

EQUILÍBRIO IÔNICO

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

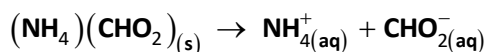
2. Cálculo do pH de um sal

d) Hidrólise do cátion e do ânion

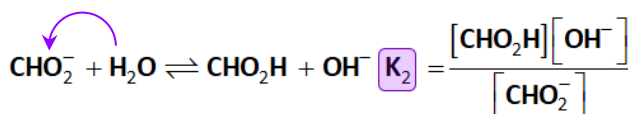
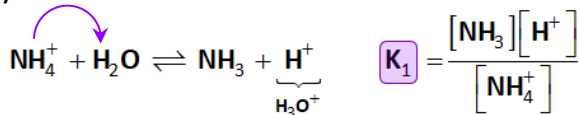
Determinação da constante de hidrólise (K_h) do formiato de amônio (NH_4CHO_2).

$$K_b(\text{NH}_3) = 1,8 \cdot 10^{-5} \quad K_a(\text{HCHO}_2) = 1,8 \cdot 10^{-4}$$

1) Dissolução do sal e dissociação

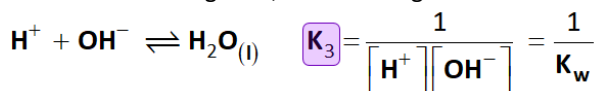


2) Hidrólises

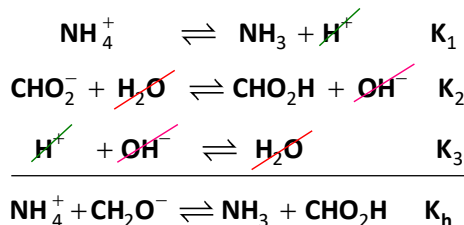


3) Reação do H^+ com OH^-

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



4) Somando as três reações



Constante de equilíbrio da reação global encontrada

$$K_h = \frac{[\text{NH}_3][\text{CHO}_2\text{H}]}{[\text{NH}_4^+][\text{CHO}_2^-]}$$

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 $[K_a(\text{NH}_4^+)]$ que é obtida pela constante da base conjugada

$$[K_a(\text{NH}_4^+)] = \frac{K_w}{K_b(\text{NH}_3)}$$

$$K_1 = K_a(\text{NH}_4^+) = \frac{[\text{NH}_3][\text{H}^+]}{[\text{NH}_4^+]}$$

K_2 é a constante de basicidade do íon formiato

$[K_b(\text{CHO}_2^-)]$ que é obtida pela constante do ácido conjugado.

$$K_b(\text{CHO}_2^-) = \frac{K_w}{K_a(\text{CHO}_2\text{H})}$$

$$K_2 = K_b(\text{CHO}_2^-) = \frac{[\text{CHO}_2\text{H}][\text{OH}^-]}{[\text{CHO}_2^-]}$$

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

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

4) A constante de hidrólise é então:

$$K_h = (K_1)(K_2)(K_3)$$

$$K_h = [K_a(\text{NH}_4^+)] [K_b(\text{CHO}_2^-)] \left(\frac{1}{K_w} \right)$$

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

$$K_h = \frac{K_w}{K_a \cdot K_b}$$

Valor da constante de hidrólise do formiato de amônio

$$K_h = \frac{10^{-14}}{(1,8 \cdot 10^{-5})(1,8 \cdot 10^{-4})} = 3,1 \cdot 10^{-6}$$

