

01) Hidrólise do NH_4CN :

| | | | | | | | |
|----------------|-----------------|---|---------------|----------------------|---------------|---|--------------|
| | NH_4^+ | + | CN^- | \rightleftharpoons | NH_3 | + | HCN |
| início | M | | M | | 0 | | 0 |
| estequiometria | $M\alpha$ | | $M\alpha$ | | $M\alpha$ | | $M\alpha$ |
| equilíbrio | $M(1-\alpha)$ | | $M(1-\alpha)$ | | $M\alpha$ | | $M\alpha$ |

$$K_h = \frac{[\text{NH}_3] \times [\text{HCN}]}{[\text{NH}_4^+] \times [\text{CN}^-]} = \frac{M\alpha \times M\alpha}{M(1-\alpha) \times M(1-\alpha)} = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)^2}$$

Por outro lado, é conhecida a expressão $K_h = \frac{K_w}{K_a \times K_b}$. Aplicando valores numéricos e resolvendo, temos:

$$\frac{\alpha^2}{(1-\alpha)^2} = \frac{K_w}{K_a \times K_b} = \frac{1,0 \times 10^{-14}}{4 \times 10^{-10} \times 1,8 \times 10^{-5}} = \frac{25}{18}$$

$$18\alpha^2 = 25\alpha^2 - 50\alpha + 25 \Rightarrow 7\alpha^2 - 50\alpha + 25 = 0$$

A raiz de interesse é $\alpha = 0,541$.

Logo, $[\text{HCN}] = M\alpha = 0,20 \times 0,541 = 0,108 \text{ mol/L}$.

Para calcular $[\text{OH}^-]$, usamos o equilíbrio da amônia:

$$[\text{OH}^-] = K_b \times \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} = K_b \times \frac{M\alpha}{M(1-\alpha)} = K_b \times \frac{\alpha}{1-\alpha}$$

$$[\text{OH}^-] = K_b \times \frac{0,541}{0,459} = 2,12 \times 10^{-5} \Rightarrow \text{pOH} = 4,67$$

$$\text{pH} = 9,33$$

Se o único interesse for a determinação do pH da solução, o caminho mais rápido é usar a seguinte técnica:

$$[\text{H}^+] = K_a \times \frac{[\text{HCN}]}{[\text{CN}^-]} = K_a \times \frac{M\alpha}{M(1-\alpha)} = K_a \times \frac{\alpha}{1-\alpha}$$

$$[\text{OH}^-] = K_b \times \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} = K_b \times \frac{M\alpha}{M(1-\alpha)} = K_b \times \frac{\alpha}{1-\alpha}$$

$$\frac{[\text{H}^+]}{[\text{OH}^-]} = \frac{K_a}{K_b}$$

Multiplicando por $\frac{[\text{H}^+]}{[\text{H}^+]}$, temos $\frac{[\text{H}^+]^2}{K_w} = \frac{K_a}{K_b} \Rightarrow [\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_a \times K_w}{K_b}}$.

Aplicando valores numéricos, $[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{4 \times 10^{-10} \times 1,0 \times 10^{-14}}{1,8 \times 10^{-5}}} = 4,71 \times 10^{-10} \Rightarrow \text{pH} = 9,33$

02) Situação inicial, $\text{NH}_3(\text{aq})$ apenas, solução 0,1 M. Podemos ter uma boa aproximação de α através de:

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_b}{M}} = \sqrt{\frac{1,8 \times 10^{-5}}{0,1}} = 1,342 \times 10^{-2} \text{ (1,342\%)}$$

Situação final, um tampão formado. Usando Henderson-Hasselbalch:

$$[\text{OH}^-] = K_b \times \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} \Rightarrow [\text{OH}^-] = 1,8 \times 10^{-5} \times \frac{0,1}{1} = 1,8 \times 10^{-6}$$

$$[\text{OH}^-] = M \times \alpha \Rightarrow \alpha = \frac{[\text{OH}^-]}{M} = \frac{1,8 \times 10^{-6}}{0,1} = 1,8 \times 10^{-5}$$

