

Equilíbrio Iônico – II

Hidrólise de sais e constante de hidrólise

Hidrólise de íons

Hidrólise é uma reação com a água. Imagine uma solução aquosa de um sal que contenha o ânion cianeto (CN^-). Uma reação possível é:



Perceba que, como o HCN é ácido fraco, este não possui tendência em formar íons novamente. Logo, o íon CN^- sofreu hidrólise.

Suponhamos agora uma solução aquosa de $\text{Na}^+\text{C}\ell^-$.

Se o íon cloreto ($\text{C}\ell^-$) sofresse a reação acima seria produzido HCl (ácido forte), que possui tendência em formar íons (reação inversa). Logo, o íon $\text{C}\ell^-$ não sofre hidrólise.

Raciocínio semelhante pode ser feito para o cátion NH_4^+ que produzirá NH_3 (base fraca) e, portanto, sofrerá hidrólise (reação a seguir).



Podemos generalizar que só os cátions conjugados de bases fracas e ânions conjugados de ácidos fracos sofrem hidrólise, em solução aquosa, sempre de acordo com a teoria de transferência de prótons de Bronsted-Lowry. Os íons que não sofrem hidrólise em solução aquosa são ditos inertes.

Para entendermos a hidrólise de um sal, basta analisarmos o comportamento de seus íons individualmente em solução aquosa. A hidrólise de um cátion torna o meio ácido, enquanto a de um ânion torna o meio básico.

1º caso) quando o ânion é conjugado de um ácido fraco

Esse ânion atuará como uma base pela teoria de Bronsted-Lowry e será receptor de prótons da água, tornando o meio básico. Observe alguns exemplos:

- A) $\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOH} + \text{OH}^-$ (solução básica)
- B) $\text{NO}_2^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HNO}_2 + \text{OH}^-$ (solução básica)
- C) $\text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{OH}^-$ (solução básica)

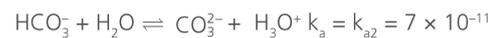
A constante de hidrólise associada a esses equilíbrios é calculada por:

$$k_h = \frac{k_w}{k_a}$$

Demonstração:

Observações:

Quando o ânion é conjugado de um ácido fraco mas não perdeu ainda todos os seus hidrogênios ionizáveis (como o íon bicarbonato) ele pode atuar como ácido ou como base de Bronsted-Lowry e as duas equações devem ser analisadas para se determinar se o meio será ácido ou básico:



Como o k da primeira equação é maior que o da segunda, então o meio será básico. Em situações como essa última, a concentração de íons H_3O^+ será calculada pela expressão (que aceitaremos sem demonstração):

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{k_{a1} \cdot k_{a2}}$$

2º caso) quando o cátion é conjugado de uma base fraca

Esse cátion atuará como um ácido pela teoria de Bronsted-Lowry e será doador de prótons para a água, tornando o meio ácido. Observe alguns exemplos:

- A) $\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{H}_3\text{O}^+$ (solução ácida)
- B) $\text{CH}_3\text{NH}_3^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{NH}_2 + \text{H}_3\text{O}^+$ (solução ácida)
- C) $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 + \text{H}_3\text{O}^+$ (solução ácida)

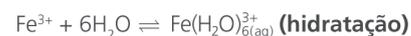
A constante de hidrólise associada a esses equilíbrios é calculada por:

$$k_h = \frac{k_w}{k_b}$$

3º caso) quando o cátion é um íon metálico

É fato observado que uma solução que contém íons Fe^{3+} torna suas soluções aquosas ácidas. A explicação não tem fundamento quando se diz que $\text{Fe}(\text{OH})_3$ é base fraca, pois na verdade essa base é insolúvel e o pouquíssimo que se dissolve permanece completamente dissociado.

Portanto, é necessário se lançar mão de um fato característico a quase todos os cátions em solução aquosa, exceto os de metais alcalinos, os de metais alcalino-terrosos e o da prata: os íons se hidratam (o que é normal a todos) e a seguir sofrem um processo de deprotonação (perda de próton H^+), o que justifica corretamente o meio ácido. Veja as reações para os íons Fe^{3+} em solução aquosa:



De forma semelhante, espera-se que íons como Al^{3+} , Ni^{2+} , Cr^{3+} etc, tornem suas soluções ácidas. Quanto maior a carga e menor o raio do cátion, mais evidente o efeito da deprotonação e mais ácida a solução. Os cátions de metais alcalinos, alcalino-terrosos e a prata, que não sofrem esse processo, são ditos **inertes**.

Nessas situações, não utilizamos constantes de hidrólise, e sim constantes de acidez convencionais (k_a), que devem ser fornecidas.

