

Pró-Ensino De Físico-Química



Pró-Ensino

UNIDADE 3
EQUILÍBRIO QUÍMICO

Fisico-Quínica



UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO CENTRO UNIVERSITÁRIO NORTE DO ESPÍRITO SANTO PRÓ-ENSINO DE FÍSICO-QUÍMICA

UNIDADE 3

Equilíbrio Químico

Aluna do curso de Farmácia:

Jéssica Giacomin Suprani

São Mateus, ES 2024

Sumário

INTRODUÇÃO	3
1 A ENERGIA DE GIBBS E O EQUILÍBRIO QUÍMICO	4
1.1 Princípio de Le Chatelier	6
2 O EQUILÍBRIO QUÍMICO	8
2.1 Equilíbrio de Transferência de Prótons	8
2.1.1 Teoria de Brønsted-Lowry	8
2.1.2 Protonação e Desprotonação	9
2.2 Sais em água	12
2.2.1 Titulações ácido-base	13
2.3 Equilíbrio de solubilidade	17
2.3.1 Efeito do íon comum	18
2.3.2 Efeito da adição de outros sais	19
2.3.3 Efeito do pH	19
REFERÊNCIAS	21

INTRODUÇÃO

Como bem sabemos, a área da farmácia é ampla e sua relação com a físico-química é abrangente, assim, a termodinâmica e sua conexão com a físico-química é de extrema relevância. O estudo das leis que regem o comportamento dos sistemas termodinâmicos não apenas nos permite entender fenômenos naturais como a conversão de energia, mas também tem aplicação prática em inúmeras situações do nosso dia a dia. Um dos exemplos mais claros dessa relação é a compreensão do funcionamento dos motores a combustão, presentes em veículos automotores e em diversas indústrias. O conhecimento desses processos ajuda a entender como nosso corpo reage a mudanças de temperatura e como podemos auxiliar o tratamento de condições médicas relacionadas, como a hipotermia ou hipertermia. Além disso, em ambientes hospitalares, o controle adequado da temperatura é essencial para garantir o armazenamento seguro de medicamentos e produtos biológicos termossensíveis. A aplicação dos princípios termodinâmicos estende-se também à indústria farmacêutica, especialmente no desenvolvimento e fabricação de medicamentos. A síntese química de fármacos muitas vezes envolve reações exotérmicas ou endotérmicas, e o conhecimento dos processos termodinâmicos é crucial para otimizar os rendimentos e reduzir custos na produção.

Para mais informações a respeito da físico-química na área farmacêutica, recomendamos a leitura do livro "Físico-química aplicada à farmácia" escrito por Helson Moreira da Costa.

Boa leitura!

1 A ENERGIA DE GIBBS E O EQUILÍBRIO QUÍMICO

A termodinâmica química é usada para prever se uma mistura de reagentes tem tendência espontânea a se transformar em produtos, mas não só isso! Agora vamos relacioná-la diretamente com o equilíbrio químico.

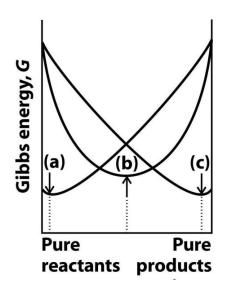


Figura 1 - O equilíbrio e a Energia Livre de Gibbs

Fonte: Physical Chemistry for the Life Sciences, 2006.

A figura 1 demonstra essa íntima relação da Energia Livre de Gibbs com o equilíbrio. Recorde-se que uma transformação sempre tende a menor energia de Gibbs possível. Analisando o gráfico podemos fazer 3 conclusões distintas: primeiramente, observamos 3 pontos (a, b e c). No momento a, podemos dizer que não ocorre reação, pois o ΔG não é mínimo na formação de produtos. No momento b, com o seguimento temos um momento de equilíbrio entre reagentes e produtos. Já no momento c, podemos afirmar que ocorrerá reação, pois teremos a redução do ΔG até seu mínimo, comprovando sua espontaneidade. Temos agora que compreender dois conceitos que conversam entre si: quociente de reação e constante de equilíbrio.