A relação entre os graus de ionização é:

$$\frac{1,342 \times 10^{-2}}{1,8 \times 10^{-5}} \cong 745 \text{ vezes.}$$

03) Aplicando Henderson-Hasselbalch, temos:

$$[\text{OH}^-] = K_b \times \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]}$$

$$[\text{OH}^-] = 1,8 \times 10^{-5} \times \frac{0,30}{1,2} = 4,5 \times 10^{-6}$$

$$\text{pOH} = 5,35 \Rightarrow \text{pH} = 8,65$$

04) Uma solução dilui a outra. Calculando as novas concentrações:

$$[\text{NH}_4^+] = \frac{20}{50} \times 0,05 = 0,02$$

$$[\text{NH}_3] = \frac{30}{50} \times 0,20 = 0,12$$

Aplicando Henderson-Hasselbalch, temos:

$$[\text{OH}^-] = K_b \times \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]}$$

$$[\text{OH}^-] = 1,8 \times 10^{-5} \times \frac{0,12}{0,02} = 1,08 \times 10^{-4}$$

$$\text{pOH} = 3,97 \Rightarrow \text{pH} = 10,03$$

05)

a) Em 60 mL de solução de NH_3 1,20 M existem $60 \times 1,2 = 72$ mmols de NH_3 , e em 60 mL de solução de NH_4^+ 0,800 M existem $60 \times 0,800 = 48$ mmols de NH_4^+ . Usando Henderson-Hasselbalch, tem-se:

$$[\text{OH}^-] = K_b \times \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]}$$

$$[\text{OH}^-] = 1,8 \times 10^{-5} \times \frac{72}{48} = 2,7 \times 10^{-5}$$

$$\text{pOH} = 4,57 \Rightarrow \text{pH} = 9,43$$

b) 10 mL de HCl 0,9 M correspondem a $10 \times 0,9 = 9$ mmols de HCl. A neutralização se dará através de:

| | | | | |
|---------------|---|--------------|---------------|-----------------|
| NH_3 | + | H^+ | \rightarrow | NH_4^+ |
| 72 mmols | | 9 mmols | | 48 mmols |
| 63 mmols | | 0 | | 57 mmols |

Usando Henderson-Hasselbalch, tem-se:

$$[\text{OH}^-] = K_b \times \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]}$$

$$[\text{OH}^-] = 1,8 \times 10^{-5} \times \frac{63}{57} = 1,99 \times 10^{-5}$$

$$\text{pOH} = 4,70 \Rightarrow \text{pH} = 9,30$$

Observe que, como era esperado, o pH diminuiu, mas pouco: $9,43 - 9,30 = 0,13$.

c) 15 mL de $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 0,1 M correspondem a $15 \times 0,1 \times 2 = 3$ mmols de OH^- . A neutralização se dará através de:

| | | | | | | |
|-----------------|---|---------------|---------------|---------------|---|----------------------|
| NH_4^+ | + | OH^- | \rightarrow | NH_3 | + | H_2O |
| 48 mmols | | 3 mmols | | 72 mmols | | - |
| 45 mmols | | 0 | | 75 mmols | | - |

Usando Henderson-Hasselbalch, tem-se:

$$[\text{OH}^-] = K_b \times \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]}$$

$$[\text{OH}^-] = 1,8 \times 10^{-5} \times \frac{75}{45} = 3,0 \times 10^{-5}$$

$$\text{pOH} = 4,52 \Rightarrow \text{pH} = 9,48$$

Observe que, como era esperado, o pH aumentou, mas pouco: $9,48 - 9,43 = 0,05$.

06) Usando Henderson-Hasselbalch, tem-se:

$$[\text{OH}^-] = K_b \times \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]}$$

Se o pOH é 4,5, $[\text{OH}^-] = \sqrt{10} \times 10^{-5}$. Aplicando valores numéricos, temos então:

$$\sqrt{10} \times 10^{-5} = 1,8 \times 10^{-5} \times \frac{[\text{NH}_3]}{1,2}$$

$$[\text{NH}_3] = \frac{2\sqrt{10}}{3}$$

Logo, o volume de solução 6 M de NH_3 necessário, em mL, é:

$$V_1 \times 6 = 1500 \times \frac{2\sqrt{10}}{3}$$

$$V_1 = \frac{500\sqrt{10}}{3} \cong 527 \text{ mL}$$

A massa de NH_4Cl necessária é:

$$m = 1,2 \text{ mol/L} \times 1,5 \text{ L} \times 53,5 \text{ g/mol} = 96,30 \text{ g}$$

