EQUILÍBRIO IÔNICO

EQUILÍBRIO IÔNICO

Hidrólise de sais - 1

- a) Hidrólise de sais
- b) Ânions que reagem com água
- c) Ânions que não reagem com água
- d) Cátions que reagem com água
- e) Cátions que não reagem com água
- f) Bicarbonato de sódio

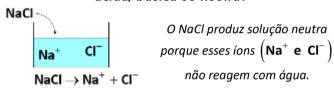
Complemento: pH de uma solução diluida de um ácido muito fraco

PROFESSOR: THÉ

LIÇÃO: 107

HIDRÓLISE DE SAIS

Ao se adicionar um sal em água, a solução obtida é ácida, básica ou neutra?



ÂNIONS QUE REAGEM COM A ÁGUA (BÁSICO)

$$CN^- + H^+OH^- \rightarrow HCN + OH^ \stackrel{\text{dc. fraco}}{\text{dc. fraco}} + OH^ Ac^- + H^+OH^- \rightarrow HA_C + OH^ \stackrel{\text{dc. fraco}}{\text{dc. fraco}} + OH^-$$

Ácido fraco = prende o H^+

Os **ânions** que formam **ácidos fracos** em água liberam **OH**⁻ da água logo, **produzem soluções básicas**.

ÂNIONS QUE NÃO REAGEM COM A ÁGUA (NEUTRO)

$$CI^- + HOH \rightarrow HCI + OH$$

$$H^+ + CI^-$$

$$CI^- + HOH \rightarrow HOH + CI^-$$

O HCl é um ácido forte e por isso não prende o \mathbf{H}^+ da água. $\mathbf{Cl}^- \to \acute{\mathbf{E}}$ um ânion neutro ou espectador



	Formam ácidos fortes		Formam ácidos fracos	
	CI ⁻	Br ⁻	$C_2H_3O_2^-$	PO ₄ ³⁻
	-	NO_3^-	CN ⁻	NO_2^-
ÂNIONS	CIO_4^-	SO_4^{-2}	F ⁻	CO ₃ ²⁻
	HSO^4		S ²⁻	HCO ₃
				HPO ₄ ²⁻

CÁTION QUE REAGE COM A ÁGUA (ÁCIDOS)

$$NH_4^+ + H^+OH^- \rightarrow \underbrace{NH_4OH}_{base\ fraca} + H^+$$

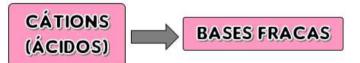
Os cátions que formam bases fracas em água, liberam H^+ da própria água, logo, produzem soluções ácidas.

CÁTIONS QUE NÃO REAGEM COM A ÁGUA (NEUTRO)

$$Na^{+} + H^{+}OH^{-} \rightarrow NaOH + H^{+}$$
 $Na^{+}OH^{-}$
 $Na^{+} + H^{+}OH^{-} \rightarrow Na^{+} + HOH$

O NaOH é uma base forte e por isso não prende o \mathbf{OH}^- da água.

 $Na^+ \rightarrow e$ um cátion neutro ou espectador



	Formam bases fortes		Formam bases fracas	
CÁTIONS	Li ⁺	K ⁺	Al ³⁺	NH_4^+
	Na ⁺	Ba ²⁺	Fe ²⁺	Íons de metais de transição
	Ca ²⁺	Mg ²⁺		

EXEMPLO - 1

Que tipo de solução (ácida, básica ou neutra) cada sal vai produzir?

- a) NaCl
- b)NaAc
- c)NH₄CI
- d)NH₄Ac

RESOLUÇÃO

a) NaCl

1) Primeiro separa-se cada íon

$$NaCl \rightarrow Na^+ + Cl^-$$

2) Hidrólise do Na⁺

$$Na^+ + HOH \rightarrow n\tilde{a}o reage$$

$$(Na^+ = ion neutro)$$

3) Hidrólise do Cl

$$Cl^- + HOH \rightarrow n\tilde{a}o reage$$

$$(Cl^- = \text{ion neutro})$$

CONCLUSÃO: NaCl em água não origina solução ácida e nem básica.