Considere uma equação geral:

$$aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$$

Assim:

$$Q = \frac{aC^c aD^d}{aA^a aB^b}$$

Onde:

- A, B, C e D são as espécies químicas envolvidas;
- a, b, c e d são os coeficientes estequiométricos na equação química balanceada;
- aJ é a atividade da espécie J.

O quociente de reação é um estágio arbitrário onde o equilíbrio ainda não foi atingido. Quando o sistema chega no equilíbrio, temos o quociente de reação no equilíbrio, considerada como a constante de equilíbrio. Compreenda então, o equilíbrio como sendo o momento em que reações opostas acontecem numa mesma velocidade, ou seja, a velocidade de formação de reagentes é idêntica à velocidade de formação de produtos, logo, para que o equilíbrio ocorra, nem os reagentes nem os produtos podem escapar do sistema. Os equilíbrios químicos explicam uma gama de fenômenos naturais e apresentam diferentes importâncias no âmbito industrial.

Dessa forma, a relação entre o ΔGr e a constante de equilíbrio é dada por:

$$\Delta Gr = -RT \cdot \ln K$$

- Se K>1, produtos são dominantes e a reação é termodinamicamente possível
- Se K<1, reagentes são dominantes.

Quando relacionamos a espontaneidade ao equilíbrio temos dois novos conceitos:

- Reações exergônicas (reação que libera energia de trabalho) Para k>1 e
 ΔG<0.
- Reações endergônicas (reação que usa a energia de trabalho) Para k<1 e
 ΔG>0.

PARA FIXAR

Calcule a constante de equilíbrio da reação de formação da amônia,
 a 25°C. Dado: △G = - 40 kJ/mol.

$$NH_2(g) + H_2(g) \rightleftharpoons NH_3(g)$$

Para acessar a resolução dos exercícios dessa e de outras apostilas, <u>clique aqui!</u>

Para auxiliar os seus estudos, você pode acessar nossos mapas mentais, para esse conteúdo, <u>clique aqui!</u>

1.1 Princípio de Le Chatelier



Henri Louis Le Châtelier (1850 - 1936), foi um químico e metalurgista francês, nascido em 1850 em Paris. Contribuiu significativamente para o desenvolver da termodinâmica e em 1888, ficou conhecido pela descoberta do equilíbrio químico, através do Princípio de Le Chatelier (1888), sobre relações entre variações de temperatura e pressão.

Ele também promoveu a aplicação de química na indústria francesa, na produção de amoníaco, cimento, aço e cerâmica. Entre os livros que publicou, destacaram-se Science and Industry (1925) e Method in the Experimental Sciences (1936).

Saiba mais sobre Le Chatelier em: https://www.explicatorium.com/biografias/le-chatelier.html

"Quando um sistema em equilíbrio é sujeito a uma perturbação, a composição do sistema se ajusta de modo a minimizar o efeito da perturbação". Vamos entender agora que perturbações são essas e como posso ajustá-las para retornar ao equilíbrio.

Efeito da adição de substâncias

Observe um exemplo:

A seguinte reação acontece até se atingir o equilíbrio.

$$CO_{(g)} + H_2O_{(g)} \rightleftharpoons CO_{2(g)} + H_{2(g)}$$

Supondo uma adição de hidrogênio gasoso no sistema, o que acontecerá com o equilíbrio? Essa questão é facilmente respondida pensando que temos que drenar o

excesso para manter o equilíbrio. Assim: se temos excesso de produto, precisamos produzir mais reagente, deslocando o equilíbrio para a esquerda.

Efeito da pressão e alteração de volume

Observe um exemplo:

A seguinte reação acontece até se atingir o equilíbrio.

$$3H_{2(g)} + N_{2(g)} \rightleftharpoons 2NH_{3(g)}$$

Supondo uma redução do volume do recipiente, o que acontecerá com o equilíbrio? Ao diminuir o volume do recipiente onde ocorre a reação, o sistema irá favorecer o sentido que produz um menor número total de mols de substâncias gasosas, de forma a restabelecer o equilíbrio. Assim, uma vez que no lado dos reagentes há 4 mols de gás e no lado dos produtos há 2 mols de gás, diminuir o volume do recipiente onde ocorre a reação favorece o sentido direto da reação.

