

Quí.

Professores: Allan Rodrigues
Alexandre Godinho
Monitor: Renan Micha



12

Mg

3

Li

11

Na



Este conteúdo pertence ao Descamplica. Está vedada a cópia ou a reprodução não autorizada previamente e por escrito. Todos os direitos reservados.

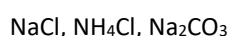
Hidrólise de sais (salina), constante de hidrólise (kh)

10
jul

RESUMO

Os sais são predominantemente iônicos e podem ser vistos como a união de dois íons (NaCl, por exemplo, pode ser visto como a união de Na^+ e Cl^-). Estes íons, em solução aquosa, podem reagir com água e serem, assim, hidrolisados (a reação inversa em relação à neutralização de ácidos e bases). O principal ponto aqui é entender se a hidrólise do íon (comumente referida como hidrólise do sal ou salina) irá se traduzir na produção de mais íons H_3O^+ ou OH^- em solução, e qual será a acidez final provocada por cada sal.

Tome 3 sais como exemplo:



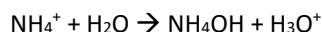
→ Qual seria o pH da solução formada por esses sais?

Para fazer isso, você deverá analisar se os íons serão, ou não, hidrolisados. Se o cátion for proveniente de uma base forte (em geral cátions das famílias I e II, com exceção do Mg), ele não será hidrolisado. Se for proveniente de uma base fraca, sofrerá hidrólise (reação com H_2O). Se o ânion for proveniente de um ácido forte, não será hidrolisado. Se não for, será. A rota abaixo mostra essa regra com mais clareza.



No caso do NaCl, nem Na^+ (vem de NaOH, base forte) nem Cl^- (vem de HCl, base forte) sofrem hidrólise.

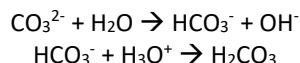
O sal NH_4Cl , por sua vez, é diferente. O íon NH_4^+ (proveniente de NH_4OH , uma base fraca) sofrerá hidrólise, de acordo com a reação abaixo:



Repare que o NH_4^+ , diferentemente do íon Cl^- , reagirá com moléculas de água, liberando o (ou aumentando a população do) íon H_3O^+ em solução. O resultado é que a solução terá caráter ácido, ou seja, pH menor do que 7. Então sempre que um sal apresentar cátion que sofre hidrólise (ver quadro esquemático acima) e ânion que não sofre, a solução ficará ácida. Ou sais que tenham cátion de base fraca e ânion de ácido forte terão o caráter do ácido, ou o caráter daquele mais forte.

Outro exemplo, o Na_2CO_3 , onde o Na^+ vem de base forte e o CO_3^{2-} de ácido fraco. Você já sabe que a solução manterá o caráter básico, porque o cátion vem de uma base forte e o ácido, fraco. Mas vejamos o que acontece em detalhes.

O sal se dissociará em Na^+ e CO_3^{2-} ; Na^+ não sofrerá hidrólise porque é do grupo I da tabela periódica (assim como qualquer cátion desse grupo) e o íon CO_3^{2-} , sim, porque vem do ácido carbônico, que é fraco.



Neste processo, o íon provoca o aumento da quantidade de OH^- em solução e a diminuição de H_3O^+ por seu consumo. O pH da solução aumenta, fica maior do que 7.

Revisão:

- ✓ Sais com cátion vindo de base forte e ânion vindo de ácido forte. pH da solução = neutro;
- ✓ Sais com cátion de base fraca e ânion de ácido forte. pH da solução < 7 = ácido;
- ✓ Sais com cátion de base forte e ânion de ácido fraco. pH da solução > 7 = básico;
- ✓ Sais com cátion de base fraca e ânion de ácido fraco. pH dependerá de quem tiver maior força, poderá ser ácido ou básico.

→ **Lembre-se de força de ácidos e bases (adicional):**

Ácidos que não têm oxigênio na molécula (conhecidos como hidrácidos): HCl, H_2S , HF etc.
Em geral, fracos, com um único moderado, o HF, e três fortes (HCl, HBr e HI).

Ácidos que têm oxigênio na composição: H_2SO_4 , HClO, HClO_3 , HClO_2 (exemplos);
Deve-se subtrair o número de oxigênios do número de hidrogênios ionizáveis (em geral, o próprio número de hidrogênios da molécula).