b) NaAc

1) Dissociação

$$NaA_{c} \rightarrow Na^{+} + Ac^{-}$$

2) Hidrólise do Na⁺

$$Na^+ \rightarrow \text{ion neutro}$$

3) Hidrólise do $\mathbf{A}_{\mathbf{C}}^{-}$

$$A_C^- + HOH \rightarrow HAc + OH^-$$

CONCLUSÃO: NaAc em água origina uma solução básica

- c) NH₄Cl
 - 1) Dissociação

$$NH_4CI \rightarrow NH_4^+ + CI^-$$

2) Hidrólise do NH₄⁺

$$NH_4^+ + HOH \rightarrow NH_4OH + H^+$$

3) Hidrólise do CI

 $Cl^- \rightarrow \hat{a}nion neutro$

 ${f CONCLUSÃO:}\ {f NH_4Cl}\ {f em}\ {f água}\ {f origina}\ {f uma}\ {f solução}\ {f ácida}$

- d) NH₄Ac
- 1) Dissociação

$$NH_4A_C \rightarrow NH_4^+ + Ac^-$$

2) Hidrólise do \mathbf{NH}_4^+

$$NH_4^+ + HOH \rightarrow NH_4OH + H^+$$

$$K_b = (NH_4OH) = 2.10^{-5}$$

3) Hidrólise do Ac

$$\textbf{A}_{\textbf{C}}^{-} + \textbf{HOH} \, \rightarrow \underbrace{\, \textbf{HAc} \,}_{} + \textbf{OH}^{-}$$

$$K_a = (HAc) = 2.10^{-5}$$

Nesse exemplo os dois íons hidrolisam. Vai prevalecer o caráter da hidrólise maior.

Coincidentemente o ácido fraco formado possui uma constante (K_a) exatamente igual a da base formada.

 $\left({{{\mathbf{K}}_{\mathbf{a}}} = {{\mathbf{K}}_{\mathbf{b}}}} \right){
ightarrow \mathbf{a}}$ solução final será neutra

BICARBONATO DE SÓDIO

O bicarbonato de sódio, ${\bf NaHCO_3}$, cujo nome oficial é hidrogenocarbonato de sódio, é um sal com muitas aplicações no cotidiano. É, por exemplo, o principal componente dos antiácidos e fermentos.

Este sal, como qualquer outro em água, dissocia-se completamente.

$$NaHCO_3 \rightarrow Na^+ + HCO_3^-$$

O íon \mathbf{Na}^+ é um íon neutro, porque não reage com a água. Já o íon \mathbf{HCO}_3^- pode reagir teoricamente de duas maneiras, como ácido e como base.

$$HCO_3^-$$
 + HOH \rightleftharpoons H_2CO_3 + OH $K_b = 2,4.10^{-8}$

$$HCO_3^- + HOH \implies CO_3^{2-} + H_3O^+$$
 $K_a = 4,8.10^{-13}$

Qual das duas reações irá prevalecer?

A reação de maior constante, logo o íon HCO_3^- atuará como base, conferindo um **caráter básico** à solução.

$$K_b \left(HCO_3^- \right) > K_a \left(HCO_3^- \right)$$

Pelo fato do ânion bicarbonato agir como base é usado como antiácido, para aliviar a azia estomacal.

$$H^+ + HCO_3^- \rightarrow \langle H_2CO_3 \rangle \rightarrow H_2O + CO_2$$

O ácido se decompõe em água e gás carbônico. Essa mesma reação ocorre quando atua como fermento. Os ácidos presentes na massa de um bolo ou pão reagem com o bicarbonato produzindo gás carbônico. A medida que o gás carbônico se expande tentando sair da massa a torna" cheia de buracos" fazendo a "massa crescer".

RESUMO

Hidrólise: reação com a água, liberando íons **H**⁺ **ou OH**⁻ da própria água.

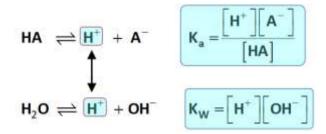
Hidrólise ácida: quando há liberação de íons **H**⁺ **Cátions:** liberam **H**⁺, quando formam bases fracas.

Hidrólise básica: quando há liberação de íons OH⁻ **Ânions:** liberam OH⁻, quando formam ácidos fracos.

COMPLEMENTO

pH de um ácido fraco de baixa concentração em áqua.

1) Considere os equilíbrios de uma solução diluída de um ácido fraco (HÁ) em água.

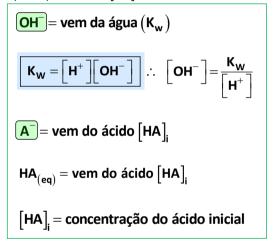


2) Espécies no equilíbrio

Nesse equilíbrio há espécies presentes, sem contar a própria água, que é solvente.