Efeito da temperatura

Observe um exemplo:

A seguinte reação acontece até se atingir o equilíbrio.

$$2H_{2(g)} + O_{2(g)} \rightleftharpoons 2H_{2}O_{(g)}$$

Supondo uma redução de temperatura e sabendo que o processo é exotérmico, o que acontecerá ao equilíbrio, como se reestabelecerá? Pense o calor como sendo um produto da reação, já que ela libera calor. Se retiramos o calor, o sistema favorece a reação direta, a fim de produzir energia na forma de calor e restabelecer o equilíbrio.

Importante ressaltar que o uso de catalisadores acelera uma reação, mas não afeta a constante de equilíbrio, o principal agente envolvido neste processo é a temperatura, conforme é demonstrado pela equação de Vant'Hoff:

$$\ln K' - \ln K = \frac{\Delta Hr}{R} \cdot \left(\frac{1}{T}\right) - \left(\frac{1}{T'}\right)$$

Onde:

- K' = Nova constante de equilíbrio;
- K = Constante antes da perturbação;
- ΔHr = Entalpia padrão da reação;

- R = Constante dos gases;
- T = Temperatura em K inicial;
- T' = Temperatura em K final.

Ou seja, se a reação é endotérmica, o aumento de temperatura favorece a formação de produtos, ou seja, há um aumento da constante de equilíbrio. Se estamos falando de uma reação exotérmica, o aumento de temperatura vai desfavorecer a reação e a constante vai ser reduzida.

2 O EQUILÍBRIO QUÍMICO

2.1 Equilíbrio de Transferência de Prótons

A compreensão de ácidos e bases, bem como suas reações, vão muito além da análise química. No âmbito da saúde, entender esse equilíbrio iônico entre ácidos e bases é essencial para o entendimento de condições metabólicas, danos e morte celular. Para tanto, é válido ressaltar que o H + (um próton ou hidrogênio livre) não existe em água isoladamente, sempre estará ligada à molécula de água, formando o íon hidrônio (H₃O+).

2.1.1 Teoria de Brønsted-Lowry

Segundo a teoria de Brønsted-Lowry de ácidos e bases, um ácido é um doador de prótons e uma base é um receptor de prótons. O próton, que no presente contexto representa o íon hidrogênio, H⁺, tem uma grande mobilidade, portanto, ácidos e bases em água estão sempre em equilíbrio com as suas contrapartes protonadas ou não. Assim sendo, um ácido HA, como o HCN, estabelece instantaneamente o equilíbrio:

$$HA_{(aq)} + H_2 0_{(l)} \rightleftharpoons H_3 O_{(aq)}^+ + A_{(aq)}^-$$

Assim, podemos inferir a constante K de equilíbrio como:

$$K = \frac{a_{H_3 \ 0_{(aq)}^+} \ a_{A_{(aq)}^-}}{a_{HA_{(aq)}} a_{H_2 0_{(l)}}}$$

Situação semelhante ocorre em bases, como a amônia (NH₃):

$$B_{(aq)} + H_2 0_{(l)} \rightleftharpoons BH_{(aq)}^+ + OH_{(aq)}^-$$

Assim, podemos inferir a constante K de equilíbrio como:

$$K = \frac{a_{B_{(aq)}} a_{OH_{(aq)}}}{a_{B_{(aq)}} a_{H_20_{(l)}}}$$

Nesses equilíbrios, A- é a base conjugada do ácido HA, e BH+ é o ácido conjugado da base B. Mesmo na ausência de um ácido ou de uma base, a transferência de prótons ocorre entre as moléculas de água, e, assim, o equilíbrio de auto-protólise ou autoionização da água ocorre. Observe:

$$2H_2 O_{(l)} \rightleftharpoons H_3 O_{(aq)}^+ + OH_{(aq)}^-$$

$$K = \frac{a_{H_3 O_{(aq)}^+} a_{OH_{(aq)}^-}}{a_{H_2 O_{(l)}}^2}$$

Disto surgem duas importantes relações: pH e pOH, definidos como:

$$pH = -\log \left[H_3 O^+\right]$$

$$pOH = -\log [OH^{-}]$$

2.1.2 Protonação e Desprotonação

Todas as soluções a serem tratadas são extremamente diluídas que nos permitem considerar a água presente como praticamente pura. Ao fazermos a_{H2O} = 1, para todas as soluções aqui consideradas obteremos:

Para ácidos de maneira simplificada, a constante de ionização se dará:

$$Ka = \frac{[H30^+] \cdot [A^-]}{[HA]}$$

As constantes, como o nome diz são tabeladas a uma determinada temperatura, e para efeitos de cálculo e simplificação, são representadas pelo log de Ka, sendo denominadas pKa. Assim:

$$pKa = -log Ka$$

O valor da constante de acidez indica a extensão da ocorrência da transferência de prótons em equilíbrio em solução aquosa. Quanto menor o valor de Ka e maior o valor de pKa, menor a concentração de moléculas desprotonadas.

