0,78 - 3) = 2,22$$

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

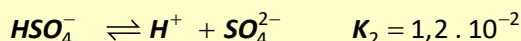
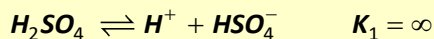
$$\text{pH} + 2,22 = 14 \therefore \text{pH} = 11,78$$

### c) Cálculo do pH de um diácido forte

Os ácidos são compostos moléculas e suas dissociações ocorrem em etapas. Cada etapa possui uma constante de ionização.

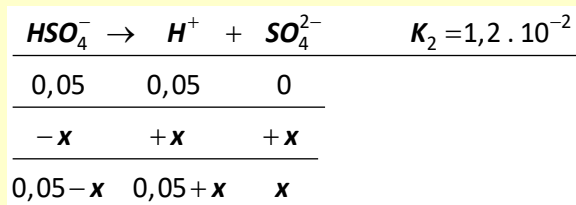
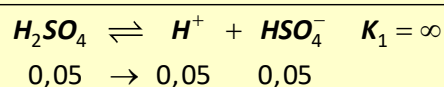
#### EXEMPLO – 4

Calcular o pH de uma solução de ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) a 0,05 mol/L



A primeira ionização do ácido sulfúrico é considerada completa, então a primeira constante ( $K_1$ ) é muito elevada, e foi arredondada para **infinita**.

#### 1ª RESOLUÇÃO



$$1,2 \cdot 10^{-2} = \frac{(0,05 + x)(x)}{(0,05 - x)}$$

$$1,2 \cdot 10^{-2} \cdot 5 \cdot 10^{-2} - 1,2 \cdot 10^{-2} x = 5 \cdot 10^{-2} x + x^2$$

$$x^2 + 6,2 \cdot 10^{-2} x - 6 \cdot 10^{-4} = 0$$

$$x = \frac{-6,2 \cdot 10^{-2} \pm \sqrt{(6,2 \cdot 10^{-2})^2 - (4)(1)(-6 \cdot 10^{-4})}}{2}$$

$$x = \frac{-6,2 \cdot 10^{-2} \pm \sqrt{38,44 \cdot 10^{-4} + 24 \cdot 10^{-4}}}{2}$$

$$x = \frac{-6,2 \cdot 10^{-2} \pm \sqrt{62,44 \cdot 10^{-4}}}{2} = 0,85 \cdot 10^{-2}$$

$$[H^+] = 5 \cdot 10^{-2} + 0,85 \cdot 10^{-2} = 5,85 \cdot 10^{-2}$$

$$pH = -(\log 5,85 \cdot 10^{-2}) = 1,23$$

### 2ª RESOLUÇÃO

Considerando apenas a primeira ionização

$$[H^+] = 5 \cdot 10^{-2} M \rightarrow pH = 1,3$$

### 3ª RESOLUÇÃO

Considerando as duas ionizações completas

$$[H^+] = 2(5 \cdot 10^{-2}) = 10^{-1} \rightarrow pH = 1$$

O resultado mais próximo do valor verdadeiro é aquele que considera o ácido forte com (apenas uma) ionização completa.

$$(1,2 \cong 1,3)$$

### d) Cálculo do pH de um diácido fraco

#### EXEMPLO – 5

Calcular o pH de uma solução de ácido sulfuroso ( $H_2SO_3$ ) a 0,05 molar

$$K_1 = 1,3 \cdot 10^{-2}$$

$$K_2 = 6,3 \cdot 10^{-8}$$

$H_2SO_3 \rightleftharpoons H^+ + HSO_3^- \quad K_1 = 1,3 \cdot 10^{-2}$		
0,05	0	0
-x	+x	+x
0,05 - x	x	x

$$1,3 \cdot 10^{-2} = \frac{(x)(x)}{(5 \cdot 10^{-2} - x)} \rightarrow 6,5 \cdot 10^{-4} - 1,3 \cdot 10^{-2}x = x^2$$

$$x^2 + 1,3 \cdot 10^{-2}x - 6,5 \cdot 10^{-4} = 0$$

$$x = \frac{-1,3 \cdot 10^{-2} \pm \sqrt{(1,3 \cdot 10^{-2})^2 - 4(1)(-6,5 \cdot 10^{-4})}}{2}$$

$$x = \frac{-1,3 \cdot 10^{-2} \pm \sqrt{1,69 \cdot 10^{-4} + 26 \cdot 10^{-4}}}{2} = 1,98 \cdot 10^{-2}$$

$$x = 2 \cdot 10^{-2}$$

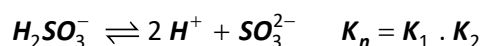
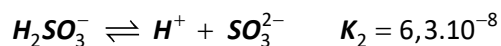
Sendo  $K_1 \gg K_2$  considera-se apenas a constante  $K_1$

$$pH = -\log [H^+]$$

$$pH = -\log 2 \cdot 10^{-2}$$

$$pH = -(0,3 - 2) \therefore pH = 1,7$$

A segunda ionização é muito menor que a primeira. Em geral é de 10 000 a 1 000 000 vezes menor que a primeira.



$$K_n = 1,3 \cdot 10^{-2} \cdot 6,3 \cdot 10^{-8} = 8,2 \cdot 10^{-10}$$

$$K_n = \frac{[H^+]^2 [SO_3^{2-}]}{[H_2SO_3]}$$

A equação global **NÃO** pode ser usada nas resoluções de exercícios, a não ser que se conheçam todas as outras concentrações no equilíbrio, menos uma, a procurada.