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

Reação de hidrólise

	$\text{NH}_4^+ + \text{CHO}_2^- \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{CHO}_2\text{H}$			
I	0,1	0,1	0	0
R	x	x	x	x
E	0,1-x	0,1-x	x	x

$$K_h = \frac{[\text{NH}_3][\text{CHO}_2\text{H}]}{[\text{NH}_4^+][\text{CHO}_2^-]}$$

$$3,1 \cdot 10^{-6} = \frac{x^2}{(0,1-x)^2}$$

$$\sqrt{3,1 \cdot 10^{-6}} = \sqrt{\frac{x^2}{(0,1-x)^2}}$$

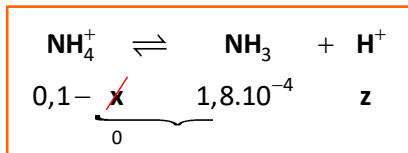
$$1,8 \cdot 10^{-3} = \frac{x}{0,1-x}$$

$$x = 1,8 \cdot 10^{-3} (0,1) - 1,8 \cdot 10^{-3} x$$

$$1x + \underbrace{1,8 \cdot 10^{-3} x}_0 = 1,8 \cdot 10^{-4}$$

$$x = 1,8 \cdot 10^{-4}$$

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



$$K_a(\text{NH}_4^+) = \frac{K_w}{K_b(\text{NH}_3)} = \frac{[\text{NH}_3][\text{H}^+]}{[\text{NH}_4^+]}$$

$$\frac{10^{-14}}{1,8 \cdot 10^{-5}} = \frac{1,8 \cdot 10^{-4} [\text{H}^+]}{0,1}$$

$$0,55 \cdot 10^{-9} = 1,8 \cdot 10^{-3} [\text{H}^+]$$

$$[\text{H}^+] = 3,1 \cdot 10^{-7}$$

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

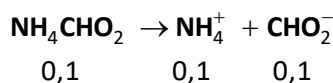
$$\text{pH} = -(\log 3,1 \cdot 10^{-7}) = 6,5$$

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_4CHO_2)

1) Dissociação



2) Hidrólises:

	$\text{NH}_4^+ \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{H}^+$	
I	0,1	0 0
R	x	x x
E	0,1-x	x x

$$K_{a_2} = \frac{[\text{NH}_3][\text{H}^+]}{[\text{NH}_4^+]} \therefore [\text{NH}_3] = \frac{K_{a_2} [\text{NH}_4^+]}{[\text{H}^+]}$$

	$\text{CHO}_2^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CHO}_2\text{H} + \text{OH}^-$	
I	0,1	0 0
R	y	y y
E	0,1-y	y y

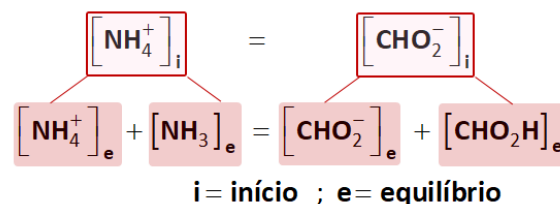
$$K_b = \frac{K_w}{K_{a_1}} \quad K_b = \frac{[\text{CHO}_2\text{H}][\text{OH}^-]}{[\text{CHO}_2^-]}$$

$$[\text{CHO}_2\text{H}] = \frac{K_b [\text{CHO}_2^-]}{[\text{OH}^-]}$$

3) Agora serão criadas mais equações:

O balanço de massa e o balanço de carga.

Balanço de massa:



Balanço de carga:

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

$$[\text{NH}_4^+]_e + [\text{H}^+]_e = [\text{CHO}_2^-]_e + [\text{OH}^-]_e$$

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

$$\begin{aligned} & \left\{ \begin{aligned} & \cancel{[\text{NH}_4^+]_e} + [\text{NH}_3]_e = \cancel{[\text{CHO}_2^-]_e} + [\text{CHO}_2\text{H}]_e \\ & \cancel{[\text{NH}_4^+]_e} + [\text{H}^+]_e = \cancel{[\text{CHO}_2^-]_e} + [\text{OH}^-]_e \end{aligned} \right. \\ & \hline & [\text{NH}_3]_e - [\text{H}^+]_e = [\text{CHO}_2\text{H}]_e - [\text{OH}^-]_e \end{aligned}$$

$$[\text{NH}_3] - [\text{CH}_2\text{OH}] = [\text{H}^+] - [\text{OH}^-]$$

$$\frac{K_{a2}[\text{NH}_4^+]}{[\text{H}^+]} - \frac{K_b[\text{CHO}_2^-]}{[\text{OH}^-]} = [\text{H}^+] - [\text{OH}^-]$$