Da mesma maneira, temos Kb e pKb:

$$Kb = \frac{[BH^+] \cdot [OH^-]}{[B]}$$

$$pKb = -log Kb$$

Uma base forte está totalmente protonada em solução, tendo Kb > 1. Já uma base fraca não está totalmente protonada em água, tendo Kb < 1.

De forma semelhante, tem-se também predefinida a constante de auto-protólise da água, Kw:

$$Kw = [H30^+].[OH^-]$$

Sendo Kw à 25° C = $1x10^{-14} \rightarrow logo$: pKw = $-log 1x10^{-14} \rightarrow pKw = 14,00$. É justamente a partir disto que surge a famosa escala de pH, muito utilizada na farmácia. Tirando o logo dos dois lados da equação obtemos:

$$14 = pH + pOH$$

Outras relações úteis a serem obtidas:

$$Ka \times Kb = Kw$$

Simplificando teremos:

$$pKa + pKb = pKw$$

A implicação dessa relação é que Ka aumenta quando Kb diminui, para manter, dessa forma, o produto igual à constante Kw. Ou seja, à medida que a força de uma base diminui, a força de seu ácido conjugado aumenta, e vice-versa.

Grau de Desprotonação de ácidos

O grau de desprotonação de um ácido fraco em solução depende da sua constante de acidez e da concentração inicial do ácido, a concentração de sua preparação. A fração desprotonada, é dada por:

$$f(desprotonada) = \frac{[base\ conjugada\ no\ equilibrio]}{[conc.\ inicial\ do\ \'acido]}$$

Grau de Protonação de bases

O grau de protonação de uma base fraca em solução depende da sua constante de basicidade e da concentração inicial da base, a concentração de sua preparação. A fração protonada, é dada por:

$$f(protonada) = \frac{[\acute{a}cido\ conjugado\ no\ equil\'{i}brio]}{[conc.\ inicial\ da\ base]}$$

Normalmente, os exercícios pedem para calcular a composição de equilíbrio da solução. Assim sendo, usamos uma técnica em que x é a variação da concentração molar de íons H_3O^+ necessária para se atingir o equilíbrio. Após a determinação de x, podemos calcular o pH = -log x. Como podemos prever que o grau de desprotonação é pequeno (o ácido é fraco), usamos a aproximação de ser x muito pequeno para simplificar as equações, obtendo assim uma equação de segundo grau ($y=ax^2 + b$). Após encontrar o valor de x, é possível calcular a fração desprotonada do ácido.

Ácidos polipróticos e anfipróticos

Um ácido poliprótico é um composto molecular que pode ceder mais de um próton. Dois exemplos são o ácido sulfúrico, H₂SO₄, que pode ceder até dois prótons, e o ácido fosfórico, H₃PO₄, que pode ceder até três prótons.

Para todos os casos, Ka₂ é menor que Ka₁, pois o segundo próton é mais difícil de ser removido, devido, em parte, à carga negativa do HA⁻, o que atrai a carga positiva do H⁺ e impede sua saída. Já uma espécie anfiprótica é uma molécula ou um íon que pode tanto receber como ceder prótons. Por exemplo, o HCO₃⁻ pode agir como um ácido (formando CO₃²⁻) e como uma base (formando H₂CO₃). O problema que desejamos

tratar é o do pH de uma solução de um sal com um ânion anfiprótico, como, uma solução de NaHCO₃. Teremos um meio ácido ou básico? Neste caso, usamos a expressão:

$$pH = \frac{1}{2}(pKa1 + pKa2)$$

PARA FIXAR

2. Calcule o pH de uma solução de ácido ascórbico (C₆H₈O₆) 50 mg/cm³ (MM= 176,1, pKa= 4,17).

PARA FIXAR

3. O ácido acético, que empresta um sabor azedo ao vinagre, é produzido por oxidação do etanol por bactérias em bebidas fermentadas, tais como vinho e cidra:

$$CH_3CH_2OH$$
 (aq) + $O_2 \Rightarrow CH_3COOH + H_2O$

Determine o pH e a fração das moléculas de CH₃COOH desprotonadas em uma solução 0,5M de CH₃COOH, dado Ka = 1,8 x 10⁻⁵

