EQUILÍBRIO IÔNICO

Hidrólise de sais - 3

1) Cálculo do pH de um sal

d) Hidrólise do ânion e do cátion

e) Bicarbonato de sódio

PROFESSOR: THÉ **LIÇÃO: 109**

2. Cálculo do pH de um sal

d) Hidrólise do cátion e do ânion

Determinação da constante de hidrólise (K_h) do formiato de amônio (NH_4CHO_2).

$$\boxed{K_b(NH_3) = 1{,}8.10^{-5} \qquad K_a(HCHO_2) = 1{,}8.10^{-4}}$$

1) Dissolução do sal e dissociação

$$(NH_4)(CHO_2)_{(s)} \rightarrow NH^+_{4(aq)} + CHO^-_{2(aq)}$$

2) Hidrólises

$$NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons NH_3 + \underbrace{H^+}_{H_3O^+} \qquad K_1 = \frac{[NH_3][H^+]}{[NH_4^+]}$$

$$CHO_2^- + H_2O \rightleftharpoons CHO_2H + OH^- \qquad K_2 = \frac{[CHO_2H][OH^-]}{[CHO_2^-]}$$

3) Reação do H^+ com OH^-

Os íons H^+ formados na primeira hidrólise reagem com os OH^- da segunda, formando água.

$$H^+ + OH^- \rightleftharpoons H_2O_{(l)} \qquad K_3 = \frac{1}{[H^+][OH^-]} = \frac{1}{K_w}$$

4) Somando as três reações

$$\begin{array}{lcll}
NH_4^+ & \rightleftharpoons & NH_3 + \cancel{H^+} & K_1 \\
CHO_2^- + \cancel{H_2O} & \rightleftharpoons & CHO_2H + \cancel{OH^-} & K_2 \\
\cancel{H^+} + \cancel{OH^-} & \rightleftharpoons & \cancel{H_2O} & K_3 \\
\hline
NH_4^+ + CH_2O^- & \rightleftharpoons & NH_3 + CHO_2H & K_h
\end{array}$$

Constante de equilíbrio da reação global encontrada

$$\boxed{K_h = \frac{[NH_3][CHO_2H]}{[NH_4^+][CH_2O^-]}}$$

Sabendo que a **constante de hidrólise** é obtida pelo produto das constantes K_1, K_2, e K_3 dos três equilíbrios simultaneamente, $K_h = (K_1)(K_2)(K_3)$.

K_1 é a constante de acidez do íon amônio $[K_a(NH_4^+)]$ que é obtida pela constante da base conjugada

$$\boxed{[K_a(NH_4^+)] = \frac{K_w}{K_b(NH_3)}}.$$

$$K_1 = K_a(NH_4^+) = \frac{[NH_3][H^+]}{[NH_4^+]}.$$

K_2 é a constante de basicidade do íon formiato $[K_b(CHO_2^-)]$ que é obtida pela constante do ácido conjugado.

$$\boxed{K_b(CHO_2^-) = \frac{K_w}{K_a(CHO_2H)}}$$

$$K_2 = K_b(CHO_2^-) = \frac{[CHO_2H][OH^-]}{[CH_2O^-]}$$

K_3 é a constante da reação de formação da água a partir dos íons H^+ e OH^-, logo é o inverso do K_w

$$\boxed{K_3 = \frac{1}{K_w}} = \frac{1}{[H^+][OH^-]}$$

4) A constante de hidrólise é então:

$$\boxed{K_h = (K_1)(K_2)(K_3)}$$

$$K_h = [K_a(NH_4^+)][K_b(CHO_2^-)\left(\frac{1}{K_w}\right)]$$

$$K_h = \left[\frac{K_w}{K_b}\right]\left[\frac{\cancel{K_w}}{K_a}\right]\left(\frac{1}{\cancel{K_w}}\right)$$

$$\boxed{K_h = \frac{K_w}{K_a.K_b}}$$

Valor da constante de hidrólise do formiato de amônio

$$K_h = \frac{10^{-14}}{(1{,}8.10^{-5})(1{,}8.10^{-4})} = \boxed{3{,}1.10^{-6}}$$

5) Determinação do pH de uma solução 0,1 molar de formiato de amônio.