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

$$\frac{K_{a2}[\text{NH}_4^+]}{[\text{H}^+]} \cdot [\text{H}^+] - \frac{K_b[\text{CHO}_2^-]}{[\text{OH}^-]} \cdot [\text{H}^+] = [\text{H}^+] \cdot [\text{H}^+] - [\text{OH}^-] \cdot [\text{H}^+]$$

$$K_{a2}[\text{NH}_4^+] - \frac{K_b[\text{CHO}_2^-]}{K_w}[\text{H}^+] = [\text{H}^+]^2 - K_w$$

$$K_{a2}[\text{NH}_4^+] - \frac{K_b[\text{CHO}_2^-]}{K_w}[\text{H}^+]^2 + K_w = [\text{H}^+]^2$$

$$K_{a2}[\text{NH}_4^+] + K_w = [\text{H}^+]^2 + \frac{K_b[\text{CHO}_2^-]}{K_w}[\text{H}^+]^2$$

$$[\text{H}^+]^2 + \frac{K_b[\text{CHO}_2^-]}{K_w}[\text{H}^+]^2 = K_{a2}[\text{NH}_4^+] + K_w$$

6) Multiplicando por K_w

$$[\text{H}^+]^2 (K_w) + \frac{K_b[\text{CHO}_2^-]}{(K_w)}[\text{H}^+]^2 (K_w) = K_{a2}[\text{NH}_4^+] K_w + (K_w)(K_w)$$

$$[\text{H}^+]^2 (K_w + K_b[\text{CHO}_2^-]) = K_{a2}[\text{NH}_4^+] K_w + (K_w)^2$$

$$[\text{H}^+]^2 = \frac{K_{a2}[\text{NH}_4^+] K_w + (K_w)^2}{K_w + K_b[\text{CHO}_2^-]}$$

$$K_w \ll K_b[\text{CHO}_2^-] \text{ e } (K_w)^2 \ll K_{a2}[\text{NH}_4^+] K_w$$

7) Após fazer as aproximações

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_{a2}[\text{NH}_4^+] K_w}{K_b[\text{CHO}_2^-]}} = \sqrt{K_{a2} \frac{K_w}{K_b}}$$

$$[\text{NH}_4^+] \cong [\text{CHO}_2^-]$$

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

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_{a2} \cdot K_{a1}} = (K_{a1} \cdot K_{a2})^{\frac{1}{2}}$$

8) Extraíndo $(-\log)$

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

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

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

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

$$\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{p}K_{a1} + \text{p}K_{a2})$$

9) Resolvendo

$$\begin{cases} K_{a1}(\text{CHO}_2\text{H}) = 1,8 \cdot 10^{-4} \\ K_{a2}(\text{NH}_4^+) = \frac{K_w}{K_b(\text{NH}_3)} = \frac{10^{-14}}{1,8 \cdot 10^{-5}} = 0,56 \cdot 10^{-9} \end{cases}$$

$$\text{p}K_{a1} = -\log 1,8 \cdot 10^{-9} = -(0,26 - 4) = 3,74$$

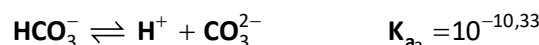
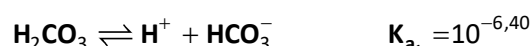
$$\text{p}K_{a2} = -\log 0,56 \cdot 10^{-9} = -(-0,25 - 9) = 9,25$$

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

e) pH de uma solução de bicarbonato

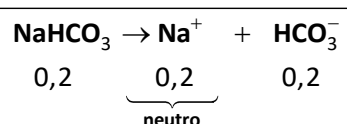
Qual o pH de uma solução 0,2M de bicarbonato de sódio?

$$K_{a2}(\text{HCO}_3^-) = 10^{-10,33}$$



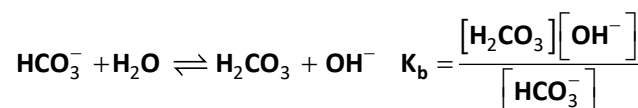
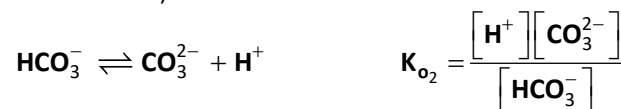
RESOLUÇÃO

1) Dissociação



O íon HCO_3^- é um anfótero, isto é, reage com água,

liberando tanto H^+ , quanto OH^- (mas em proporções diferentes).