Para o H_2SO_4 , $4 - 2 = 2$; para o HClO_2 , $2 - 1 = 1$; para o HClO, $1 - 1 = 0$.

Para resultados acima de 1, ácido forte; para resultados = 1, ácido moderado (com exceção muito importante, do H_2CO_3 , que é fraco); e para resultados = 0, ácido fraco.

Bases

NaOH, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e LiOH são exemplos de bases, que têm fórmula geral XOH, onde X é o cátion.

Para verificar se a base é forte, basta ver se X é um metal alcalino ou alcalinoterroso, com exceção do magnésio, que forma base fraca.

Constante de hidrólise, Kh

Tome a seguinte reação de hidrólise:



Se multiplicarmos as concentrações molares de NH_4OH e H^+ , no equilíbrio, e elevarmos aos coeficientes estequiométricos (1 e 1, neste caso), e depois, dividirmos este valor pelo produto da concentração molar dos reagentes (no equilíbrio) elevados aos seus coeficientes estequiométricos (1, neste caso) obteremos um número que significará a proporção entre produtos e reagentes na solução. Se o número for maior que 1, significa que temos mais produtos do que reagentes. Se for menor do que 1, significa que temos mais reagentes do que produtos. Ou seja, temos uma informação das quantidades relativas no equilíbrio.

O nome deste número é constante de hidrólise (porque a reação é do tipo hidrólise). Para esta reação, temos que:

$$K_h = [\text{NH}_4\text{OH}]^1 \cdot [\text{H}^+]^1 / [\text{NH}_4^+]^1$$

De uma forma geral,

$$K_h = \frac{[\text{produtos}]^a}{[\text{reagentes}]^b}$$

Onde a e b são os coeficientes estequiométricos das substâncias entre colchetes.

Obs. Substâncias líquidas, como $\text{H}_2\text{O}_{(l)}$ ou sólidas não entram nesta equação.

Grau de hidrólise - α

Expresso pela letra alfa (α), indica a relação entre a quantidade hidrolisada de um íon e a quantidade inicial.

$$\alpha = \frac{\text{quantidade hidrolisada (mol, g etc)}}{\text{quantidade inicial (mol, g etc)}}$$

Relação entre constantes

Sal de ácido forte e base fraca

$$K_h = K_w/K_b$$

Sal de ácido fraco e base forte

$$K_h = K_w/K_a$$

Sal de ácido e base fracos

$$K_h = K_w/K_a.K_b$$

EXERCÍCIOS DE AULA

1. (Unesp) Quando se adiciona o indicador fenolftaleína a uma solução aquosa incolor de uma base de Arrhenius, a solução fica vermelha. Se a fenolftaleína for adicionada a uma solução aquosa de um ácido de Arrhenius, a solução continua incolor. Quando se dissolve cianeto de sódio em água, a solução fica vermelha após adição de fenolftaleína. Se a fenolftaleína for adicionada a uma solução aquosa de cloreto de amônio, a solução continua incolor.

- a) Explique o que acontece no caso do cianeto de sódio, utilizando equações químicas.
b) Explique o que acontece no caso do cloreto de amônio, utilizando equações químicas.

2. (Unesp) Em um laboratório, 3 frascos contendo diferentes sais tiveram seus rótulos danificados. Sabe-se que cada frasco contém um único sal e que soluções aquosas produzidas com os sais I, II e III apresentaram, respectivamente, pH ácido, pH básico e pH neutro. Estes sais podem ser, respectivamente:

- a) acetato de sódio, acetato de potássio e cloreto de potássio.
b) cloreto de amônio, acetato de sódio e cloreto de potássio.
c) cloreto de potássio, cloreto de amônio e acetato de sódio.
d) cloreto de potássio, cloreto de sódio e cloreto de amônio.
e) cloreto de amônio, cloreto de potássio e acetato de sódio.

3. (Ufc) Dadas três soluções aquosas a 25 °C: NaCl (solução I), NaF (solução II) e NH_4Cl (solução III).

- a) Apresente a ordem crescente de acidez para estas três soluções.
b) Justifique sua resposta para o item a através do uso de equações químicas.

4. (Ufes-adaptada) Complete as equações abaixo e classifique as soluções resultantes como ácida, básica ou neutra. Justifique sua resposta.