07) $\text{pH} = 4,5 \Rightarrow [\text{H}^+] = \sqrt{10} \times 10^{-5}$

Podemos trabalhar diretamente com o número de mols, uma vez que o volume da solução é único. As massas molares do ácido propiônico e do propionato de sódio são, respectivamente, 74 g/mol e 96 g/mol. Logo, aplicando Henderson-Hasselbalch:

$$\text{pH} = K_a + \frac{[\text{HPr}]}{[\text{Pr}^-]}$$

$$\sqrt{10} \times 10^{-5} = 1,34 \times 10^{-5} \times \frac{\frac{m}{74}}{\frac{m}{96}}$$

$$m = \frac{25 \times 74 \times \sqrt{10}}{1,34 \times 32} = 136,43 \text{ g}$$

08) A precipitação terá início quando o K_{ps} for atingido.

$$K_{ps} = [\text{Fe}^{3+}] \times [\text{OH}^-]^3 = 6 \times 10^{-38}$$

$$[\text{OH}^-] = \sqrt[3]{\frac{6 \times 10^{-38}}{2 \times 10^{-6}}} = 3,11 \times 10^{-11}$$

09) A maneira clássica de se resolver problemas quando há um íon comum é:

| | | | | |
|--------------------------|---------------|-----------------|---|--------------------|
| Na_2SO_4 | \rightarrow | 2Na^+ | + | SO_4^{2-} |
| 0,1 M | | 0,2 M | | 0,1 M |

| | | | | |
|-----------------|----------------------|------------------|---|--------------------|
| BaSO_4 | \rightleftharpoons | Ba^{2+} | + | SO_4^{2-} |
| | | x | | x |

Logo, $[\text{Ba}^{2+}] = x$ e $[\text{SO}_4^{2-}] = 0,01 + x$. A simplificação usual é $0,01 + x \cong 0,01$. Logo:

$$[\text{Ba}^{2+}] \times [\text{SO}_4^{2-}] = x \times 0,01 = 1,5 \times 10^{-9}$$

$$[\text{Ba}^{2+}] = 1,5 \times 10^{-7} \text{ mol/L.}$$

10) A solução de KNO_3 não apresenta íon em comum com o $\text{Al}(\text{OH})_3$, não interferindo em sua solubilidade:

| | | | | |
|--------------------------|---------------|------------------|---|-----------------|
| $\text{Al}(\text{OH})_3$ | \rightarrow | Al^{3+} | + | 3OH^- |
| | | M | | 3 M |

$$K_{ps} = [\text{Al}^{3+}] \times [\text{OH}^-]^3 = M \times (3M)^3 = 27M^4$$

$$27M^4 = 5 \times 10^{-33} \rightarrow M = \sqrt[4]{\frac{5 \times 10^{-33}}{27}} = 3,69 \times 10^{-9} \text{ mol/L}$$

11) Calculamos o produto das concentrações no instante da mistura. Se são misturados volumes iguais das soluções, as molaridades se reduzem à metade. Logo:

$$[\text{Pb}^{2+}] = \frac{0,1}{2} = 5,0 \times 10^{-2}$$

$$[\text{Cl}^-] = \frac{0,01}{2} = 5,0 \times 10^{-3}$$

$$[\text{Pb}^{2+}] \times [\text{Cl}^-] = 5 \times 10^{-2} \times (5,0 \times 10^{-3})^2 = 1,25 \times 10^{-6} < 1,6 \times 10^{-5}$$

Logo, não haverá precipitação.

12) A precipitação se inicia quando K_{ps} é atingido. Logo:

$$K_{ps} = [\text{Mg}^{2+}] \times [\text{OH}^-]^2 = 1,0 \times 10^{-2} \times [\text{OH}^-]^2 = 8,9 \times 10^{-12}$$

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{8,9 \times 10^{-10}} = 2,98 \times 10^{-5}$$

$$p\text{OH} = 4,53 \Rightarrow p\text{H} = 9,47$$

13) A precipitação tem início quando $[\text{Ag}^+] \times [\text{Cl}^-] = K_{ps}$.

$$[\text{Ag}^+] = \frac{1,78 \times 10^{-10}}{1,0 \times 10^{-4}} = 1,78 \times 10^{-6}$$

14) Primeiramente determinamos o K_{ps} do BaSO_4 .