Para acessar a resolução dos exercícios dessa e de outras apostilas, <u>clique aqui!</u>

Para auxiliar os seus estudos, você pode acessar nossos mapas mentais, para esse conteúdo, <u>clique aqui!</u>

2.2 Sais em água

Os íons presentes quando um sal é adicionado à água podem ter caráter ácido ou básico, alterando, assim, o pH da solução. Por exemplo, quando adicionamos cloreto de amônio à água, são formados um ácido (NH₄+) e uma base (Cl⁻). Neste caso, a solução final será ácida devido à força do íon amônio quando comparado ao íon cloreto.

Vale ressaltar também que a determinação do pH da solução é feita da mesma maneira que para um ácido ou uma base 'convencional'.

2.2.1 Titulações ácido-base

As constantes de acidez têm um papel importante nas titulações ácido-base, pois elas podem ser utilizadas para determinar o valor de pH que indica o ponto estequiométrico conhecido com Ponto de Equivalência, onde uma quantidade equivalente de ácido foi adicionada a dada quantidade de base. O gráfico do pH do analito x volume do titulante adicionado é chamado de curva de pH. Observe no exemplo a seguir, no gráfico 1, uma curva de pH de uma titulação de ácido forte e base forte, formando sal e água.

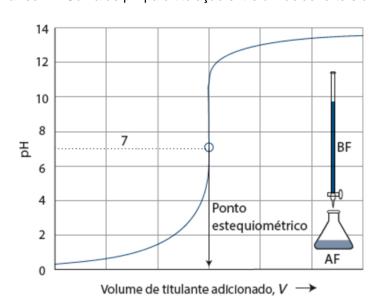


Gráfico 1 - Curva de pH para titulação entre um ácido forte e uma base forte

Fonte: ATKINS, Peter; PAULA, Julio De. Físico-Química: Fundamentos. 6°ed.

Supondo a seguinte reação:

$$HCl(aq) + NaOH(aq) \rightarrow NaCl(aq) + H_2O(l)$$

Inicialmente, o analito (ácido clorídrico) tem um pH baixo. No ponto estequiométrico, os íons presentes na solução (os íons Na⁺ e os íons Cl⁻) têm pouca influência no pH, de modo que o pH é praticamente o da água pura, ou seja, pH = 7. Após o ponto estequiométrico, quando se adiciona base a uma solução neutra, o pH sobe rapidamente para um valor elevado.

Supondo agora uma titulação entre um ácido fraco e uma base forte, naturalmente o pH será mais básico, ou seja, maior que 7. Já uma titulação entre um ácido forte e uma base mais fraca, gerará um meio ácido. Se tivermos um ácido fraco, pela teoria já explicada anteriormente, vocês podem pressupor que HA será mais abundante do que os íons A⁻ na solução. Além disso, quando HA está presente, produz uma quantidade de íons H₃O⁺ maior que os provenientes da auto-protólise da água.

Supondo a seguinte titulação: 20mL de ácido acético 0,1 M com NaOH 0,20 M a 25°C.