Reação de hidrólise

	NH_4^+	+ CHO_2^-	⇌ NH_3	+ CHO_2H
I	0,1	0,1	0	0
R	x	x	x	x
E	0,1−x	0,1−x	x	x

$$K_h = \frac{[NH_3][CHO_2H]}{[NH_4^+][CHO_2^-]}$$

$$3{,}1.10^{-6} = \frac{x^2}{(0{,}1 - x)^2}$$

$$\sqrt{3{,}1.10^{-6}} = \sqrt{\frac{x^2}{(0{,}1 - x)^2}}$$

$$1{,}8.10^{-3} = \frac{x}{0{,}1 - x}$$

$$x = 1{,}8.10^{-3}(0{,}1) - 1{,}8.10^{-3}x$$

$$1x + \underbrace{\cancel{1{,}8.10^{-3}x}}_{0} = 1{,}8.10^{-4}$$

$$\boxed{x = 1{,}8.10^{-4}}$$

6) Examinando o equilíbrio do amônio, NH_4^+, por exemplo,

$$NH_4^+ \rightleftharpoons NH_3 + H^+$$
$$\underbrace{0{,}1 - \cancel{x}}_{0} \qquad 1{,}8.10^{-4} \qquad z$$

$$K_a(NH_4^+) = \frac{K_W}{K_b(NH_3)} = \frac{[NH_3][H^+]}{[NH_4^+]}$$

$$\frac{10^{-14}}{1{,}8.10^{-5}} = \frac{1{,}8.10^{-4}[H^+]}{0{,}1}$$

$$0{,}55.10^{-9} = 1{,}8.10^{-3}[H^+]$$

$$[H^+] = 3{,}1.10^{-7}$$

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

$$pH = -(\log 3{,}1.10^{-7}) = \boxed{6{,}5}$$

OBS.: Na realidade, as concentrações de NH_4^+ e CHO_2^- após a hidrólise não são iguais, mas aproximadamente iguais. Então, o resultado achado está *aproximadamente correto.*

Cálculo do pH de um sal cujo cátion e o ânion sofrem hidrólise (outro tratamento)

Calcular o pH da solução 0,1 molar de **formiato de amônio** (NH_4CH_2O)

1) Dissociação

$$NH_4CHO_2 \rightarrow NH_4^+ + CHO_2^-$$
$$0{,}1 \qquad 0{,}1 \qquad 0{,}1$$

2) Hidrólises:

	NH_4^+ $\rightleftharpoons$	NH_3	+ H^+
I	0,1	0	0
R	x	x	x
E	0,1−x	x	x

$$K_{a_2} = \frac{[NH_3][H^+]}{[NH_4^+]} \therefore [NH_3] = \frac{K_{a_2}[NH_4^+]}{[H^+]}$$

	CHO_2^-	+ H_2O $\rightleftharpoons$	CHO_2H	+ OH^-
I	0,1		0	0
R	y		y	y
E	0,1−y		y	y

$$K_b = \frac{K_W}{K_{a_1}} \qquad K_b = \frac{[CHO_2H][OH^-]}{[CHO_2^-]}$$

$$[CHO_2H] = \frac{K_b[CHO_2^-]}{[OH^-]}$$

3) Agora serão criadas mais equações:

O **balanço de massa** e o **balanço de carga.**

Balanço de massa:

$$[NH_4^+]_i = [CHO_2^-]_i$$

$$[NH_4^+]_e + [NH_3]_e = [CHO_2^-]_e + [CHO_2H]_e$$

i = início ; e = equilíbrio

Balanço de carga:

$$\sum \text{cargas positivas} = \sum \text{cargas negativas}$$

$$[NH_4^+]_e + [H^+]_e = [CHO_2^-]_e + [OH^-]_e$$

4) Subtraindo as duas equações, no equilíbrio, diminui o número de incógnitas.