$$K_{ps} = M^2 = (1,0 \times 10^{-5})^2 = 1,0 \times 10^{-10}$$

| | | | | |
|-------------------------|---------------|----------------|---|--------------------|
| K_2SO_4 | \rightarrow | 2K^+ | + | SO_4^{2-} |
| 0,1 M | | 0,2 M | | 0,1 M |

| | | | | |
|-----------------|----------------------|------------------|---|--------------------|
| BaSO_4 | \rightleftharpoons | Ba^{2+} | + | SO_4^{2-} |
| | | x | | x |

Logo, $[\text{Ba}^{2+}] = x$ e $[\text{SO}_4^{2-}] = 0,1 + x$. A simplificação usual é $0,1 + x \cong 0,1$. Logo:

$$[\text{Ba}^{2+}] \times [\text{SO}_4^{2-}] = x \times 0,1 = 1,0 \times 10^{-10}$$

$$[\text{Ba}^{2+}] = 1,0 \times 10^{-9} \text{ mol/L.}$$

15) Sendo M a molaridade da solução saturada, temos que $K_{ps} = M^2$. Calculando M:

$$M = \frac{m}{V \times \text{massa molar}} = \frac{0,11 \times 10^{-3}}{1 \times 187,8} = 5,86 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$$

$$K_{ps} = M^2 = 3,43 \times 10^{-7}$$

Este resultado está de acordo com o encontrado na literatura.

16)

| | | | | | | |
|-----------------------------------|----------------------|-------------------------|---|---------------------------|---|---------------------------|
| $\text{AB}_2\text{C}_3(\text{s})$ | \rightleftharpoons | $\text{A}^+(\text{aq})$ | + | $2 \text{B}^+(\text{aq})$ | + | $3 \text{C}^-(\text{aq})$ |
| | | M | | 2 M | | 3 M |

$3 M = 0,003$, logo $M = 0,001$ e $2 M = 0,002$.

$$K_{ps} = M \times (2M)^2 \times (3M)^3 = 108 M^6$$

$$K_{ps} = 108 \times 0,001^6 = 1,08 \times 10^{-16}$$

17)

a) Sendo M a molaridade da solução saturada, temos:

| | | | | |
|--------------------------------------|----------------------|-----------------------------|---|------------------------------|
| $\text{Ca}(\text{IO}_3)_2(\text{s})$ | \rightleftharpoons | $\text{Ca}^{2+}(\text{aq})$ | + | $2 \text{IO}_3^-(\text{aq})$ |
| | | M | | 2 M |

$$K_{ps} = [\text{Ca}^{2+}] \times [\text{IO}_3^-]^2 = (M) \times (2M)^2 = 4M^3$$

$$4M^3 = 6,4 \times 10^{-9} \rightarrow M = \sqrt[3]{\frac{6,4 \times 10^{-9}}{4}} = 1,17 \times 10^{-3}$$

$$m = M \times V \times \text{massa molar}$$

$$m = 1,17 \times 10^{-3} \text{ mol/L} \times 500 \text{ mL} \times 389,9 \text{ g/mol} = 228,01 \text{ mg}$$

$$b) \quad [Ca^{2+}] \times [IO_3^-]^2 = K_{ps}$$

$$[Ca^{2+}] = \frac{6,4 \times 10^{-9}}{(0,2)^2} = 1,6 \times 10^{-7}$$

$$m = M \times V \times \text{massa molar}$$

$$m = 1,6 \times 10^{-7} \text{ mol/L} \times 500 \text{ mL} \times 40,1 \text{ g/mol} = 3,21 \times 10^{-3} \text{ mg}$$

18) Sendo M a molaridade da solução saturada, temos:

| | | | | |
|---------------|----------------------|--------------|---|-----------------|
| $Ag_2SO_4(s)$ | \rightleftharpoons | $2 Ag^+(aq)$ | + | $SO_4^{2-}(aq)$ |
| | | 2 M | | M |

$$K_{ps} = [Ag^+]^2 \times [SO_4^{2-}] = (2M)^2 \times M = 4M^3$$

Aplicando o valor numérico, temos:

$$K_{ps} = 4 \times 0,026^3 = 7,03 \times 10^{-5}$$

Este resultado está de acordo com o encontrado na literatura.