Ao adicionarmos o titulante (NaOH), parte do ácido é convertida em sua base conjugada de acordo com a reação:

$$CH_3COOH(aq) + OH^-(aq) \rightleftharpoons H_2O(l) + CH_3CO_2^-(aq)$$

Suponhamos agora que titulante suficiente é adicionado para produzir uma concentração [base] da base conjugada e simultaneamente reduz a concentração do ácido para [ácido]. Então, como o ácido e sua base conjugada permanecem em equilíbrio, temos:

$$CH_3COOH(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + CH_3CO_2^-(aq)$$

Aplicando o conhecimento de constantes anteriormente discutido e isolando o íon hidrônio temos:

$$Ka = \frac{[H30^+] \cdot [A^-]}{[HA]}$$

$$[H30^+] = \frac{Ka \cdot [HA]}{[A^-]}$$

Aplicando log dos dois lados, obtemos a equação de Handerson-Hasselbalch:

$$pH = pKa - log \frac{[HA]}{[A^-]}$$

No ponto a meia distância do ponto estequiométrico, no qual a quantidade de base adicionada é suficiente para neutralizar a metade da quantidade inicial de ácido, as concentrações de ácido e base são iguais; logo $pH \approx pKa$.

A variação lenta do pH quando as concentrações do ácido e da base conjugadas são quase iguais, é o fundamento da ação tamponante, denominada assim pois a solução torna-se capaz de se opor à variação do seu pH quando há pequenas adições de ácidos ou bases. Uma solução tampão ácida é aquela que estabiliza o pH de uma solução em um valor abaixo de 7. Em geral, essa solução é preparada utilizando-se um ácido fraco (por exemplo, ácido acético), e um sal que forneça a sua base conjugada (por exemplo, acetato de sódio). Uma solução tampão básica estabiliza o pH da solução em um valor acima de 7, e é preparada utilizando-se uma base fraca (por exemplo, amônia) e um sal que forneça o seu ácido conjugado (por exemplo, cloreto de amônio).



Tampões biológicos

A função normal das células do organismo depende de uma série de processos enzimáticos e metabólicos, que só ocorrem em condições específicas de pH, temperatura, osmolaridade.

O organismo produz naturalmente uma série de ácidos e bases e apresenta em nosso sistema uma série de tampões biológicos que permitem a estabilidade das estruturas e processos no meio intracelular e extracelular. Vamos conhecer alguns deles!

Três sistemas são importantes para regulação do pH:

- Tampões biológicos intracelulares (fosfato e proteína);
- Órgãos denominados enunctórios: pulmões (que atuam na excreção ou captação de dióxido de carbono ácido volátil) e rins (que agem na excreção de prótons e na regulação das espécies alcalinas);
- Tampões biológicos extracelulares (bicarbonato e hemoglobina).

Saiba mais sobre esses processos em:

https://professor.ufrgs.br/sites/default/files/lucasalvares/files/poligrafo_3_tampoes_biologicos_-.pdf

Indicadores

A mudança acentuada do valor do pH nas proximidades do ponto estequiométrico de uma titulação ácido-base é a base da detecção por indicadores. Um indicador ácido-base é uma substância orgânica solúvel em água, em constante equilíbrio, com formas de colorações diferentes. Todo o cuidado deve ser tomado na escolha de um indicador, de tal forma que a mudança de sua cor ocorra em um pH apropriado para uma dada titulação. Mais especificamente, precisamos igualar o ponto de viragem e o ponto estequiométrico.



Efeito indicador das Antocianinas

Após a clorofila, as antocianinas são o mais importante grupo de pigmentos de origem vegetal compondo o maior grupo de pigmentos solúveis em água do reino vegetal e são encontradas em maior quantidade nas angiospermas. Suas funções são variadas, sendo a principal delas a ação antioxidante, além de atuarem indiretamente promovendo a cor das plantas e, gerando atração à polinização. Em solução aquosa, as antocianinas se encontram na forma de uma mistura de diferentes estruturas químicas em equilíbrio: cátion flavilium (vermelho), base anidra quinoidal (azul), pseudo-base carbitol (incolor), e chalcona (incolor ou levemente amarela).

Saiba mais em: ANTOCIANINAS: UMA BREVE REVISÃO DAS CARACTERÍSTICAS ESTRUTURAIS E DA ESTABILIDADE - Toni Jefferson Lopes; Marcelo Fonseca Xavier, Mara Gabriela Novy Quadri, Marintho Bastos Quadri.

2.3 Equilíbrio de solubilidade

Um sólido se dissolve em um solvente até que a solução e o soluto sólido estejam em equilíbrio. Neste ponto, a solução está saturada, e sua concentração molar é a solubilidade molar do sólido. Uma vez que as duas fases – o soluto sólido e a solução – estão em equilíbrio dinâmico, podemos utilizar o conceito de equilíbrio para discutir a composição da solução saturada.

