

Semana 25

Equilíbrio Iônico da Água



Lei de Diluição de Ostwald

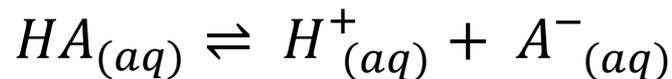
Assim como as constantes de ionização ou de dissociação iônica (K_a ou K_b), o grau de ionização ou de dissociação (α) também pode ser utilizado para comparar a força entre os eletrólitos. Porém, além da temperatura, seu valor depende da concentração da solução analisada.

A expressão matemática que relaciona a constante de ionização (K_i) com a concentração em quantidade de matéria por volume ($[]$) e o grau de ionização (α) de um ácido ou uma base foi deduzida pela primeira vez no final do século XIX, pelo químico germânico Friedrich Wilhelm Ostwald (1853-1932).



Friedrich Wilhelm Ostwald estudou as constantes de afinidade de ácidos e bases e as velocidades de reação.

Ao estudar os equilíbrios iônicos de monoácidos e monobases fracas, Ostwald estabeleceu a **Lei da Diluição**. Para deduzir a expressão que traduz essa lei, considere o equilíbrio simplificado de um monoácido:



	$HA_{(aq)}$	\rightleftharpoons	$H^+_{(aq)}$	+	$A^-_{(aq)}$
Quantidade de matéria inicial	n		0		0
Quantidade de matéria que se ioniza ou se dissocia/quantidade de matéria que se forma	$n \cdot \alpha$		$n \cdot \alpha$		$n \cdot \alpha$
Quantidade de matéria final	$n - (n \cdot \alpha)$		$n \cdot \alpha$		$n \cdot \alpha$
Concentração em quantidade de matéria no equilíbrio	$\frac{n - (\alpha \cdot n)}{V}$ $[] \cdot (1 - \alpha)$		$\frac{(\alpha \cdot n)}{V}$ $\alpha \cdot []$		$\frac{(\alpha \cdot n)}{V}$ $\alpha \cdot []$

Assim, no equilíbrio há:

$$[HA] = [] \cdot (1 - \alpha)$$

$$[H^+] = \alpha \cdot []$$

$$[A^-] = \alpha \cdot []$$

Portanto: $K_i = \frac{[H^+] \cdot [A^-]}{[HA]}$

$$K_i = \frac{\alpha \cdot [] \cdot \alpha \cdot []}{[] \cdot (1 - \alpha)}$$

$$K_i = \frac{\alpha^2 \cdot []}{(1 - \alpha)}$$

Independentemente do equilíbrio que representa um ácido ou uma base, a concentração dos íons é determinada por meio da multiplicação do grau de ionização pela concentração (em mol/L) inicial do eletrólito. Assim, $[ions] = \alpha \cdot []$.

Para eletrólitos cujo grau de ionização é inferior a 5% ($0 < \alpha < 5\%$), considera-se que o valor de $(1 - \alpha)$ seja aproximadamente igual a 1, simplificando a Equação de Ostwald,

$$K_i = \alpha^2 \cdot []$$

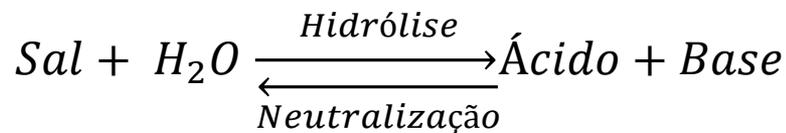
Em qualquer constante de equilíbrio, o seu valor está diretamente relacionado à temperatura do sistema. Dessa maneira, pela expressão matemática da Lei de Diluição, verifica-se que, sob mesma temperatura, o produto $\alpha^2 \cdot []$ deve permanecer constante. Consequentemente, quando uma solução de um monoácido fraco ou de uma monobase fraca é diluída, a concentração em quantidade de matéria ($[]$) diminui, e o grau de ionização ou de dissociação (α) aumenta.

Quanto mais diluída a solução, ou seja, quanto menor a concentração de um monoácido fraco ou de uma monobase fraca, maior o seu grau de ionização ou de dissociação, a dada temperatura.

Hidrólise Salina

*Em geral, quando os sais se dissolvem em água, dissociam-se completamente em íons. Muitos desses íons são capazes de reagir com o solvente e, como consequência, determinar o comportamento ácido ou alcalino da solução aquosa do sal. A interação entre os íons provenientes do sal com a água é denominada **hidrólise salina**.*

Como os sais, originalmente, são formados por reações ácido-base, considera-se que a hidrólise de um sal é um processo inverso ao da neutralização.



