

Química

Química Analítica I

Cristiane Maria Sampaio Forte
Luisa Célia Melo Pacheco
Zilvanir Fernandes de Queiroz



Química



Ciências
Biológicas



Artes
Plásticas



Computação



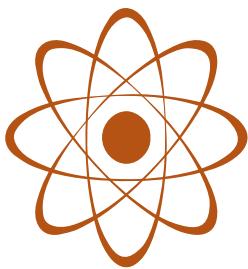
Física



Matemática



Pedagogia



Química

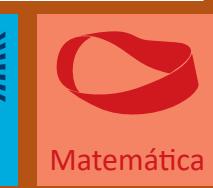
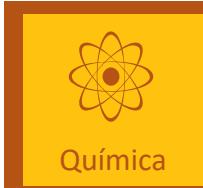
Química Analítica I

Cristiane Maria Sampaio Forte
Luisa Célia Melo Pacheco
Zilvanir Fernandes de Queiroz

2^a edição
Fortaleza - Ceará



2019



Copyright © 2019. Todos os direitos reservados desta edição à UAB/UECE. Nenhuma parte deste material poderá ser reproduzida, transmitida e gravada, por qualquer meio eletrônico, por fotocópia e outros, sem a prévia autorização, por escrito, dos autores.



Presidente da República Jair Messias Bolsonaro	Conselho Editorial
Ministro da Educação Abraham Bragança de Vasconcellos Weintraub	Antônio Luciano Pontes
Presidente da CAPES Abilio Baeta Neves	Eduardo Diatagy Bezerra de Menezes
Diretor de Educação a Distância da CAPES Carlos Cezar Modernel Lenuzza	Emanuel Ângelo da Rocha Fragoso
Governador do Estado do Ceará Camilo Sobreira de Santana	Francisco Horácio da Silva Frota
Reitor da Universidade Estadual do Ceará José Jackson Coelho Sampaio	Francisco Josêniro Camelo Parente
Vice-Reitor Hidelbrando dos Santos Soares	Gisafra Nazareno Mota Jucá
Pró-Reitora de Pós-Graduação Nucácia Meyre Silva Araújo	José Ferreira Nunes
Coordenador da SATE e UAB/UECE Francisco Fábio Castelo Branco	Liduina Farias Almeida da Costa
Coordenadora Adjunta UAB/UECE Eloísa Maia Vidal	Lucili Grangeiro Cortez
Direção do CED/UECE José Albio Moreira de Sales	Luiz Cruz Lima
Coordenadora da Licenciatura em Química Evanise Batista Frota	Manfredo Ramos
Coordenação de Tutoria e Docência da Licenciatura em Química Solange de Oliveira Pinheiro	Marcelo Gurgel Carlos da Silva
Editor da EdUECE Erasmo Miessia Ruiz	Marcony Silva Cunha
Coordenadora Editorial Rocylânia Isidro de Oliveira	Maria do Socorro Ferreira Osterne
Projeto Gráfico e Capa Roberto Santos	Maria Salete Bessa Jorge
Diagramador Francisco Oliveira	Silvia Maria Nóbrega-Therrien
	Conselho Consultivo
	Antônio Torres Montenegro (UFPE)
	Eliane P. Zamith Brito (FGV)
	Homero Santiago (USP)
	Ieda Maria Alves (USP)
	Manuel Domingos Neto (UFF)
	Maria do Socorro Silva Aragão (UFC)
	Maria Lírida Callou de Araújo e Mendonça (UNIFOR)
	Pierre Salama (Universidade de Paris VIII)
	Romeu Gomes (FIOCRUZ)
	Túlio Batista Franco (UFF)

Editora da Universidade Estadual do Ceará – EdUECE
Av. Dr. Silas Munguba, 1700 – Campus do Itaperi – Reitoria – Fortaleza – Ceará
CEP: 60714-903 – Fone: (85) 3101-9893
Internet www.uece.br – E-mail: eduece@uece.br
Secretaria de Apoio às Tecnologias Educacionais
Fone: (85) 3101-9962

Sumário

Apresentação	5
Capítulo 1 – Estrutura e ligação em moléculas orgânicas	7
Introdução	9
1.1 O Surgimento da Análise Química	9
1.2 O Papel da Química Analítica.....	11
1.3 Estágios na Análise Química.....	13
Capítulo 2 – Fundamentação Teórica da Análise Qualitativa	15
Introdução	17
2.1. Tipos de reações químicas.....	17
2.2. Equações químicas.....	18
2.3 Soluções aquosas de substâncias inorgânicas	19
2.4. Reações e equações iônicas	20
2.5. Remoção de íons por reações iônicas	21
2.6. Reações de transferência de prótons	22
2.7. Reações de precipitação	24
2.8. Reações de complexação	25
2.9. Reações de oxidação-redução	27
2.10 Balanceamento de Reações Redox	29
Capítulo 3 – Introdução ao Equilíbrio Químico	33
Introdução	35
3.1 Princípios gerais do equilíbrio químico	35
3.2 Fatores que afetam o equilíbrio	38
3.3 Constantes de Equilíbrio	40
3.4 Equilíbrio Iônico	42
Capítulo 4 – Equilíbrio ácido-base	45
Introdução	47
4.1. Revisão sobre as teorias de ácidos e bases	47
4.2. Equilíbrio ácidos e bases	49
4.3. Auto-Ionização da Água	57
4.4. Hidrólise.....	61
4.5. Soluções tampão.....	64
Capítulo 5 – Equilíbrio de Solubilidade.....	73
Introdução	75
5.1 Solubilidade dos precipitados	75
5.2 Constante de equilíbrio de solubilidade (K_{ps}).....	76