- a) $\text{NaCl}_{(s)} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$
- b) $\text{H}_3\text{CCOONa}_{(s)} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$
- c) $\text{NH}_4\text{Cl}_{(s)} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$

5. (UFMG-MG) A amônia é um insumo para a indústria química.

- a) ESCREVA a equação química balanceada que representa o sistema em equilíbrio resultante da reação do íon amônio, $\text{NH}_4^+_{(aq)}$, com água, que forma amônia aquosa, $\text{NH}_3_{(aq)}$.
- b) ESCREVA a expressão da constante de equilíbrio, K, da reação indicada no item "a", em função das concentrações das espécies nela envolvidas.
- c) O valor da constante de equilíbrio, K, expressa no item "b", é igual a $1 \cdot 10^{-9}$. CALCULE o valor do pH em que a concentração de NH_4^+ e a de NH_3 , em uma solução aquosa de cloreto de amônio, NH_4Cl , são iguais. (Deixe seus cálculos registrados, explicitando, assim, seu raciocínio.)
- d) Compare o valor da constante de equilíbrio, K, calculada no item "c", com o da constante de equilíbrio, K_w , da reação: $2\text{H}_2\text{O}_{(l)} \leftrightarrow \text{H}_3\text{O}^+_{(aq)} + \text{OH}^-_{(aq)}$; $K_w = 1 \cdot 10^{-14}$. Responda se uma solução aquosa de NH_4Cl é ácida, neutra ou básica. JUSTIFIQUE sua resposta.

EXERCÍCIOS DE CASA

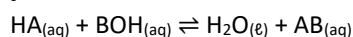
1. (Uel) Dentre as substâncias a seguir, a única que propicia diminuição de pH quando acrescentada à água é

- a) NH_4NO_3
- b) CH_4
- c) NH_3
- d) NaOH
- e) NaCH_3COO

2. (Unesp) Dissolveu-se separadamente em três tubos de ensaio, contendo volumes iguais de água destilada, 0,1 grama de sais: acetato de sódio, cloreto de sódio e cloreto de amônio.

- a) O pH de cada uma das soluções será ácido, básico ou neutro? Quando o pH observado for diferente do de água pura, escrever a equação da equação correspondente.
- b) Qual é o nome da reação que ocorre nas soluções em que há alteração de pH na dissolução de sais?

3. (UEL-PR) Considere as seguintes informações:



HA = ácido cuja constante de ionização em água = $6 \cdot 10^{-10}$

BOH = base cuja constante de ionização em água = $2 \cdot 10^{-5}$

Lembrete: a constante de ionização indica a força de um ácido porque diz o quanto este está ionizado.

Sendo assim, é de se prever que uma solução aquosa do sal AB deva ser

- a) fortemente ácida.
- b) fortemente básica.
- c) neutra.
- d) fracamente ácida.
- e) fracamente básica.

4. (UFES-ES) Com base nos seguintes dados: $K_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$ e $K_w = 1,0 \cdot 10^{-14}$, a constante de hidrólise do acetato de sódio em uma solução 0,1 mol/L é:

- a) $2,3 \cdot 10^{-10}$
- b) $4,5 \cdot 10^{-10}$
- c) $5,6 \cdot 10^{-10}$
- d) $6,5 \cdot 10^{-10}$
- e) $6,8 \cdot 10^{-10}$

5. (ITA-SP) Sabendo que a constante de dissociação do hidróxido de amônio e a do ácido cianídrico em água são, respectivamente, $K_b = 1,76 \cdot 10^{-5}$ ($pK_b = 4,75$) e $K_a = 6,20 \cdot 10^{-10}$ ($pK_a = 9,21$), determine a constante de hidrólise e o valor do pH de uma solução aquosa $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ de cianeto de amônio.

6. (VUNESP-SP) Mediu-se o pH de soluções aquosas de NaCl, $\text{C}_6\text{H}_5\text{COONa}$ (benzoato de sódio) e NH_4Cl . Os resultados obtidos indicaram que a solução NaCl é neutra, a de $\text{C}_6\text{H}_5\text{COONa}$ é básica e a de NH_4Cl é ácida.

- a) Explique por que as soluções apresentam essas características.
- b) Escreva a equação química correspondente à dissolução de cada substância em água, nos casos em que ocorre hidrólise.