2) Balanço de massa:

$$[\text{Na}^+]_i = [\text{HCO}_3^-]_i$$

$$[\text{Na}^+]_e = [\text{HCO}_3^-]_e + [\text{CO}_3^{2-}]_e + [\text{H}_2\text{CO}_3]_e$$

3) Balanço de carga

$$[\text{Na}^+]_i = [\text{HCO}_3^-]_i$$

$$[\text{Na}^+]_e + [\text{H}^+]_e = [\text{HCO}_3^-]_e + 2[\text{CO}_3^{2-}]_e + [\text{OH}^-]_e$$

4) Subtraindo as duas expressões

$$\begin{aligned} & \left\{ \begin{aligned} & [\text{Na}^+]_e = [\text{HCO}_3^-]_e + [\text{CO}_3^{2-}]_e + [\text{H}_2\text{CO}_3]_e \\ & - [\text{Na}^+]_e + [\text{H}^+]_e = [\text{HCO}_3^-]_e + 2[\text{CO}_3^{2-}]_e + [\text{OH}^-]_e \end{aligned} \right. \\ & \hline & -[\text{H}^+]_e = -1[\text{CO}_3^{2-}]_e + [\text{H}_2\text{CO}_3]_e - [\text{OH}^-]_e \end{aligned}$$

5) Trocando $[\text{H}_2\text{CO}_3]$ e $[\text{CO}_3^{2-}]$

$$\begin{aligned} K_b &= \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3][\text{OH}^-]}{[\text{HCO}_3^-]} \rightarrow [\text{H}_2\text{CO}_3] = \frac{K_b[\text{HCO}_3^-]}{[\text{OH}^-]} \\ K_{a2} &= \frac{[\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} \rightarrow [\text{CO}_3^{2-}] = \frac{K_{a2}[\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}^+]} \end{aligned}$$

$$-[\text{H}^+] = \frac{K_{a2}[\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}^+]} + \frac{K_b[\text{HCO}_3^-]}{[\text{OH}^-]} - [\text{OH}^-]$$

6) Trocando o sinal e multiplicando por $[\text{H}^+]$

$$-[\text{H}^+]^2 = \frac{K_{a2}[\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}^+]} \cdot [\text{H}^+] - \frac{K_b[\text{HCO}_3^-]}{[\text{OH}^-]} \cdot [\text{H}^+] + [\text{OH}^-] \cdot [\text{H}^+]$$

$$[\text{H}^+]^2 = K_{a2}[\text{HCO}_3^-] - \frac{K_b[\text{HCO}_3^-][\text{H}^+]}{\frac{K_w}{[\text{H}^+]}} + K_w$$

7) Multiplicando por K_w

$$[\text{H}^+]^2 \cdot K_w + K_b[\text{HCO}_3^-][\text{H}^+]^2 = K_{a2}[\text{HCO}_3^-] \cdot K_w + (K_w)^2$$

$$[\text{H}^+]^2 = \frac{K_{a2}[\text{HCO}_3^-]K_w + \overbrace{(K_w)^2}^0}{K_w + K_b[\text{HCO}_3^-]}$$

$$[\text{H}^+]^2 = \frac{K_{a2}[\text{HCO}_3^-] \cdot K_w}{K_b[\text{HCO}_3^-]} = K_{a2} \cdot \frac{K_w}{K_b} = K_{a2} \cdot K_{a1}$$

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_{a2} \cdot K_{a1}}$$

$$\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{p}K_{a1} + \text{p}K_{a2})$$

Substituindo...

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

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

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