5.3 Previsão da precipitação.....	79
5.4 Efeito do íon comum	81
5.5 Precipitação seletiva	82
5.5 Dissolução de precipitados	83
Capítulo 6 - Equilíbrio de Complexação	87
Introdução	89
6.1. Reação de complexação.....	90
6.2. Constante de equilíbrio	91
6.3. Estabilidade dos íons complexos	92
6.4. Influência do ph sobre a concentração do ligante	93
6.5 Cálculos envolvendo reações de complexação	96
6.6. Aplicação dos complexos em análise qualitativa.....	97
Capítulo 7 – Introdução ao Equilíbrio Redox.....	101
Introdução	103
7.1 Células eletroquímicas.....	104
7.2 Potencial do eletrodo.....	106
7.3 Equação de Nernst.....	107
7.4 Equilíbrio de oxi-redução	109
Capítulo 8 – Análise Qualitativa por Identificação de Cátions e Ânions	113
Introdução	115
8.0 Análise funcional e sistemática.....	115
8.1 Técnicas de análise qualitativa semimicro	116
8.2 Classificação dos cátions (íons metálicos) em grupos analíticos.....	117
2.1 Teste para a identificação de mercúrio (I):.....	124
2.2 Teste para identificação do chumbo (II):.....	124
2.3 Teste para a identificação de bismuto (III):.....	125
2.4 Teste para a identificação do cobre (II):.....	125
2.5. Teste para a identificação de cádmio (II):.....	125
3.1. Teste para identificação do Arsênio (III):.....	127
3.2. Teste para a identificação do antimônio (III):	128
3.3. Teste para a identificação do estanho (II):.....	128
2. Subdivisão do 3º grupo	131
3. Identificação dos hidróxidos básicos [precipitado A - Fe(OH)3, Co(OH)3, Ni(OH)3].	131
2. Teste de identificação de bário (II):	136
3. Teste de identificação dos íons cálcio (II) e estrôncio (II):.....	137
3. Identificação dos íons sódio (I) e potássio (I)	140
Sobre os autores.....	154

Apresentação

A Química Analítica é a parte da Química que estuda a elaboração e a teoria dos métodos da análise química, a qual permite determinar a composição qualitativa e quantitativa das substâncias. Na análise qualitativa, que estudaremos ao longo deste livro texto, é possível identificar os elementos presentes em uma amostra e na análise quantitativa podem-se determinar as quantidades relativas dos componentes a partir de métodos e técnicas especialmente desenvolvidos.

Neste livro-texto, os autores apresentam ao estudante do Curso Licenciatura em Química os conteúdos fundamentais da Química Analítica Qualitativa, aqui denominada como Química Analítica I. Inicialmente, os autores apresentam uma visão geral da análise química, o surgimento da Química Analítica, seu papel e os estágios de uma análise química. Em seguida, é feita uma abordagem das leis que regem o estado de equilíbrio das reações químicas, além dos fatores que podem alterar esse equilíbrio. Nos capítulos seguintes, são apresentados os estudos dos equilíbrios que envolvem reações de ácidos e bases; reações de precipitação; reações de complexação e reações de óxido redução, todas a partir de suas reações de ionização em água. O último capítulo, é dedicado ao trabalho experimental da Análise Qualitativa que neste curso é baseado nas análises de identificação e/ou separação de cátions e ânions. Exercícios resolvidos são apresentados ao longo dos capítulos, visando facilitar a compreensão dos conteúdos abordados. Ao final de cada capítulo, além de atividades de avaliação que proporcionam ao estudante verificar o seu desenvolvimento no aprendizado dos conteúdos, são apresentadas sugestões de leituras complementares em revistas e sites, que permitem a aproximação da Química Analítica com o cotidiano. A resolução dos exercícios propostos é importante para que o estudante possa contextualizar o assunto estudado e desenvolver o raciocínio analítico.

O estudante da disciplina de Química Analítica I, ao final do semestre, deverá ter adquirido uma boa compreensão das reações químicas que ocorrem no estado de equilíbrio, além de desenvolver novas habilidades em laboratório.

1

Capítulo

Estrutura e ligação em moléculas orgânicas

Objetivos

- Conhecer como surgiu a Química Analítica;
- Compreender o papel da Química Analítica;
- Conhecer estágios de uma análise química.

Introdução



Figura 1.1: Químicos analíticos no velho oeste

Fonte: http://www.qmc.ufsc.br/qmcweb/artigos/qualidade_analitica.html

Caro estudante, a partir deste capítulo começaremos uma viagem ao mundo da análise química. Até aqui você já teve oportunidade de conhecer e aprender os fundamentos básicos da Química como ciência. Agora é o momento de aplicar os conhecimentos adquiridos na Química Geral, Orgânica e Inorgânica em uma importante área da Química, que é a Química Analítica. Inicialmente, conheceremos um pouco da história e do desenvolvimento da análise química bem como o significado dos termos comumente utilizados. Conheceremos também as etapas envolvidas na análise química e sua relação com nosso cotidiano.

1.1 O Surgimento da Análise Química

A Química Analítica envolve diversos processos e técnicas que vão desde procedimentos manuais simples até as técnicas mais modernas. Podemos

A cromatografia (do grego χρώμα: chroma, cor e γράφειν: "grafein", grafia) envolve uma série de processos de separação de misturas. A cromatografia acontece pela passagem de uma mistura através de duas fases: uma estacionária (fixa) e outra móvel. A técnica foi inventada pelo botânico russo, Mikhail Semyonovich Tswet, em 1900, durante suas pesquisas sobre a clorofila.