Vários fatores relacionados às forças de interação podem cumprir um papel decisivo na solubilidade de solutos em solventes: dipolos, constante dielétrica, capacidade de formar pontes de hidrogênio. Uma constante dielétrica elevada, como encontrada em solventes polares, por exemplo, reduz as interações atrativas entre íons de cargas opostas, por exemplo.

Se a dissolução for exotérmica, como ocorre geralmente com gases, a solubilidade irá decrescer com o aumento de temperatura. Uma dissolução endotérmica, conforme ocorre com grande parte dos sólidos e líquidos, implica que a solubilidade irá aumentar com o aumento de temperatura, segundo o Princípio de Le Chatelier.

Quanto à parte entálpica, considerando-se as interações específicas entre solvente e soluto, temos:

- Remoção de uma molécula de soluto do cristal;
- Geração de uma cavidade no solvente;
- Inserção da molécula de soluto na cavidade do solvente (solvatação/hidratação).
 Quanto à parcela entrópica, há dois fatores opostos que determinam o processo da dissolução:
- Dispersão do soluto no meio do solvente, que é acompanhada de um grande aumento de desordem (ΔS_{dissol} > 0), e o aumento do seu grau de ordenamento do solvente nas proximidades do soluto (ΔS_{dissol} < 0).

O equilíbrio heterogêneo entre um composto iônico muito pouco solúvel, como o hidróxido de cálcio, Ca (OH)₂, e seus íons em uma solução aquosa é:

$$Ca(OH)_2 \rightleftharpoons Ca^{2+} + 2OH^-$$

A constante de equilíbrio para um equilíbrio iônico desse tipo, lembrando que o sólido não aparece na expressão da constante de equilíbrio porque sua atividade é igual a 1, é chamada de constante de solubilidade (ou 'produto de solubilidade') -> Kps.

Logo:

$$Kps = [Ca^{2+}].[OH^{-}]^{2}$$

Observe na tabela 1 algumas constantes de solubilidade (Kps) à 25°C.

Tabela 1 – Produto de solubilidade de alguns sais à 25°C

Compound	Formula	K_{sp}			
Aluminum phosphate	AlPO ₄	$9.84 \cdot 10^{-21}$	Beryllium hydroxide	Be(OH) ₂	$6.92 \cdot 10^{-22}$
Barium bromate	Ba(BrO ₃) ₂	$2.43 \cdot 10^{-4}$	Bismuth arsenate	BiAsO ₄	$4.43 \cdot 10^{-10}$
Barium carbonate	BaCO ₃	$2.58 \cdot 10^{-9}$	Bismuth iodide	BiI ₃	$7.71 \cdot 10^{-19}$
Barium chromate	BaCrO ₄	$1.17 \cdot 10^{-10}$	Cadmium arsenate	$Cd_3(AsO_4)_2$	$2.2 \cdot 10^{-33}$
Barium fluoride	BaF ₂	$1.84 \cdot 10^{-7}$	Cadmium carbonate	CdCO ₃	$1.0 \cdot 10^{-12}$
Barium hydroxide	$Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$	$2.55 \cdot 10^{-4}$	Cadmium fluoride	CdF ₂	$6.44 \cdot 10^{-3}$
octahydrate			Cadmium hydroxide	Cd(OH),	$7.2 \cdot 10^{-15}$
Barium iodate	Ba(IO ₃) ₂	$4.01 \cdot 10^{-9}$	Cadmium iodate	Cd(IO ₂) ₂	$2.5 \cdot 10^{-8}$
Barium iodate monohydrate	$Ba(IO_3)_2 \cdot H_2O$	$1.67 \cdot 10^{-9}$	Cadmium oxalate trihydrate	CdC,O, 3H,O	$1.42 \cdot 10^{-8}$
Barium molybdate	BaMoO ₄	$3.54 \cdot 10^{-8}$	Cadmium phosphate	Cd ₂ (PO ₄) ₂	$2.53 \cdot 10^{-33}$
Barium selenate	BaSeO ₄	$3.40 \cdot 10^{-8}$	Calcium carbonate (calcite)	CaCO.	$3.36 \cdot 10^{-9}$
Barium sulfate	BaSO ₄	$1.08 \cdot 10^{-10}$	Calcium fluoride	CaF,	$3.45 \cdot 10^{-11}$
Barium sulfite	BaSO ₃	$5.0 \cdot 10^{-10}$	Calcium hydroxide	Ca(OH)	$5.02 \cdot 10^{-6}$