19) A molaridade da solução saturada é $\frac{A}{0,5} = 2A \text{ mol/L}$. Logo:

| | | | | |
|---------------|----------------------|--------------|---|-----------------|
| $Ag_3PO_4(s)$ | \rightleftharpoons | $3 Ag^+(aq)$ | + | $PO_4^{3-}(aq)$ |
| | | 6 A | | 2 A |

$$K_{ps} = [Ag^+]^3 \times [PO_4^{3-}] = (6A)^3 \times 2A = 432 A^4$$

20) Chamando de M a molaridade da solução saturada, tem-se:

| | | | | |
|-------------------|----------------------|-----------------|---|-------------------|
| $Ca_3(PO_4)_2(s)$ | \rightleftharpoons | $3 Ca^{2+}(aq)$ | + | $2 PO_4^{3-}(aq)$ |
| | | 3 M | | 2 M |

$$K_{ps} = [Ca^{2+}]^3 \times [PO_4^{3-}] = (3M)^3 \times (2M)^2 = 108M^5$$

$$108M^5 = A \Rightarrow M = \sqrt[5]{\frac{A}{108}}$$

21) Para que a solução esteja no limiar de precipitação, é necessário que $[Mn^{2+}] \times [OH^-]^2 = K_{ps}$.

Se pH = 8,6, então pOH = 5,4 e $[OH^-] = 3,98 \times 10^{-6}$. Logo:

$$[Mn^{2+}] \times (3,98 \times 10^{-6})^2 = 1,9 \times 10^{-13}$$

$$[Mn^{2+}] = \frac{1,9 \times 10^{-13}}{(3,98 \times 10^{-6})^2} = 1,20 \times 10^{-2}$$

$$m = M \times V \times \text{massa molar}$$

$$m = 1,20 \times 10^{-2} \text{ mol/L} \times 100 \text{ mL} \times 54,9 \text{ g/mol} = 65,82 \text{ mg}$$

22)

| | | | |
|----------------------------|----------------------|-------------------------------|----------------|
| $PbS(s) + CrO_4^{2-}(aq)$ | \rightleftharpoons | $PbCrO_4(s) + S^{2-}(aq)$ | K3 |
| $PbSO_4(s)$ | \rightleftharpoons | $Pb^{2+}(aq) + SO_4^{2-}(aq)$ | Kps |
| $PbCrO_4(s) + 2 I^-(aq)$ | \rightleftharpoons | $PbI_2(s) + CrO_4^{2-}(aq)$ | $\frac{1}{K2}$ |
| $PbI_2(s) + SO_4^{2-}(aq)$ | \rightleftharpoons | $PbSO_4(s) + 2 I^-(aq)$ | $\frac{1}{K1}$ |

Assim sendo, o Kps do PbS é $\frac{K3 \times Kps}{K1 \times K2}$. Introduzindo dados numéricos, temos:

$$\frac{K3 \times Kps}{K1 \times K2} = \frac{7,5 \times 10^{-8} \times 1,1 \times 10^{-8}}{4,6 \times 10^{-1} \times 4,3 \times 10^{12}} = 4,17 \times 10^{-28}$$

Este resultado está de acordo com o encontrado na literatura.

23)

| | | | |
|------------------------------|----------------------|------------------------------|----------------|
| $BaCrO_4(s) + SO_4^{2-}(aq)$ | \rightleftharpoons | $BaSO_4(s) + CrO_4^{2-}(aq)$ | K2 |
| $Ba(IO_3)_2(s)$ | \rightleftharpoons | $Ba^{2+}(aq) + 2 IO_3^-(aq)$ | Kps |
| $BaSO_4(s) + 2 F^-(aq)$ | \rightleftharpoons | $BaF_2(s) + SO_4^{2-}(aq)$ | $\frac{1}{K3}$ |
| $BaF_2(s) + 2 IO_3^-(aq)$ | \rightleftharpoons | $Ba(IO_3)_2(s) + 2 F^-(aq)$ | $\frac{1}{K1}$ |

Assim sendo, o Kps do $BaCrO_4$ é $\frac{K2 \times Kps}{K1 \times K3}$. Introduzindo dados numéricos, temos:

$$\frac{K2 \times Kps}{K1 \times K3} = \frac{2,73 \times 6 \times 10^{-10}}{3,53 \times 10^{-4} \times 1,55 \times 10^4} = 2,99 \times 10^{-10}$$

Este resultado está de acordo com o encontrado na literatura.