Espectroscopia A
espectroscopia pode ser entendida como uma retratação de qualquer tipo de interação da radiação eletromagnética com a matéria. Através da análise minuciosa do espectro observado, podemos obter informações relevantes sobre a estrutura molecular e o modo de interação entre moléculas.

perceber que, inconscientemente, utilizamos diariamente alguma forma de análise química, como, por exemplo, quando cheiramos a comida para saber se está estragada ou quando provamos substâncias para saber se são doces ou ácidas. Esses são processos analíticos são muito simples em comparação com alguns dos processos mais complexos como cromatografia e espectroscopia, que só podem ser executados com o uso de instrumentos modernos. Porém, nem sempre é necessário usar procedimentos instrumentais avançados para executar análises acuradas e, muitas vezes, análises simples e rápidas são mais desejáveis do que processos mais complicados e demorados.

Podemos afirmar então que a Química Analítica é uma ciência que estuda a elaboração e a teoria dos métodos de análise química, a qual permite determinar a composição qualitativa e quantitativa das substâncias. Portanto, a química analítica é uma ciência de medição que consiste em um conjunto de ideias e métodos poderosos que são úteis em todos os campos da ciência e medicina. Muitos avanços existentes na medicina e na biologia não teriam sido possíveis sem as ferramentas desenvolvidas pelos químicos analíticos.

O primeiro registro de um teste químico de análise qualitativa data de cerca de 2000 anos atrás. Caius Plinius Secundus (23-79 d.C.) fez o primeiro registro de um teste químico de análise qualitativa. Esse teste, que visava detectar a contaminação de sulfato de ferro(II) em acetato de cobre(II), consistia em tratar uma tira de papiro embebida em extrato de noz de galha (ácido tânico) com a solução sob exame. Se a tira adquirisse a cor preta, indicava presença do sulfato de ferro (II). Já na segunda metade do século XVII, Robert Boyle (1627-1691) muito contribuiu para o desenvolvimento da análise química estudando o uso de reações químicas para identificar várias substâncias e introduzindo novos reagentes analíticos, sendo pioneiro no uso do “volatile sulphureous spirit” (sulfeto de hidrogênio) com fins analíticos. Até essa época, os métodos de análise por via úmida eram principalmente qualitativos e baseados nas propriedades químicas dos elementos.

Muitos outros pesquisadores contribuíram ao longo dos séculos seguintes para o desenvolvimento da análise sistemática dos elementos que foi introduzida, como conhecemos hoje, apenas no final do século XIX, através dos trabalhos de Heinrich Rose (1795-1864) e de Carl Remigius Fresenius (1818-1897), publicados em 1829 e 1841, respectivamente.

PARA REFLETIR

Faça uma pesquisa sobre a importância do sulfeto de hidrogênio na análise qualitativa.

Em uma análise química podem surgir informações qualitativas e/ou quantitativas; assim, define-se:

- **ANÁLISE QUALITATIVA:** revela a identidade química das espécies (compostos e elementos) presentes em uma amostra.
- **ANÁLISE QUANTITATIVA:** indica a quantidade de cada substância presente em uma amostra;
- **ANALITOS:** são os componentes de uma amostra que serão determinados.
- **ESPECIAÇÃO:** são procedimentos desenvolvidos por químicos analíticos para determinação de várias espécies em uma solução/amostra.

Atenção: Analisam-se amostras e determinam-se substâncias. Por exemplo, uma amostra de água é analisada para determinar a quantidade de várias substâncias, como íons cloreto, íons cálcio e oxigênio dissolvido.

1.2 O Papel da Química Analítica

Devido à crescente demanda por água pura, por melhor controle dos alimentos e por ambientes mais puros, o químico de análises tem um papel cada vez mais importante na sociedade moderna. Do estudo das matérias-primas, como o óleo cru e os minérios, ao dos aromas e perfumes refinados, o químico de análise atua, determinando composição, pureza e qualidade. As indústrias de transformação dependem de análises qualitativas e quantitativas para garantir que suas matérias-primas atinjam certas especificações e que o produto final tenha a qualidade adequada. As matérias-primas são analisadas para que se tenha certeza de que determinadas impurezas que poderiam atrapalhar o processo de fabricação ou desqualificar o produto final não estão presentes. Além disso, como o valor da matéria-prima depende da quantidade de determinados ingredientes, faz-se a análise quantitativa da amostra para estabelecer a concentração dos compostos essenciais. Esse processo é chamado de **dosagem**. O produto final do processo de fabricação é submetido ao **controle de qualidade** para garantir que os componentes principais estejam dentro de determinadas faixas de composição e que as eventuais impurezas não excedam determinados limites. A indústria de semicondutores é um exemplo de indústria cuja existência depende da determinação muito acurada de quantidades muito pequenas de substâncias. O desenvolvimento de novos produtos (que pode ser uma mistura como, por exemplo, um compósito polimérico ou uma liga metálica, ou compostos puros) também depende de analistas. É sempre necessário estabelecer a composição da mistura que tem as características exigidas pela aplicação para qual o produto foi desenvolvido.