A hidrólise é uma reação de equilíbrio que ocorre em pequena extensão entre a água e os cátions e/ou ânions provenientes da dissociação de um sal. Assim, para prever o comportamento de um sal hidrolisado, é imprescindível conhecer a força dos principais ácidos e bases.

Em Funções Inorgânicas, estudou-se que:

*De maneira simplificada, é possível verificar a **força de um ácido inorgânico** por meio de regras práticas.*

- Entre os **hidrácidos**, são considerados fortes: HCl, HBr, e HI. HF é moderado e os demais, fracos.*
- Para os **oxiácidos**, a força pode ser prevista pela diferença entre o número de oxigênios presentes na fórmula (y) e o número de hidrogênios ionizáveis (x).*



- $y - x = 3$ ou $2 \therefore$ forte; Ex.: $HBrO_4$, H_2SO_4 , $HClO_3$, e $HClO_4$.*
- $y - x = 1 \therefore$ moderado; Ex.: H_3PO_4 , H_2SO_3 , HNO_2 e $HClO_2$.*
- $y - x = 0 \therefore$ fraco. Ex.: H_3BO_3 e $HClO$.*

Essa regra é baseada em observações experimentais e funciona bem para a maioria dos casos, exceção ao H_2CO_3 , que não é moderado. Por ser instável, esse ácido se decompõe em gás carbônico e água. Como a decomposição ocorre mais facilmente que a ionização, α é baixo, ou seja, esse ácido é considerado fraco.

A força de uma base está relacionada ao seu grau de dissociação. Simplificadamente:

- *Bases fortes → em geral, com grau de dissociação superior a 50% ($\alpha > 50\%$). Dependendo das condições de temperatura e diluição, esse valor pode chegar a 100%.*

Ex.: bases de metais alcalinos (grupo 1) e as de alguns metais alcalino terrosos (grupo 2), como Ca(OH)_2 , Sr(OH)_2 e Ba(OH)_2 .

- *Bases fracas → em geral, com grau de dissociação igual ou inferior a 5% ($\alpha \leq 5\%$).*

Ex.: bases dos metais de transição (grupos 3 a 12), dos metais dos grupos 13, 14 e 15 e de alguns alcalino terrosos (grupo 2), como o Mg(OH)_2 , e o hidróxido de amônio.

A interação entre um dos íons provenientes do sal e as moléculas de água faz com que as propriedades da solução salina sejam indicadas pelo comportamento do seu cátion e/ou ânion constituinte. Com isso, o pH de uma solução aquosa de um sal pode ser previsto qualitativamente considerando-se os íons dos quais o sal é composto.

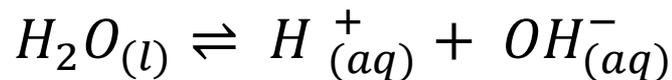
De acordo com essa interação, os sais podem ser agrupados da seguinte maneira.

- **Sal derivado de ácido forte e base fraca**

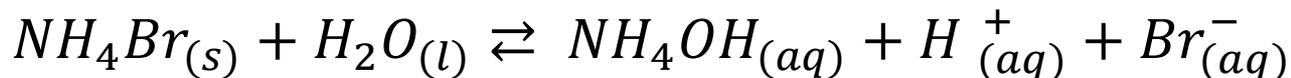
Ao se dissolver o brometo de amônio na água, por exemplo, seus íons se dissociam do retículo cristalino, conforme a equação:



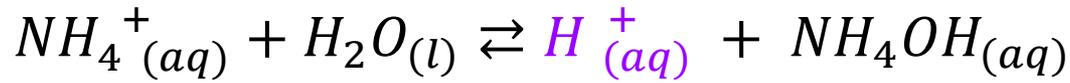
Porém, deve-se considerar a presença de íons H^+ e OH^- provenientes da autoionização da água.



A água, ao interagir com os íons liberados na dissociação do sal, forma um ácido e uma base, conforme a seguinte hidrólise:



O ácido bromídrico, por ser forte, se mantém ionizado. E o hidróxido de amônio, base fraca, prevalece na forma associada. Com isso, a solução formada apresenta maior concentração de íons H^+ do que íons OH^- , ou seja, seu caráter é ácido ($\text{pH} < 7$). Esses fatos comprovam que ocorre a hidrólise do cátion derivado da base fraca. A equação iônica do processo representa melhor a reação com a água, justificando a acidez da solução.