24) A primeira ionização é praticamente completa, com grau de ionização muito próximo de 1. Logo:

| | | | | | |
|----------------|-----------|---------------|-------|---|-----------|
| | H_2SO_4 | \rightarrow | H^+ | + | HSO_4^- |
| início | M | | 0 | | 0 |
| estequiometria | M | | M | | M |
| equilíbrio | 0 | | M | | M |

Nosso interesse é a segunda ionização:

| | | | | | |
|----------------|---------------|----------------------|---------------|---|-------------|
| | HSO_4^- | \rightleftharpoons | H^+ | + | SO_4^{2-} |
| início | M | | M | | 0 |
| estequiometria | $M\alpha$ | | $M\alpha$ | | $M\alpha$ |
| equilíbrio | $M(1-\alpha)$ | | $M(1+\alpha)$ | | $M\alpha$ |

Assim:

$$K = \frac{M(1+\alpha) \times M\alpha}{M(1-\alpha)} = \frac{M(\alpha^2 + \alpha)}{(1-\alpha)}$$

Aplicando valores numéricos, temos:

$$\frac{1,1 \times 10^{-2} (\alpha^2 + \alpha)}{1 - \alpha} = 1,1 \times 10^{-2}$$

$$\alpha^2 + \alpha = 1 - \alpha \Rightarrow \alpha^2 + 2\alpha - 1 = 0$$

$$\alpha = \sqrt{2} - 1 = 0,4142 \text{ (41,42\%)}$$

Assim sendo, temos:

$$[H^+] = 1,1 \times 10^{-2} \times (1 + 0,4142) = 1,56 \times 10^{-2} \text{ (pH} = 1,81)$$

$$[SO_4^{2-}] = 1,1 \times 10^{-2} \times 0,4142 = 4,56 \times 10^{-3}$$

$$[HSO_4^-] = 1,1 \times 10^{-2} \times 0,5858 = 6,44 \times 10^{-3}$$

25) Problema clássico, no qual se admite que todo o H^+ é originado do ácido forte, estando inibida a ionização do ácido fraco. Se o pH é 3,40, temos então que $[H^+] = 3,98 \times 10^{-4}$.

$$Ka1 \times Ka2 = \frac{[HS^-] \times [H^+]}{[H_2S]} \times \frac{[S^{2-}] \times [H^+]}{[HS^-]} = \frac{[H^+]^2 \times [S^{2-}]}{[H_2S]}$$

$$[S^{2-}] = \frac{Ka1 \times Ka2 \times [H_2S]}{[H^+]^2} = \frac{1 \times 10^{-7} \times 1,3 \times 10^{-13} \times 0,08}{(3,98 \times 10^{-4})^2} = 6,56 \times 10^{-15}$$

26) Novamente um problema clássico. O ânion HCO_3^- é anfiprótico, e tem dois “caminhos”:

(1) $HCO_3^- \rightleftharpoons CO_3^{2-} + H^+$, no qual se comporta como um ácido, $Ka2 = 4,7 \times 10^{-11}$.

(2) $\text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3 + \text{OH}^-$, no qual se comporta como uma base, e o K desta reação é a constante de hidrólise, que pode ser calculada por $K_h = \frac{K_w}{K_{a1}} = \frac{1,0 \times 10^{-14}}{4,4 \times 10^{-7}} = 2,27 \times 10^{-8}$.

Observe que o segundo “caminho” é o “mais forte” ($2,27 \times 10^{-8} > 4,7 \times 10^{-11}$), e que por isto a solução de NaHCO_3 vai ser básica ($\text{pH} > 7$).

A chave da solução deste problema é a compreensão de que tanto $[\text{H}^+]$ quanto $[\text{OH}^-]$ serão baixas, e não serão determinantes no balanço de cargas. Esta hipótese deverá obrigatoriamente ser verificada ao final.

Assim sendo, o balanço de cargas será essencialmente o seguinte: para cada íon HCO_3^- que se transforma em H_2CO_3 , ou seja, se neutraliza, um íon HCO_3^- tem que se transformar em CO_3^{2-} (próton ganho, próton perdido). Um único cátion, Na^+ , contrabalançará as cargas de HCO_3^- e CO_3^{2-} . Assim:

| | | | | | |
|----------------|------------------|----------------------|--------------------|---|--------------|
| | HCO_3^- | \rightleftharpoons | CO_3^{2-} | + | H^+ |
| início | M | | 0 | | 0 |
| estequiometria | x | | x | | x |
| equilíbrio | M - x | | x | | x |

| | | | | | | | |
|----------------|------------------|---|----------------------|----------------------|-------------------------|---|---------------|
| | HCO_3^- | + | H_2O | \rightleftharpoons | H_2CO_3 | + | OH^- |
| início | M | | - | | 0 | | 0 |
| estequiometria | x | | - | | x | | x |
| equilíbrio | M - x | | - | | x | | x |