As concentrações de oxigênio e de dióxido de carbono são determinadas em milhões de amostras de sangue diariamente e usadas para diagnosticar e tratar doenças. As quantidades de hidrocarbonetos, óxidos de nitrogênio e monóxido de carbono presentes nos gases de descarga veicular são determinadas para se avaliar a dos dispositivos de controle de poluição do ar. As medidas quantitativas de cálcio iônico no soro sanguíneo ajudam no diagnóstico de doenças da tireoide em seres humanos. A determinação quantitativa de nitrogênio em alimentos indica seu valor proteico e, desta

Mercaptanas são compostos orgânicos sulfurados, sendo o tiofenol (C_6H_5SH) um dos mais conhecidos.

forma, o seu valor nutricional. A análise do aço durante sua produção permite o ajuste nas concentrações de elementos, como o carbono, o níquel e o cromo, para que se possa atingir a resistência física, a dureza, a resistência à corrosão e a flexibilidade desejadas. O teor de mercaptanas no gás de cozinha deve ser monitorado com frequência para garantir que este tenha um odor ruim a fim de alertar a ocorrência de vazamentos. Os agricultores planejam a programação de fertilização e a irrigação para satisfazer as necessidades das plantas, durante a estação de crescimento, que são avaliadas a partir de análises quantitativas de plantas e nos solos nos quais elas crescem.

As medidas analíticas quantitativas também desempenham um papel fundamental em muitas áreas de pesquisa química, bioquímica, biologia, geologia, física e outras áreas da ciência. Por exemplo, determinações quantitativas de íons potássio, cálcio e sódio em fluidos biológicos de animais permitem aos fisiologistas estudar o papel desses íons na condução de sinais nervosos, assim como na contração e no relaxamento muscular. Os químicos solucionam os mecanismos de reações das reações químicas por meio de estudos da velocidade de reação. A velocidade de consumo dos reagentes ou de formação de produtos em uma reação química pode ser calculada a partir de medidas quantitativas feitas em intervalos de tempo iguais. Os cientistas de materiais confiam muito nas análises de germânio e silício cristalinos em seus estudos sobre microcondutores. As impurezas presentes nesses dispositivos estão na faixa de concentração de 1×10^{-6} a $1 \times 10^{-9}\%$. Os arqueólogos identificam a fonte de vidros vulcânicos (obsidiana) pelas medidas de concentração de elementos minoritários em amostras de vários locais. Esse conhecimento torna possível rastrear as rotas de comércio pré-históricas de ferramentas e armas confeccionadas a partir da obsidiana.

O papel central da química analítica nas diversas áreas do conhecimento está ilustrado na figura 2. Todos os ramos da química baseiam-se nas ideias e técnicas da química analítica. A Química é frequentemente denominada de ciência central; sua posição superior central e a posição central da química analítica na figura enfatizam essa importância. A natureza interdisciplinar da análise química a torna uma ferramenta vital em laboratórios médicos, industriais, governamentais e acadêmicos em todo o mundo.

Obsidiana é uma rocha conhecida também como vidro vulcânico. É formada pelo resfriamento rápido do magma antes que os minerais possam se cristalizar. O nome vem de *Obsius*, romano que, segundo **Plínios**, descobriu essa rocha vulcânica na Etiópia.



Figura 2 – Relações entre a química analítica e outras áreas do conhecimento. A localização central da química representa sua importância e a abrangência de sua interação com muitas outras disciplinas.

1.3 Estágios na Análise Química

Muitos problemas analíticos começam com uma pergunta que não é apropriada para um experimento em laboratório. Por exemplo, “Esta água é própria para consumo?” ou “O teste de emissões em automóveis diminui a poluição do ar?”. Um cientista traduz essas questões em termos de determinadas medições. Um químico analítico deve então escolher, ou mesmo desenvolver, um procedimento capaz de realizar essas medições. Quando a análise está completa, o químico analítico deve traduzir os resultados em termos que possam ser compreendidos por outras pessoas – preferencialmente o público em geral. O aspecto mais importante de qualquer resultado está em suas limitações. Qual é a incerteza estatística dos dados apresentados? Se as amostragens forem feitas de maneiras diferentes, os resultados serão os mesmos? Uma pequena quantidade (um *traço*) de um analito está realmente presente ou é apenas uma contaminação? Somente após a interpretação dos resultados e de suas limitações podemos tirar conclusões e tomar decisões.

Uma análise química completa, mesmo quando a substância é uma só, envolve uma série de etapas e procedimentos. Cada um deles deve ser considerado e conduzido cuidadosamente, de modo a diminuir ao máximo os erros e manter a acurácia e reproduzibilidade. Essas etapas estão descritas na Tabela 1.

Tabela 1

ETAPAS DE UMA ANÁLISE QUÍMICA	
Etapas	Exemplos de procedimentos
1. Escolha do método	A complexidade e o número de componentes presentes na amostra influenciam na escolha do método.
2. Amostragem	Depende do tamanho e da natureza física da amostra.
3. Preparação de uma amostra analítica	Redução do tamanho das partículas, mistura para homogeneização, secagem, determinação do peso ou do volume de amostra.
4. Dissolução da amostra	Aquecimento, ignição, fusão, uso de solvente(s), diluição.
5. Remoção de interferentes	Filtração, extração com solventes, troca iônica, separação cromatográfica.
6. Medidas na amostra e controle de fatores instrumentais	Padronização, calibração, medida da resposta; absorbância, sinal de emissão, potencial corrente.
7. Resultado(s)	Cálculo do(s) resultado(s) analítico(s) e avaliação estatística dos dados.
8. Apresentação dos resultados	Impressão de resultados, impressão de gráficos, arquivamento de dados.

Podemos então afirmar que a análise química é apenas uma parte integrante de um processo que começa com uma pergunta e termina com uma conclusão.

PARA REFLETIR

Faça uma pesquisa sobre as etapas de análise da água que é consumida na sua cidade.