Observações:

Quando um sal apresenta tanto um cátion que sofre hidrólise (conjugado de base fraca) quanto um ânion que também sofre hidrólise (conjugado de um ácido fraco), sua constante de hidrólise é dada por: $k_h = \frac{k_w}{k_a k_b}$

e a concentração de íons H_3O^+ é dada por:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{\frac{k_w \cdot k_a}{k_b}}$$

onde k_a e k_b são as constantes de ionização do ácido e da base conjugados, respectivamente, do ânion e do cátion.



Exercícios de Fixação

01. (Unifor) O indicador azul de bromotimol (em solução) apresenta-se azul em soluções aquosas básicas, amarelo em soluções aquosas ácidas e verde em soluções aquosas neutras. Sendo assim, tal indicador apresentar-se-á azul e amarelo, respectivamente, se for gotejado em soluções aquosas dos sais.
- A) Na_2CO_3 e NaHCO_3
 B) NaCl e KCl
 C) NaCl e NH_4Cl
 D) Na_2CO_3 e $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$
 E) $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ e K_2SO_4
02. (IME) Calcule o pH de uma solução aquosa 0,5 molar de NH_4CN .
Dados: $k_{\text{HCN}} = 7,0 \cdot 10^{-10}$ e $k_{\text{NH}_3} = 1,75 \cdot 10^{-5}$. Use $\log 2 = 0,3$.
03. (AFBJ) Determine o pH das soluções salinas abaixo.
- A) Solução 0,1M de KHS .
 B) Solução 0,5M de CrCl_3 .
 C) Solução 0,2M de NH_4Br
- Dados:**
 H_2S : $k_{a1} = 1 \cdot 10^{-7}$ e $k_{a2} = 1 \cdot 10^{-13}$.
 $\text{Cr}^{3+}_{(\text{aq})}$: $k_a = 2 \cdot 10^{-4}$.
 k_b para $\text{NH}_3 = 2 \cdot 10^{-5}$.
04. (PUC-RJ) Dois frascos (X e Y) contêm, respectivamente, 50ml de HCl 0,1M (ácido clorídrico, um ácido forte) e 50ml de $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ 0,1M (ácido acético, um ácido fraco); V_x e V_y são os volumes de uma mesma base, necessários para consumir todo o ácido contido nos frascos X e Y, respectivamente. Assim, podemos afirmar, **sem erro**, que:
- A) $\text{pH}_x = \text{pH}_y$ e $V_x = V_y$
 B) $\text{pH}_x > \text{pH}_y$ e $V_x > V_y$
 C) $\text{pH}_x < \text{pH}_y$ e $V_x < V_y$
 D) $\text{pH}_x > \text{pH}_y$ e $V_x = V_y$
 E) $\text{pH}_x < \text{pH}_y$ e $V_x = V_y$
05. O valor do pH de uma solução 0,1M de um sal de sódio originado a partir de um ácido monocarboxílico é igual a 11. A constante de ionização do ácido fraco é igual a:
- Dado:** $K_w = 1,0 \cdot 10^{-14}$
- A) 10^{-6}
 B) 10^{-8}
 C) 10^{-5}
 D) 10^{-9}
 E) 10^{-7}
06. (AFBJ) Uma solução 0,2M de NaCN está 0,5% hidrolisada. Encontre:
- A) a constante de hidrólise.
 B) a constante de acidez do ácido cianídrico.
 C) o pH da solução.

RESULTADO IME 2011/2012 - 1ª FASE

FARIAS BRITO

CAMPEÃO DO IME (INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA)

**FORTALEZA, A CIDADE QUE
MAIS APROVOU NO IME.**
(UM DOS VESTIBULARES MAIS DIFÍCEIS DO BRASIL, JUNTAMENTE COM O ITA.)

231 APROVAÇÕES.

APROVADOS POR CIDADE	
FORTALEZA-CE	231
RIO DE JANEIRO-RJ*	181
FARIAS BRITO	90
SÃO PAULO-SP	55
BRASILIA-DF	44
RECIFE-PE	37
BELO HORIZONTE-MG	27
GOIÂNIA-GO	21
CURITIBA-PR	18
SALVADOR-BA	17
VILA VELHA-ES	16
BELÉM-PA	12
PORTO ALEGRE-RS	5
TERESINA-PI	2
CAMPO GRANDE-MS	1

* Cidade onde fica localizado o IME.

FARIAS BRITO
O GRANDE RESPONSÁVEL
PELO SUCESSO
DE FORTALEZA.

90 APROVADOS.

CONFIRA RELAÇÃO NO SITE: WWW.FARIASBRITO.COM.BR

**TURMAS ITA E IME A PARTIR DO
1º ANO DO ENSINO MÉDIO.
SELEÇÃO: 22 DE OUTUBRO.**

**BEM QUE O MEC DISSE:
FARIAS BRITO, 1º NO
ENEM, COM A MÉDIA
691,76. A MELHOR
ESCOLA DO CEARÁ.**

ORGANIZAÇÃO EDUCACIONAL
FARIAS BRITO
Lições para toda a vida.

www.fariasbrito.com.br