QUESTÃO CONTEXTO

Imagine que você acaba de entrar no laboratório porque um amigo seu faz faculdade de química. Ele está trabalhando com uma solução neutra preocupado em mantê-la neutra para que o experimento em que está engajado dê certo. Ele pede para que você tome conta do experimento por um minute enquanto vai ao banheiro. Porém, você, espero do que jeito que é, deixa cair um pouco do sal que estava perto da solução que seu amigo estava trabalhando. Quando você olha para o sal repara que ele tem a fórmula CaCO_3 .

- a) Indique se o pH da solução continuará neutro após a adição e o estado de humor do seu amigo depois do incidente.
- b) Depois, indique algum sal que poderia servir para corrigir o seu potencial erro. Existem três sais no almoxarifado: NaCl, AgNO_3 e LiBr.

GABARITO

Exercícios para aula

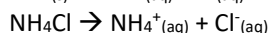
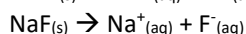
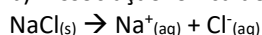
1. a) a solução se torna mais básica devido à hidrólise do íon cianeto, o que justifica a coloração assumida: $\text{CN}^-_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} \leftrightarrow \text{HCN}_{(\text{aq})} + \text{OH}^-_{(\text{aq})}$

b) a solução se tornou ácida devido a hidrólise do íon amônio, o que justifica a coloração assumida: $\text{NH}_4^+_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} \leftrightarrow \text{NH}_4\text{OH}_{(\text{aq})} + \text{H}^+_{(\text{aq})}$

2. b

3. a) NaF, NaCl, NH_4Cl .

b) Dissociação iônica dos sais ao “entrar” em solução:



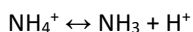
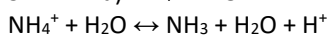
NaCl, não haverá hidrólise de nenhum dos íons, Na^+ ou Cl^- ; NaF, haverá hidrólise do íon F^- , proveniente do ácido moderado HF: $\text{F}^- + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{HF} + \text{OH}^-$, solução básica. NH_4Cl , NH_4^+ sofrerá hidrólise, Cl^- não: $\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{NH}_4\text{OH} + \text{H}^+$, solução ácida.

4. a) $\text{NaCl}_{(\text{s})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} \rightarrow \text{Na}^+_{(\text{aq})} + \text{Cl}^-_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$

b) $\text{H}_3\text{CCOONa}_{(\text{s})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} \rightarrow \text{H}_3\text{CCOOH} + \text{Na}^+_{(\text{aq})} + \text{OH}^-$

c) $\text{NH}_4\text{Cl}_{(\text{s})} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NH}_4\text{OH}_{(\text{aq})} + \text{Cl}^-_{(\text{aq})} + \text{H}^+_{(\text{aq})}$

5. a) $\text{NH}_4^+ + \text{HOH} \leftrightarrow \text{NH}_4\text{OH} + \text{H}^+$



b)

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

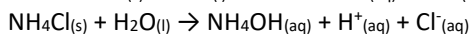
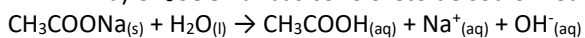
c) $[\text{NH}_3] = [\text{NH}_4^+] \Rightarrow [\text{H}^+] = 10^{-9}$. $-\log(10^{-9}) = 9$. $\text{pH} = 9$.

d) $K_h \gg K_w$. Sal com cátion de base fraca e ânion de ácido forte, solução tomará o caráter ácido (mais forte) e a cátion será hidrolisado.

Exercícios para casa

1. a

2. a) CH_3COONa : básico. Cloreto de sódio: neutro. Cloreto de amônio: ácido.



b) Hidrólise salina.

3. e

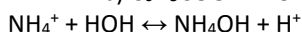
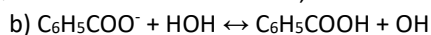
4. c

5. $K_h = 0,92$; $\text{pH} = 9,23$

6. a) NaCl \rightarrow não sofre hidrólise;

$\text{C}_6\text{H}_5\text{COONa}$ \rightarrow ocorre hidrólise do ânion;

NH_4Cl \rightarrow ocorre hidrólise do cátion;



Questão contexto

a) o pH da solução se tornará básico devido à hidrólise do íon CO_3^{2-} .

b) AgNO_3 , pois Ag^+ sofrerá hidrólise e produzirá íons H^+ em solução, compensando a besteira que você fez.