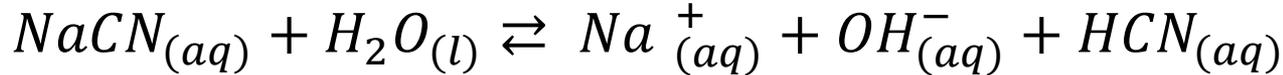
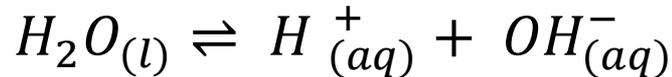


- **Sal derivado de ácido fraco e base forte**

Para esse caso, considere a dissolução do cianeto de sódio na água, conforme a equação:

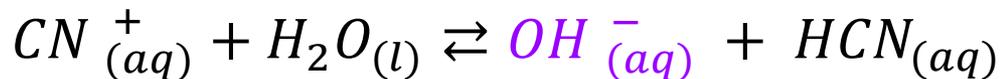
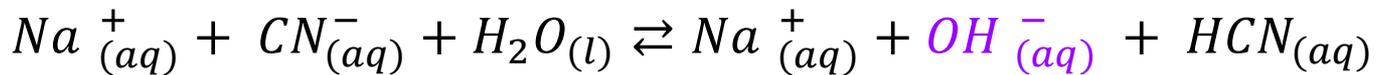


A presença de íons H^+ e OH^- , provenientes da autoionização da água, produz, com os íons liberados do retículo cristalino, um ácido e uma base.



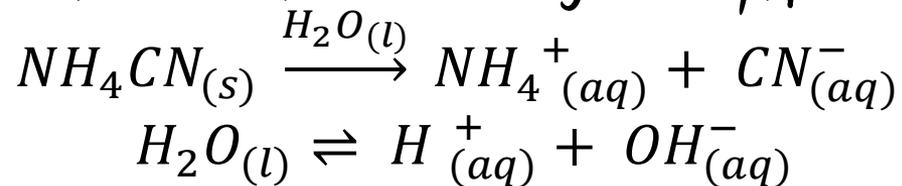
Nessa hidrólise, o ácido cianídrico, fraco, se mantém na forma molecular. E o hidróxido de sódio, base forte, se dissocia. Por apresentar concentração de íons OH^- maior que a concentração de íons H^+ , a solução tem caráter básico ($pH > 7$).

Para melhor representar a hidrólise do ânion derivado do ácido fraco, tem-se a seguinte equação iônica, que justifica a alcalinidade da solução.

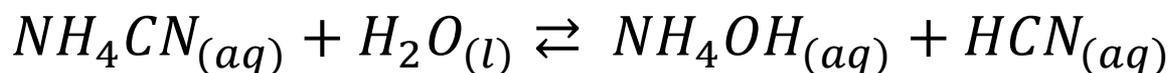


- *Sal derivado de ácido fraco e base fraca*

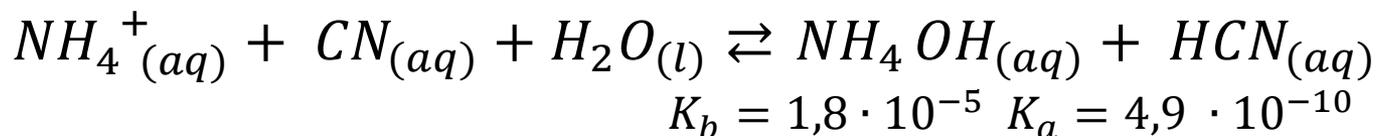
A dissolução do cianeto de amônio na água exemplifica essa situação:



A análise da solução aquosa de cianeto de amônio indica a presença de um ânion e de um cátion, ambos capazes de reagir com a água.



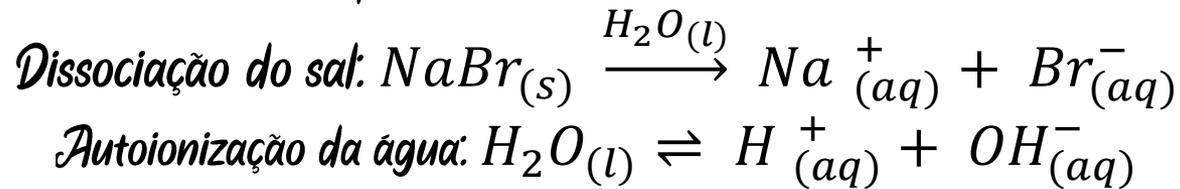
Dessa maneira, pode-se dizer que a interação entre os íons existentes na solução e nas moléculas da água ocorre pela hidrólise do cátion e do ânion, derivados do ácido e da base, ambos fracos.