$$-\begin{cases} \cancel{[NH_4^+]} + [NH_3] = \cancel{[CHO_2^-]} + [CHO_2H] \\ \cancel{[NH_4^+]} + [H^+] = \cancel{[CHO_2^-]} + [OH^-] \end{cases}$$

$$[NH_3] - [H^+] = [CHO_2H] - [OH^-]$$

$$[NH_3]-[CH_2OH]=[H^+]-[OH^-]$$

$$\frac{K_{a_2}[NH_4^+]}{[H^+]}-\frac{K_b[CHO_2^-]}{[OH^-]}=[H^+]-[OH^-]$$

5) Multiplicando por $\boxed{[H^+]}$

$$\frac{K_{a2}[NH_4^+]}{\cancel{[H^+]}}\cancel{[H^+]}-\frac{K_b[CHO_2^-]}{[OH^-]}[H^+]=[H^+][H^+]-[OH^-][H^+]$$

$$K_{a_2}[NH_4^+]-\frac{K_b[CHO_2^-]}{\frac{K_w}{[H^+]}}[H^+]=[H^+]^2-K_w$$

$$K_{a_2}[NH_4^+]-\frac{K_b[CHO_2^-]}{K_w}[H^+]^2+K_w=[H^+]^2$$

$$K_{a2}[NH_4^+]+K_w=[H^+]^2+\frac{K_b[CHO_2^-]}{K_w}[H^+]^2$$

$$[H^+]^2+\frac{K_b[CHO_2^-]}{K_w}[H^+]^2 = K_{a2}[NH_4^+]+K_w$$

6) Multiplicando por K_w

$$[H^+]^2(K_w)+\frac{K_b[CHO_2^-]}{\cancel{(K_w)}}[H^+]^2\cancel{(K_w)}=K_{a2}[NH_4^+]K_w+(K_w)(K_w)$$

$$[H^+]^2(K_w+K_b[CHO_2^-])=K_{a2}[NH_4^+]K_w+(K_w)^2$$

$$[H^+]^2=\frac{K_{a2}[NH_4^+]K_w+\overbrace{\cancel{(K_w)^2}}^{0}}{\underbrace{\cancel{K_w}}_{0}+K_b[CHO_2^-]}$$

$$\boxed{K_w \ll K_b[CHO_2^-] \quad e \quad (K_w)^2 \ll K_{a2}[NH_4^+]K_w}$$

7) Após fazer as aproximações

$$[H^+]=\sqrt{\frac{K_{a2}\cancel{[NH_4^+]}K_w}{K_b\cancel{[CHO_2^-]}}}=\sqrt{K_{a2}\frac{K_w}{K_b}}$$

$$\boxed{[NH_4^+]\cong[CHO_2^-]}$$

$$\text{Como}: \boxed{\frac{K_w}{K_b}=K_{a1}}$$

$$[H^+]=\sqrt{K_{a2}\,.\,K_{a1}}=\boxed{(K_{a1}\,.\,K_{a2})^{\frac{1}{2}}}$$

8) Extraindo (– log)

$$-\log[H^+]=-\log(K_{a1}\,.\,K_{a2})^{\frac{1}{2}}$$

$$pH=-\frac{1}{2}(\log K_{a1}\,.\,K_{a2})$$

$$pH=-\frac{1}{2}(\log K_{a1}+\log K_{a2})$$

$$pH=\frac{1}{2}(-\log K_{a1}-\log K_{a2})$$

$$\boxed{pH=\frac{1}{2}(pK_{a1}+pK_{a2})}$$

9) Resolvendo

$$\begin{cases} K_{a1}(CHO_2H)=1{,}8\,.10^{-4} \\ K_{a2}(NH_4^+)=\dfrac{K_w}{K_b(NH_3)}=\dfrac{10^{-14}}{1{,}8.10^{-5}}=0{,}56.10^{-9} \end{cases}$$

$$\boxed{\begin{aligned} pK_{a1}&=-\log 1{,}8.10^{-9}=-(0{,}26-4)=3{,}74 \\ pK_{a2}&=-\log 0{,}56.10^{-9}=-(-0{,}25-9)=9{,}25 \end{aligned}}$$

$$pH=\frac{1}{2}(3{,}74+9{,}25)=6{,}495\cong\boxed{6{,}5}$$

e) pH de uma solução de bicarbonato

Qual o pH de uma solução 0,2M de bicarbonato de sódio?

$$\boxed{\begin{aligned} &K_{a2}(HCO_3^-)=10^{-10{,}33} \\ &H_2CO_3 \rightleftharpoons H^+ + HCO_3^- \qquad K_{a_1}=10^{-6{,}40} \\ &HCO_3^- \rightleftharpoons H^+ + CO_3^{2-} \qquad K_{a_2}=10^{-10{,}33} \end{aligned}}$$