Síntese do Capítulo



A Química Analítica está dividida em duas grandes áreas: Análise Qualitativa e Análise Quantitativa. É de grande importância no avanço da ciência bem como no cotidiano dos mais diversos setores da sociedade. Aprendemos neste capítulo que a **Análise Qualitativa** revela a identidade química das espécies (compostos e elementos) presentes em uma amostra enquanto a **Análise Quantitativa** indica a quantidade de cada substância presente em uma amostra. Essas substâncias são chamadas pelos químicos analíticos de **Analitos**. Vimos que uma análise química é realizada em etapas que vão desde a escolha do método de análise até a forma de apresentação dos resultados.

Sugestão de leitura

ALVIM, T. R.; ANDRADE, J. C. de. *A importância da química analítica qualitativa nos cursos de Química das instituições de ensino superior brasileiras. Química Nova*, Vol. 29, N°. 1, 168-172, 2006.

2

Capítulo

Fundamentação Teórica da Análise Qualitativa

Objetivos

- Identificar os diferentes tipos de reações iônicas empregadas em análise qualitativa;
- Identificar a diferença entre um eletrólito forte e um eletrólito fraco;
- Compreender o balanceamento de equações químicas.

Introdução

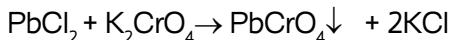
Desde o início dos tempos, o homem convive com uma grande variedade de materiais encontrados na natureza. Esses materiais podem sofrer transformações físicas e/ou químicas. Quando um material sofre uma transformação em que há alteração de seus componentes, dizemos que ele sofreu uma transformação química (**reação química**). Se não houver alterações em seus componentes, trata-se de uma **transformação física**.

Em uma reação química, as substâncias que sofrem transformação são chamadas de **reagentes** e as que são geradas desta transformação são chamadas de **produtos**. Podemos reconhecer a ocorrência de uma reação química através de alterações que podem ocorrer no sistema, tais como mudança de cor, liberação de gás (efervescência), formação de um sólido (precipitado), ou dissolução de um sólido, aparecimento de chama ou luminosidade, e alteração de temperatura. Entretanto, nem sempre se pode afirmar que ocorreu uma reação química com base nas alterações ocorridas no sistema. Por exemplo, a mistura de água e álcool leva a um aquecimento, porém não se trata de uma reação química, e sim de um fenômeno de dissolução exotérmica. Existem reações químicas em que nada é observado. Nesse caso, é necessário utilizar testes auxiliares como o uso de indicadores ou dispor de técnicas mais avançadas para identificá-las.

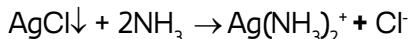
2.1. Tipos de reações químicas

Em análises qualitativas, existem basicamente três tipos de reações:

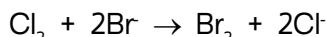
- a) **Reação de dupla troca:** Ocorre quando dois ou mais compostos reagem entre si, trocando seus elementos ou radicais e produzindo novos compostos. Geralmente, ocorrem produzindo precipitados, gases ou compostos moleculares.



- b) **Formação de complexos:** Ocorre quando moléculas neutras carregadas ou íons ligam-se a um íon metálico central.



- c) **Reações de oxidação-redução:** São reações que ocorrem com transferência de elétrons. Uma substância se oxida (perde elétrons – agente redutor) e a outra se reduz (ganha elétrons –agente oxidante).



Lei de conservação das massas

Laurent Lavoisier (1774): “numa reação química, que se processa num sistema fechado, a soma das massas dos reagentes é igual à soma das massas dos produtos”.

$$m_{\text{reagentes}} = m_{\text{produtos}}$$

Lei das proporções constantes

Joseph Louis Proust (1797): “a proporção, em massa, dos elementos que participam da composição de uma substância é sempre constante e independe do processo químico pelo qual a substância é obtida.”

2.2. Equações químicas

As relações qualitativas e quantitativas envolvidas em numa reação química podem ser expressas com maior precisão pelas equações químicas. As equações químicas representam as fórmulas das substâncias reagentes (localizadas no primeiro termo da equação) e as fórmulas dos produtos da reação (localizados no segundo termo). Assim, as equações químicas são uma maneira de identificar as substâncias reagentes e produzidas em uma reação, bem como a razão e a proporção que reagem e que se formam.

Ao escrever uma equação química, devemos:

1. saber quais as substâncias consumidas (reagentes) e quais as formadas (produtos);
2. colocar os reagentes no primeiro termo e os produtos no segundo termo;
3. no caso de reações em equilíbrio, colocar sempre entre os dois termos uma seta dupla (\rightleftharpoons);
4. escrever corretamente as fórmulas individuais;
5. separar as fórmulas por (+), se houver mais de um reagente;
6. se um número maior de moléculas (átomos ou íons) de uma mesma substância estiver envolvida na reação, escrever um número estequiométrico apropriado antes da fórmula (este número é um fator de multiplicação que se aplica a todos os átomos da fórmula);

7. escrever as fórmulas de modo que satisfaça a lei de conservação da matéria (todas as equações devem ser balanceadas estequiométricamente, a fim de igualar o número de átomos individuais em ambos os termos da equação);
8. indicar partículas carregadas (íons ou elétrons) envolvidas na reação (Ex: Fe^{3+}) em que o somatório de cargas do primeiro termo deve ser igual ao do segundo e balanceá-las corretamente. O elétron é uma partícula carregada e será representado neste texto por é;
9. assinalar o estado físico dos participantes da reação (s, l, g para sólido, líquido e gasoso, respectivamente). Esses símbolos devem ser colocados entre parênteses após as fórmulas (Ex.: $\text{AgCl}_{(s)}$, $\text{H}_2\text{O}_{(l)}$, $\text{NO}_{2(g)}$).