Fonte: Handbook of Chemistry and Physics

2.3.1 Efeito do íon comum

O princípio de que a constante de equilíbrio permanece inalterada mesmo que as concentrações individuais das espécies possam variar pode ser aplicado a constantes de solubilidade, permitindo, assim, a avaliação do efeito da adição de espécies químicas a uma solução.

Observe por Le Chatelier o que ocorre quando numa solução de cloreto de prata é adicionado cloreto de sódio:

- Nesse caso, o Cl⁻ é o íon comum.
- Se [Cl⁻] aumenta, o equilíbrio fará com que a solubilidade se reduza e podemos medir isso quantitativamente utilizando a metodologia de cálculo em tabela para avaliar as concentrações no equilíbrio.

PARA FIXAR

4. Calcule a solubilidade molar de CaF2 a 25°C em uma solução que é:

a) 0,010 mol/L em Ca (NO₃)₂

b) 0,010 mol/L em NaF

Dados: Kps= 3.9×10^{-11}

Para acessar a resolução dos exercícios dessa e de outras apostilas, clique aqui!

Para auxiliar os seus estudos, você pode acessar nossos mapas mentais, para esse conteúdo, clique aqui!

2.3.2 Efeito da adição de outros sais

Mesmo um sal que não tenha nenhum íon em comum com um sal muito pouco solúvel pode afetar a solubilidade deste último. Por exemplo: quando um sal solúvel é adicionado à solução de um sal pouco solúvel, os numerosos íons do primeiro formam atmosferas iônicas em torno dos íons do sal pouco solúvel. Devido ao abaixamento de energia resultante, o sal pouco solúvel adquire uma tendência maior de se dissolver, fenômeno denominado atmosfera iônica.

2.3.3 Efeito do pH

Quando se pensa em substâncias com grupos químicos ionizáveis, há 3 pontos a se considerar:

Grau de ionização;

Tamanho molecular;

Interações com o solvente.

Os fármacos ou substâncias ácidas → dissolvem-se facilmente em ambiente básico, com pH>7.

A solubilidade total é dada por:

$$pH - pKa = \log\left(\frac{S - So}{So}\right)$$

Os fármacos ou substâncias básicas → dissolvem-se facilmente em pH ácido, com pH<7.

A solubilidade total é dada por:

$$pKa - pH = \log\left(\frac{S - So}{So}\right)$$

A solubilidade de moléculas pequenas em membranas biológicas é de grande importância do ponto de vista farmacológico → Diretamente relacionado com parâmetros de solubilidade de fármacos são correlacionados com a velocidade de absorção.

PARA FIXAR

5. Qual o pH abaixo do qual a sulfadiazina (pKa= 6,48) começará a precipitar em um líquido de infusão, sendo que a concentração molar inicial de sulfadiazina de sódio é e 4 x 10 ⁻² mol dm⁻³ e a solubilidade da sulfadiazina é 3,07 x 10⁻⁴mol dm ⁻³

Para acessar a resolução dos exercícios dessa e de outras apostilas, <u>clique aqui!</u>

Para auxiliar os seus estudos, você pode acessar nossos mapas mentais, para esse conteúdo, <u>clique aqui!</u>

REFERÊNCIAS

ATKINS, Peter; PAULA, Julio De. **Físico-Química**: Fundamentos. 6. ed. Rio de Janeiro: gen/LTC, 2009. p. 13-35.

COSTA, H. M. D. **Físico-Química Aplicada à Farmácia**. 1. ed. Rio de Janeiro: SESES, 2018.

FLORENCE, Alexander T.; ATWOOD, David. **Princípios Físico-Químicos em Farmácia**. 2. ed. São Paulo: Pharmabooks, 2011.

NETZ, Paulo A.; ORTEGA, George G. **Fundamentos de Físico-Química**: Uma abordagem conceitual para as ciências farmacêuticas. 1. ed. Porto Alegre: ARTMED, 2002.