RESOLUÇÃO

1) Dissociação

$$\begin{array}{lcccc} NaHCO_3 & \rightarrow & Na^+ & + & HCO_3^- \\ 0{,}2 & & \underbrace{0{,}2}_{\text{neutro}} & & 0{,}2 \end{array}$$

O íon HCO_3^- é um anfólito, isto é, reage com água, liberando tanto H^+, quanto OH^- (mas em proporções diferentes).

$$HCO_3^- \rightleftharpoons CO_3^{2-}+H^+ \qquad K_{a_2}=\frac{[H^+][CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]}$$

$$HCO_3^- + H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3 + OH^- \qquad K_b=\frac{[H_2CO_3][OH^-]}{[HCO_3^-]}$$

2) Balanço de massa:

$$[Na^+]_i=[HCO_3^-]_i$$

$$[Na^+]_e=[HCO_3^-]_e+[CO_3^{2-}]_e+[H_2CO_3]_e$$

3) Balanço de carga

$$[Na^+]_i = [HCO_3^-]_i$$

$$[Na^+]_e + [H^+]_e = [HCO_3^-]_e + 2[CO_3^{2-}]_e + [OH^-]_e$$

4) Subtraindo as duas expressões

$$-\begin{cases} \cancel{[Na^+]}_e = \cancel{[HCO_3^-]}_e + [CO_3^{2-}]_e + [H_2CO_3]_e \\ \cancel{[Na^+]}_e + [H^+]_e = \cancel{[HCO_3^-]}_e + 2[CO_3^{2-}]_e + [OH^-]_e \end{cases}$$

$$-[H^+]_e = -1[CO_3^{2-}] + [H_2CO_3]_e - [OH^-]_e$$

5) Trocando $[H_2CO_3]$ e $[CO_3^{2-}]$

$$\boxed{K_b = \frac{[H_2CO_3][OH^-]}{[HCO_3^-]}} \rightarrow \boxed{[H_2CO_3] = \frac{K_b[HCO_3^-]}{[OH^-]}}$$

$$\boxed{K_{a2} = \frac{[H^+][CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]}} \rightarrow \boxed{[CO_3^{2-}] = \frac{K_{a2}[HCO_3^-]}{[H^+]}}$$

$$-[H^+] = \boxed{\frac{K_{a2}[HCO_3^-]}{[H^+]}} + \boxed{\frac{K_b[HCO_3^-]}{[OH^-]} - [OH^-]}$$

6) Trocando o sinal e multiplicando por $\boxed{H^+}$

$$-[H^+]^2 = \frac{K_{a2}[HCO_3^-]}{[H^+]} \cdot \boxed{H^+} - \frac{K_b[HCO_3^-]}{[OH^-]}\boxed{H^+} + [OH^-]\boxed{H^+}$$

$$[H^+]^2 = K_{a2}[HCO_3^-] - \frac{K_b[HCO_3^-][H^+]}{\frac{K_w}{[H^+]}} + K_w$$

7) Multiplicando por K_w

$$[H^+]^2.K_w + K_b[HCO_3^-][H^+]^2 = K_{a_2}[HCO_3^-].K_w + (K_w)^2$$

$$[H^+]^2 = \frac{K_{a_2}[HCO_3^-]K_w + \overbrace{(K_w)^2}^{0}}{K_w + K_b[HCO_3^-]}$$

$$[H^+]^2 = \frac{K_{a_2}[HCO_3^-].K_w}{K_b[HCO_3^-]} = K_{a_2} \cdot \underbrace{\frac{K_w}{K_b}}_{K_{a_1}} = K_{a_2} \cdot K_{a_1}$$

$$H^+ = \sqrt{K_{a_2} \cdot K_{a1}}$$

$$\boxed{pH = \frac{1}{2}(pK_{a_1} + pK_{a_2})}$$

Substituindo...

$$pH = \frac{1}{2}\left(-\log 10^{-6,35} - \log 10^{-10,35}\right)$$

$$pH = \frac{1}{2}(6,52 + 10,33) = \boxed{8,34}$$

OBS.: Note que o pH da solução de $NaHCO_3$ não depende da concentração.