2.3 Soluções aquosas de substâncias inorgânicas

A análise qualitativa inorgânica baseia-se principalmente na observação de reações químicas conduzidas em soluções aquosas, por isso é importante ter uma visão geral das características das soluções aquosas.

Soluções aquosas são misturas homogêneas obtidas quando se dissolve uma substância, denominada de soluto, num solvente (água).

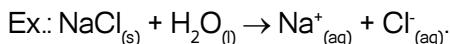
A solubilidade de um soluto em um solvente depende de vários fatores, tais como: a natureza das partículas do solvente e soluto e as interações entre elas; a temperatura na qual a solução é formada; a pressão de um soluto gasoso (sistema gás-líquido).

A importância do estudo das soluções aquosas é devido à ocorrência comum das soluções aquosas na natureza e ao fato de processos vitais ocorrerem em solução aquosa. Além disso, a solução aquosa é um meio extremamente conveniente para se conduzir reações químicas de modo controlado.

Uma **solução aquosa** é uma **solução** na qual o **solvente** é água. É normalmente mostrada em **equações químicas** com o subscrito (aq) derivado da palavra *aquoso*. Como a água é um excelente solvente, assim como naturalmente abundante, tornou o solvente universal na química.

As substâncias solúveis são representadas em equações na forma iônica enquanto as substâncias pouco solúveis ou insolúveis são representadas na forma molecular. Assim, as soluções aquosas estão classificadas em dois grandes grupos de acordo com o seu comportamento:

1. Os eletrólitos fortes são sólidos iônicos que, em solução aquosa, se ionizam completamente, transformando-se em íons carregados; e, por isso, possuem uma condutividade elétrica comparativamente elevada. As soluções diluídas de ácidos e bases fortes e quase todos os sais são eletrólitos fortes (Tabela 2.1).



2. Os eletrólitos fracos são substâncias presentes em solução em geral na forma molecular, com apenas uma pequena fração na forma de íons; e, por isso, não são boas condutoras de eletricidade.

Ex.: Numa solução de ácido acético (CH_3COOH), apena uma pequena fração do íon acetato (CH_3COO^-) se formará.

De 1865 a 1910, Kohlrausch, Ostwald e Arrhenius utilizaram a medida de condutividade para determinar o produto iônico da água, as constantes de dissociação de ácidos e bases fracas e o produto de solubilidade de sais. Muitas dessas medidas foram surpreendentemente precisas, tendo sido verificadas por estudos modernos com o uso de técnicas mais sofisticadas.

Kohlrausch, Ostwald e Arrhenius mediram muito cuidadosamente a condutância de uma série de soluções e descobriram que elas estavam classificadas em duas classes: eletrólitos fortes e fracos (Tabela 2.1.).

Tabela 2.1.

CLASSIFICAÇÃO DOS ELETRÓLITOS	
Eletrólitos Fortes	Eletrólitos Fracos
1. Ácidos inorgânicos: * H_2SO_4 , HNO_3 , HCl , HClO_4 , HI , HBr , HClO_3 , HBrO_3 2. Hidróxidos alcalinos e alcalinos terrosos. 3. A maioria dos sais.	1. Muitos ácidos inorgânicos, incluindo H_2CO_3 , H_3BO_3 , H_3PO_4 , H_2S , H_2SO_3 . 2. A maioria dos ácidos orgânicos. 3. Amônia e a maioria das bases orgânicas. 4. Haletos, cianetos, tiocianatos de Hg , Zn , Cd .
* H_2SO_4 é completamente dissociado para formar os íons HSO_4^- e H_3O^+ e, por essa razão, é considerado um eletrólito forte. Deve-se observar, entretanto, que o íon HSO_4^- é um eletrólito fraco, sendo apenas parcialmente dissociado para formar SO_4^{2-} e H_3O^+ .	

Fonte: SKOOG, Fundamentos de Química Analítica, 2004

Os ácidos HF e CH_3COOH têm uma condutância equivalente que varia muito com a concentração da solução. Estão dentro da classe de eletrólitos fracos por serem solutos que se ionizam parcialmente em solução aquosa; e essas soluções, por apresentarem-se mais na forma molecular do que na forma iônica, não são boas condutoras de eletricidade.

2.4. Reações e equações iônicas

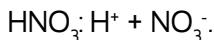
As **equações iônicas** são escritas para mostrar a remoção dos íons em solução, destacando somente os íons e as moléculas que sofreram modificação na reação química. As reações em solução acontecem entre íons, não entre elementos. Não importa a procedência do íon, e sim, se ele está disponível em solução. Deste modo, na representação da reação são

omitidos os íons que não participam dela, obtendo-se a Equação Iônica Essencial (E.I.E).

Para escrever as fórmulas químicas para equações iônicas, deve-se seguir as seguintes regras básicas:

1. Escrever na forma iônica eletrólitos fortes em solução:

Ex.: $\text{NaCl} : \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$



2. Usar fórmulas moleculares para:

a) elementos ($N_{\text{ox}} = 0$), gases, sólidos e não eletrólitos: Cu, Cl₂, CO₂, BaSO₄, AgCl;

b) eletrólitos fracos em solução: CH₃COOH, NH₄OH, H₂O;

c) eletrólitos fortes sólidos ou precipitados: AgNO₃.

Resumo: eletrólitos fortes, escrever na forma iônica. Demais substâncias/compostos, escrever na forma molecular.