Conjugando estes dois quadros, temos:

$$[\text{CO}_3^{2-}] = [\text{H}_2\text{CO}_3] = x \text{ e } [\text{HCO}_3^-] = M - 2x \cong M \text{ (outra hipótese a verificar: } 2x \text{ é pequeno frente a } M\text{).}$$

Aplicando estas concentrações nas expressões de K_{a2} e K_h , temos:

$$K_{a2} = \frac{x \times [\text{H}^+]}{M} \text{ e } K_h = \frac{x \times [\text{OH}^-]}{M}.$$

Dividindo estas expressões, temos:

$$\frac{K_{a2}}{K_h} = \frac{\frac{x \times [\text{H}^+]}{M}}{\frac{x \times [\text{OH}^-]}{M}} \Rightarrow \frac{[\text{H}^+]}{[\text{OH}^-]} = \frac{K_{a1} \times K_{a2}}{K_w}$$

Multiplicando por $\frac{[\text{H}^+]}{[\text{H}^+]}$ o lado esquerdo, temos:

$$\frac{[\text{H}^+]^2}{K_w} = \frac{K_{a1} \times K_{a2}}{K_w} \Rightarrow [\text{H}^+] = \sqrt{K_{a1} \times K_{a2}}$$

Introduzindo dados numéricos:

$$[\text{H}^+] = \sqrt{4,4 \times 10^{-7} \times 4,7 \times 10^{-11}} = 4,55 \times 10^{-9}$$

$\text{pH} = 8,34$

Observe que $[\text{OH}^-] = 2,20 \times 10^{-6}$, e isto verifica a primeira hipótese, de que $[\text{H}^+]$ e $[\text{OH}^-]$ seriam baixas, e não significativas para o balanço de cargas.

Voltando, por exemplo, à expressão de K_{a2} , podemos calcular x para a verificação da hipótese de que 2x é pequeno frente a M.

$$x = \frac{K_{a2} \times M}{[\text{H}^+]} = \frac{4,7 \times 10^{-11} \times 0,52}{4,55 \times 10^{-9}} = 5,37 \times 10^{-3}$$

A hipótese de que 2x é pequeno frente a M está verificada: $1,07 \times 10^{-2}$ comparado a 52×10^{-2} .

Esta expressão simples ($[\text{H}^+] = \sqrt{K_{a1} \times K_{a2}}$) pode ser usada sempre a solução do sal for “moderadamente concentrada” (na prática, $M \geq 0,1 \text{ mol/L}$). Ela perde validade para valores de M muito pequenos (solução diluída), uma vez que teremos a usual convergência dos valores de pH e pOH para 7.

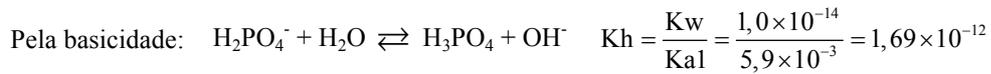
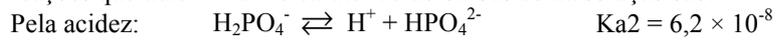
27)

a) Como demonstrado anteriormente para soluções “moderadamente concentradas”, $[\text{H}^+] = \sqrt{K_{a1} \times K_{a2}}$. Aplicando valores numéricos, temos:

$$[\text{H}^+] = \sqrt{5,9 \times 10^{-3} \times 6,2 \times 10^{-8}} = 1,91 \times 10^{-5}$$

$$\text{pH} = 4,72$$

Se causa surpresa o fato de que um sal proveniente de base forte e ácido moderado tenha solução ácida, atente para que as reações que determinam o caráter ácido ou básico da solução são:



Agora é natural perceber que predominará a acidez: $K_{a2} > K_h$

- b) Adaptando a expressão anteriormente demonstrada para o caso atual, $[\text{H}^+] = \sqrt{K_{a2} \times K_{a3}}$. Aplicando valores numéricos, temos:

$$[\text{H}^+] = \sqrt{6,2 \times 10^{-8} \times 4,8 \times 10^{-13}} = 1,73 \times 10^{-10}$$

$$\text{pH} = 9,76$$