3) Espécie procurada: [H⁺]



4) Equações auxiliares

Criando mais duas equações, balanço de cargas e balanço material

Balanço de cargas:
$$\begin{bmatrix} \mathbf{H}^+ \end{bmatrix} = \!\! \begin{bmatrix} \mathbf{O}\mathbf{H}^- \end{bmatrix} + \! \begin{bmatrix} \mathbf{A}^- \end{bmatrix}$$

Balanço material:
$$\left[\mathbf{HA} \right]_{(i)} = \left[\mathbf{HA} \right]_{(e)} + \left[\mathbf{A}^{-} \right]_{(e)}$$

5) Dados fornecidos

 $oxed{K_w}$, $oxed{K_A}$ e concentração inicial do ácido $oxed{\left[HA
ight]_i}$

5) Isolando a concentração de íons **A** do balanço de carga

$$\begin{bmatrix} \mathbf{H}^{+} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \mathbf{O}\mathbf{H}^{-} \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} \mathbf{A}^{-} \end{bmatrix}_{(\mathbf{e})}$$

$$\begin{bmatrix} \mathbf{H}^{+} \end{bmatrix} = \frac{\mathbf{K}_{\mathbf{W}}}{\begin{bmatrix} \mathbf{H}^{+} \end{bmatrix}} + \begin{bmatrix} \mathbf{A}^{-} \end{bmatrix}_{(\mathbf{e})}$$

$$\begin{bmatrix} \mathbf{A}^{-} \end{bmatrix}_{(\mathbf{e})} = \begin{bmatrix} \mathbf{H}^{+} \end{bmatrix} - \frac{\mathbf{K}_{\mathbf{W}}}{\begin{bmatrix} \mathbf{H}^{+} \end{bmatrix}}$$

$$\begin{bmatrix} \mathbf{A}^{-} \end{bmatrix}_{(\mathbf{e})} = \frac{\begin{bmatrix} \mathbf{H}^{+} \end{bmatrix}^{2} - \mathbf{K}_{\mathbf{W}}}{\begin{bmatrix} \mathbf{H}^{+} \end{bmatrix}}$$

6) Isolando a concentração de $\left(\mathbf{HA}\right)_{\mathbf{e}}$ no equilíbrio, do balanço material.

$$[HA]_{(i)} = [HA]_{(e)} + [A^{-}]_{(e)}$$

$$[HA]_{e} = [HA]_{i} - [A^{-}]_{(e)}$$

$$[HA]_{(e)} = [HA]_{(i)} - \left(\frac{[H^{+}]^{2} - K_{W}}{[H^{+}]}\right)$$

$$\left[\left[\mathbf{H} \mathbf{A} \right]_{(\mathbf{e})} = \frac{ \left[\mathbf{H}^{+} \right] \left[\mathbf{H} \mathbf{A} \right]_{(\mathbf{i})} - \left[\mathbf{H}^{+} \right]^{2} + \mathbf{K}_{\mathbf{W}}}{\left[\mathbf{H}^{+} \right]} \right]$$

7) Aplicando esta última equação na fórmula da constante.

$$K_a = \frac{H^+ A^-}{HA}$$

$$K_{a} = \frac{\begin{bmatrix} H^{+} \end{bmatrix}^{2} - K_{w}}{\begin{bmatrix} H^{+} \end{bmatrix}^{2} + K_{w}} \rightarrow \begin{bmatrix} A^{-} \end{bmatrix}_{e}$$

$$[H^{+}][HA]_{i} - \begin{bmatrix} H^{+} \end{bmatrix}^{2} + K_{w}$$

$$[HA]_{e}$$

$$\mathbf{K_{a}} = \frac{\left[\mathbf{H}^{+}\right]^{3} - \mathbf{K_{W}}\left[\mathbf{H}^{+}\right]}{\left[\mathbf{H}^{+}\right]\left[\mathbf{H}\mathbf{A}\right]_{(i)} - \left[\mathbf{H}^{+}\right]^{2} + \mathbf{K_{W}}}$$

Reorganizando a equação de 3° grau

$$\mathbf{K_{a}} \Big[\mathbf{H}^{\scriptscriptstyle +} \Big] \! \Big[\mathbf{H} \mathbf{A} \Big]_{i} - \! \mathbf{K_{a}} \! \left[\mathbf{H}^{\scriptscriptstyle +} \right]^{\! 2} + \! \mathbf{K_{a}} \! \mathbf{K_{w}} = \! \left[\mathbf{H}^{\scriptscriptstyle +} \right]^{\! 3} - \! \mathbf{K_{W}} \! \left[\mathbf{H}^{\scriptscriptstyle +} \right]$$