2.5. Remoção de íons por reações iônicas

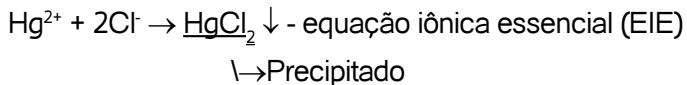
Quando as reações entre íons ocorrem, pelo menos uma espécie de íon é retirada (removida) do campo de ação. Esse fato acontece por meio de reações de precipitação, oxidação-redução ou formação de eletrólito fraco, e se processam de três maneiras:

- **Formação de precipitado:** Precipitados são sais pouco solúveis que se precipitam, separando-se da solução.

Ex.1: Nitrato de mercúrio (II) e Cloreto de Lítio

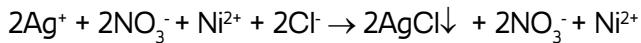


Todos os sais são eletrólitos fortes, solúveis e são representados por meio de fórmulas iônicas. Entretanto, o HgCl₂ é uma exceção. Observe que os íons nitrato e lítio não tomaram parte diretamente na reação, sendo, portanto, íons espectadores, por isso podem ser omitidos para que se focalize a atenção na verdadeira combinação.



A reação de precipitação é a mais utilizada em análise qualitativa.

Ex.2: Nitrato de prata e cloreto de níquel

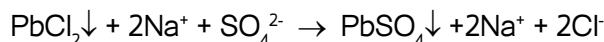


Ambos são eletrólitos fortes, solúveis e, portanto, escritos na forma iônica. Os íons nitrato e cloreto devem ser omitidos uma vez que não participam da reação.



Precipitado

Ex.3: Cloreto de chumbo e sulfato de sódio (exemplo de uma reação em que temos a conversão de um precipitado em outro)



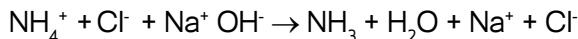
O primeiro é um sal pouco solúvel (sólido) e deve, portanto, ser escrito na fórmula molecular. O segundo é um eletrólito forte, deve ser escrito na forma iônica. Nesse caso, apenas os íons sódio não participam da reação, devendo ser omitidos.



Precipitado

- **Formação de substâncias fracamente ionizáveis:** Nesse caso, acontece a formação de eletrólitos fracos.

Ex.1: Cloreto de amônio e hidróxido de sódio.



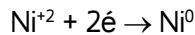
O sal cloreto de amônio é um eletrólito forte; a base hidróxido de sódio, por ser uma base forte, também é um eletrólito forte. Reagem entre si, formando amônia e água, ambas eletrólitos fracos. Os íons, sódio e cloreto não são, portanto, parte essencial na reação e devem ser omitidos.



Eletrólito fraco

- **Oxidação ou redução de íons:** através da eletrodeposição, alguns íons metálicos podem ser convertidos em metais livres.

Ex.1: Reação do íon níquel ganhando dois elétrons passando a níquel metálico.



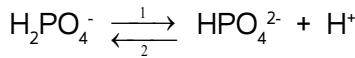
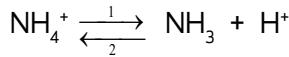
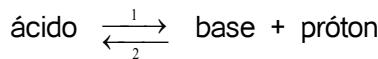
Essa é uma reação de niquelação muito usada em metalúrgica para revestimento de peças metálicas. Nas reações de oxidação-redução (redox), a remoção de íons é efetuada pela variação do número de oxidação.

2.6. Reações de transferência de prótons

Essas reações se baseiam na decomposição dupla com transferência de prótons, gerando reações de ionização de um ácido fraco ou de uma base fraca, reações de neutralização e reações de hidrólise.

Para identificar reações com transferência de prótons, devemos relembrar o conceito de ácidos e bases de Brønsted, em que ácidos são doadores de prótons, e bases são receptores. Assim, para cada ácido, existe

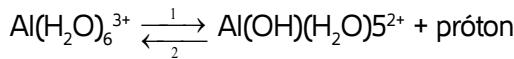
uma base conjugada (correspondente), definida por:



Assim, a base conjugada de NH_4^+ é NH_3 e, para H_2PO_4^- , sua base conjugada é HPO_4^{2-} . Com exceção dos hidretos ácidos como H_2S , na maioria dos ácidos inorgânicos, o hidrogênio é ligado covalentemente ao oxigênio, formando hidróxidos ácidos. Assim, o H_2SO_4 é equivalente a $\text{SO}_2(\text{OH})_2$.

O ácido acético é um dos ácidos orgânicos mais conhecidos, podendo ser representado por CH_3COOH . O caráter ácido dos átomos de hidrogênio ligado covalentemente ao carbono em CH_3^- pode, de modo geral, ser ignorado.

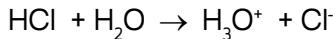
Iões metálicos hidratados também podem atuar como ácidos.



Os ácidos de Brønsted podem ser: cátions (NH_4^+), moléculas neutras (H_2S), ânions (HSO_4^- , H_2PO_4^-) e íons metálicos hidratados ($\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$).

Exemplos de reações transferência de prótons (protolíticas):

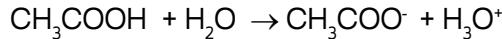
a) Ionização de um ácido forte:



O próton foi escrito na fórmula hidratada mais simples, H_3O^+ , para demonstrar que ele se une a uma ou a várias moléculas de solvente (água). Para simplificação, é conveniente empregar o símbolo H^+ para representar o próton.