Para definir, nesse tipo de hidrólise, o caráter da solução, é necessário comparar as constantes de ionização do ácido (K_a) e da base (K_b). No exemplo, como a constante da base é maior que a constante do ácido, a solução é básica.

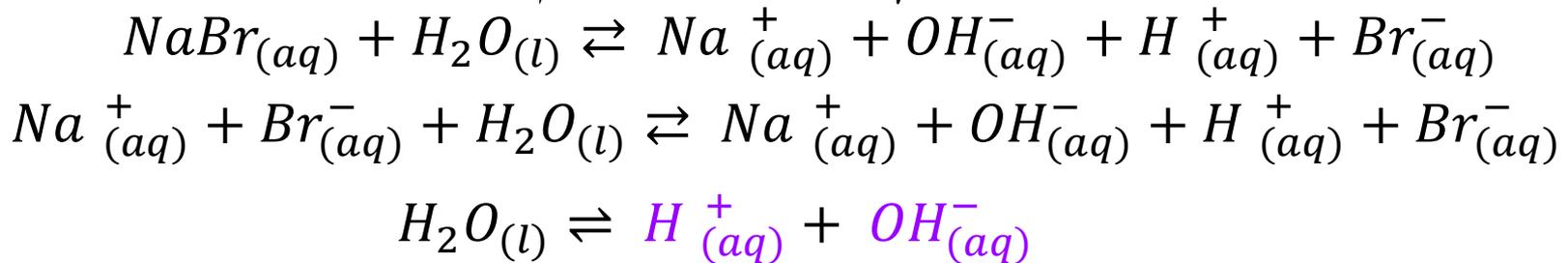
- *Sal derivado de ácido forte e base forte*

Para sais de ácido e base, ambos fortes, os íons se encontram cercados pelas moléculas de água em um processo chamado de solvatação.



Os íons $Na^+_{(aq)}$ e $OH^-_{(aq)}$ praticamente não se associam, pois o hidróxido de sódio é uma base forte. Da mesma forma, os íons $H^+_{(aq)}$ e $Br^-_{(aq)}$ não se agregam, pois o ácido bromídrico é forte.

Em razão disso, não ocorre hidrólise significativa nem do cátion nem do ânion, e o meio permanece neutro ($pH = 7$).



Como as concentrações de H^+ e de OH^- são iguais entre si, confirma-se que a solução é neutra.

Sistema-Tampão

Em quase todos os processos biológicos, em medicamentos e em muitos processos químicos, é importante que o pH não desvie muito de determinado valor, mantendo-se praticamente constante.

Um sistema (em geral, solução) com a propriedade de manter o pH praticamente constante mesmo quando é adicionado a ele um ácido ou uma base forte é chamado de tampão.

Muitas das reações que ocorrem nos seres vivos são extremamente sensíveis ao pH. Por essa razão, o corpo humano mantém um considerável e complexo sistema de tampões.

Os tampões são geralmente formados por um ácido ou uma base fraca e o sal correspondente.

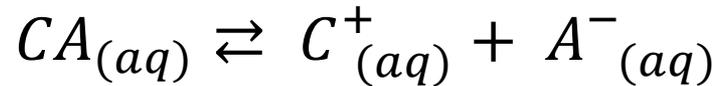
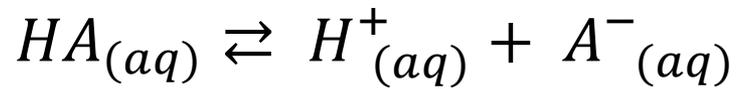
- Tampão ácido → ácido fraco e o sal do ácido*

Ex.: ácido carbônico (H_2CO_3)/hidrogenocarbonato (HCO_3^-)

- Tampão básico → base fraca e o sal da base*

Ex.: hidróxido de amônio (NH_4OH)/ion amônio (NH_4^+)

Para compreender o funcionamento de um sistema-tampão, considere as equações genéricas que representam uma solução formada por um ácido fraco (HA) e o sal desse ácido (CA).



Ao adicionar a esse tampão uma base forte, o íon OH^- , proveniente dessa base, consome o íon H^+ do equilíbrio. Isso faz com que o ácido não ionizado se ionize para repor o H^+ consumido e evitar grandes variações de pH .

Ao contrário, ao adicionar um ácido forte, a concentração de íon H^+ aumenta. Dessa maneira, o H^+ , proveniente do ácido que foi acrescentado, consome o íon A^- do sal, originando o ácido não ionizado para evitar grandes variações de pH .