Reorganizando a equação de 3° grau

$$\begin{bmatrix} \mathbf{H}^{+} \end{bmatrix}^{3} + \mathbf{K}_{a} \begin{bmatrix} \mathbf{H}^{+} \end{bmatrix}^{2} - \mathbf{K}_{w} \begin{bmatrix} \mathbf{H}^{+} \end{bmatrix} - \mathbf{K}_{a} \begin{bmatrix} \mathbf{H}^{+} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mathbf{H} \mathbf{A} \end{bmatrix}_{i} - \mathbf{K}_{a} \mathbf{K}_{w} = 0$$

$$\begin{bmatrix} \mathbf{H}^{+} \end{bmatrix}^{3} + \mathbf{K}_{a} \begin{bmatrix} \mathbf{H}^{+} \end{bmatrix}^{2} - \left(\mathbf{K}_{w} + \mathbf{K}_{a} \begin{bmatrix} \mathbf{H} \mathbf{A} \end{bmatrix}_{(i)} \right) \begin{bmatrix} \mathbf{H}^{+} \end{bmatrix} - \mathbf{K}_{w} \mathbf{K}_{a} = 0$$

Agora resolve-se esta equação cúbica, obtém-se três raízes. Com certeza uma das três raízes será compatível.

EXEMPLO

Considere uma solução de fenol em água na concentração $10^{-4}\,\text{mol}\,/\,\text{L}$ cuja constante de ionização é igual a $1,3.10^{-10}$

Reação:

RESOLUÇÃO

$$\begin{bmatrix} \mathbf{H}^{+} \end{bmatrix}^{3} + \mathbf{K_{a}} \begin{bmatrix} \mathbf{H}^{+} \end{bmatrix}^{2} - \left(\mathbf{K_{W}} + \mathbf{K_{a}} \begin{bmatrix} \mathbf{HA} \end{bmatrix}_{(i)} \right) \begin{bmatrix} \mathbf{H}^{+} \end{bmatrix} - \mathbf{K_{W}} \mathbf{K_{a}} = 0$$
Chamando
$$\begin{bmatrix} \mathbf{H}^{+} \end{bmatrix} \text{de } (\mathbf{x})$$

$$1 \mathbf{x}^{3} + \begin{bmatrix} 1,3.10^{-10} \end{bmatrix} \mathbf{x}^{2} - \left(10^{-14} + 1,3.10^{-10} \left(10^{-4} \right) \right) \mathbf{x}$$

$$-10^{-14}. \ 1,3.10^{-10} = 0$$

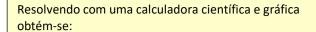
$$1 \mathbf{x}^{3} + 1,3.10^{-10} \mathbf{x}^{2} - 2,3.10^{-14} \mathbf{x} - 1,3.10^{-24} = 0$$

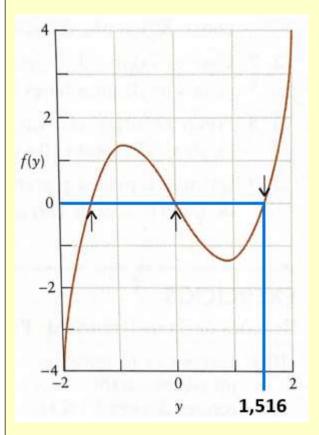
Trocando x por (\mathbf{x}) por $(\mathbf{y}.10^{-7})$

$$1(\mathbf{y}.10^{-7})^{3} + 1,3.10^{-10}(\mathbf{y}.10^{-7})^{2}$$
$$- 2,3.10^{-14}(\mathbf{y}.10^{-7}) - 1,3.10^{-24} = 0$$

Dividindo por 10⁻²¹

$$\frac{\mathbf{y}^{3} \cdot 10^{-21}}{10^{-21}} + \frac{1,3.10^{-24} \, \mathbf{y}}{10^{-21}} - \frac{2,3.10^{-21} \, \mathbf{y}}{10^{-21}} - \frac{1,3.10^{-24}}{10^{-21}} = 0$$
$$\mathbf{y}^{3} + 0,0013\mathbf{y}^{2} - 2,3\mathbf{y} - 0,0013 = 0$$





Se y é igual a 1,516, então x será 1,516 $\cdot 10^{-7}$ mol/L, daí o pH será:

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

$$pH = -\log 1,516.10^{-7}$$
 : $pH = 6,82$