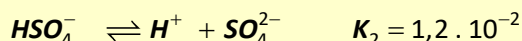
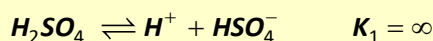
## Complemento

### Cálculo do pH de uma solução de ácido sulfúrico

Além da maneira apresentada, há também outro caminho para se determinar o pH, baseado no **balanço de carga**, no **balanço material** e na **constante de equilíbrio da segunda ionização**,  $K_{a2}$  usando o mesmo exemplo apresentado na ligação.

#### EXEMPLO – 6

Calcular o pH de uma solução de ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) a 0,05 mol/L



A primeira ionização do ácido sulfúrico é considerada completa, então a primeira constante ( $K_1$ ) é muito elevada, e foi arredondada para **infinita**.

#### RESOLUÇÃO

Em todas as resoluções existe uma **aproximação inicial** que é considerar o ácido como 100% ionizado, inclusive nesta.

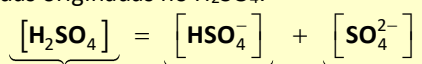
##### 1) Balanço de carga

O número total de cargas positivas é igual ao de negativas.

$$(1) \quad [H^+] = [HSO_4^-] + 2[SO_4^{2-}]$$

##### 2) Balanço material

O número de espécies que contém sulfato são todas originadas no  $H_2SO_4$ .



$$(2) \quad 0,05 = [HSO_4^-] + [SO_4^{2-}]$$

##### 3) Diminuindo o número de incógnitas:

Subtrair (1) - (2) = (3)

$$\begin{array}{rcl} (1) & [H^+] & = [HSO_4^-] + 2[SO_4^{2-}] \\ - & (2) & 0,05 = [HSO_4^-] + [SO_4^{2-}] \\ \hline (3) & [H^+] - 0,05 & = 0 + [SO_4^{2-}] \end{array}$$

Concentração de sulfato  $[SO_4^{2-}]$

$$(3) \quad [SO_4^{2-}] = [H^+] - 5 \cdot 10^{-2}$$

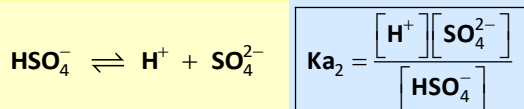
4) Usando a concentração de sulfato ( $[SO_4^{2-}]$ ) para achar a de hidrogenossulfato ( $[HSO_4^-]$ ).

Substituir (3) em (2)

$$(2) - 0,05 = \frac{[HSO_4^-]}{[HSO_4^-] + [H^+] - 5 \cdot 10^{-2}} + \frac{[SO_4^{2-}]}{[H^+] - 5 \cdot 10^{-2}}$$

$$(4) \quad [HSO_4^-] = 10 \cdot 10^{-2} - [H^+]$$

##### 5) Usando a constante de equilíbrio da segunda ionização



$$1,2 \cdot 10^{-2} = \frac{[H^+][H^+] - 5 \cdot 10^{-2}}{(10 \cdot 10^{-2} - [H^+])}$$

$$12 \cdot 10^{-4} - 1,2 \cdot 10^{-2} [H^+] = [H^+]^2 - 5 \cdot 10^{-2} [H^+]$$

$$[H^+]^2 - 5 \cdot 10^{-2} [H^+] + 1,2 \cdot 10^{-2} [H^+] - 12 \cdot 10^{-4} = 0$$

$$[H^+]^2 - 3,8 \cdot 10^{-2} [H^+] - 12 \cdot 10^{-4} = 0$$

##### 6) Resolvendo a equação de 2º grau

$$ax^2 + bx + c = 0 \quad \begin{cases} x = [H^+] \\ a = 1, b = -3,8 \cdot 10^{-2}, c = -12 \cdot 10^{-4} \end{cases}$$

Resolvendo o discriminante ( $\Delta$ )

$$\Delta = b^2 - 4ac$$

$$\Delta = (-3,8 \cdot 10^{-2})^2 - 4(1)(-12 \cdot 10^{-4})$$

$$\Delta = 14,44 \cdot 10^{-4} + 48 \cdot 10^{-4}$$

$$\Delta = 62,44 \cdot 10^{-4}$$

$$\sqrt{\Delta} = \sqrt{62,44 \cdot 10^{-4}} = 7,90 \cdot 10^{-2}$$

$$x = \frac{-b \pm \sqrt{\Delta}}{2a}$$

$$x_1 = \frac{-(-3,8 \cdot 10^{-2}) + 7,9 \cdot 10^{-2}}{2(1)} \rightarrow x_1 = 5,85 \cdot 10^{-2}$$

$$x_2 = \frac{-(-3,8 \cdot 10^{-2})}{2(1)} \rightarrow x_2 = -1,9 \cdot 10^{-2} \quad \text{não convém}$$

Sendo  $x = [H^+]$ , o pH será:

$$pH = -\log [H^+]$$

$$pH = -(\log 5,85 \cdot 10^{-2})$$

$$= -(0,767 - 2) \therefore pH = 1,23$$