Usualmente não se mostra a hidratação dos outros íons, assim, a ionização de HCl é escrita: $\text{HCl} \rightarrow \text{H}^+ + \text{Cl}^-$, ficando subentendido que as três espécies estão hidratadas. Essa representação é válida para todos os ácidos.

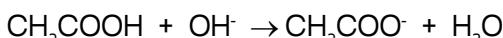
b) Reação de ionização de um ácido fraco - ácido acético e água



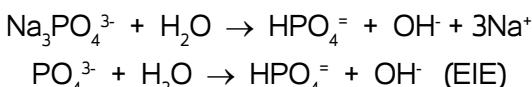
O par conjugado para essa reação é $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{Cl}^-$ e $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_3\text{O}^+$, representando o ácido com sua base conjugada. Nesse caso, a reação de

ionização não acontece totalmente, grande parte do ácido acético permanece na forma molecular, uma vez que ele é um ácido fraco.

- c) Reação de neutralização de um ácido fraco com uma base forte (ácido acético por hidróxido de sódio):



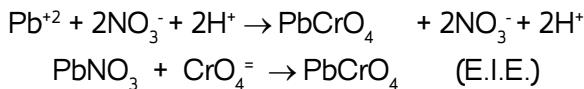
- d) Reação de hidrólise (fosfato trissódico)



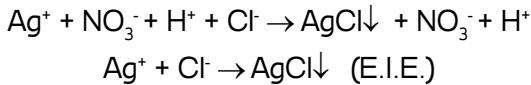
2.7. Reações de precipitação

Um grande número de reações utilizadas em análise qualitativa inorgânica envolve a formação de precipitados. Um precipitado é uma substância que se separa da outra formando uma fase sólida. Isso acontece quando uma solução se torna supersaturada com uma substância em particular. Os precipitados podem ser cristalinos ou coloidais. Em geral, são removidos da solução por centrifugação ou por filtração.

Ex.1: Nitrito de chumbo e ácido crômico



Ex.2: Nitrito de prata mais ácido clorídrico.



Atentem para a distinção entre a formação de um eletrólito fraco, que envolve uma ligação covalente e, a formação de um precipitado, que, em geral, resulta de um agrupamento de íons numa rede iônica.

Dissolver uma substância equivale a romper um cristal em íons, hidratá-los e colocá-los em solução. A solubilidade é obtida a partir de uma pequena diferença entre duas elevadas variações de energia. Para isso é importante recorrer às regras de solubilidade apresentadas na Tabela 2.2.

Tabela 2.2:

Sumário de solubilidade em água	
Regras	Exceções
1. Os nitratos e acetatos são geralmente solúveis.	Não existe exceção comum. O acetato de prata é moderadamente solúvel.
2. Os compostos dos metais alcalinos e do íon amônio são geralmente solúveis.	Não existe exceção comum. Alguns, que são moderadamente insolúveis, são formados no 5º grupo.
3. Os cloretos, brometos e iodetos são geralmente solúveis	Os haletos de prata, mercúrio(I), chumbo(II).
4. Os sulfatos são geralmente solúveis.	Sulfato de chumbo, de bário, de cálcio e de antimônio, sulfato mercuroso são moderadamente insolúveis.
5. Os fluoretos são geralmente insolúveis.	Fluoretos dos metais alcalinos, íon amônio, prata, alumínio, estanho e mercúrio.
6. Os carbonatos, sulfítos, cromatos, e oxalatos são insolúveis.	Os de metais alcalinos e de amônio.
7. Os sulfetos são geralmente pouco solúveis.	Os de metais alcalinos, alcalinos terrosos, amônio, sulfeto de cromo e sulfeto de alumínio são decompostos pela água.
8. Os hidróxidos são geralmente pouco solúveis.	Os de metais alcalinos. Os hidróxidos de bário, cálcio e estrôncio são moderadamente solúveis.

Fonte: KING, Análise qualitativa – Reações, Separações e Experiências, 1981

2.8. Reações de complexação

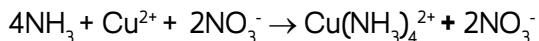
Em análise qualitativa inorgânica, são utilizadas muitas reações que levam à formação de íons complexos. Um complexo é formado por um íon metálico central rodeado de várias espécies intimamente ligadas a ele. Essas espécies podem ser moléculas neutras ou íons. Os grupos em torno deste íon metálico são chamados de ligantes, e o número de pontos de união entre este representa o seu número de coordenação. Os números de coordenação mais comuns são 2, 4, 6 e 8, mas, na maioria dos casos, o número de coordenação é igual a 6. A carga de um íon complexo é o somatório das cargas de cada íon que forma o complexo.

Os complexos podem ser divididos em duas categorias: os lábeis e os inertes. Os complexos inertes se formam ou se dissociam lentamente, podem não estar em equilíbrio com seus componentes. Apresentam pouco interesse em reações iônicas. Os complexos lábeis dissociam-se e se formam rapidamente, sendo encontrados com frequência em trabalhos de análise qualitativa.

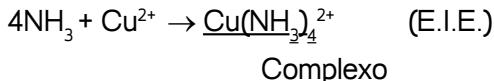
2.8.1. Reações iônicas envolvendo complexo

a) Formação de íon complexo

Ex.: Amônia aquosa e nitrato de cobre (II).

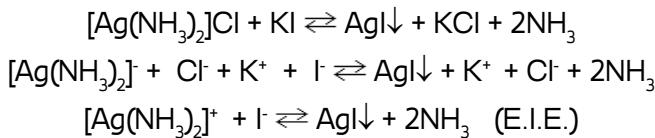


A amônia é um eletrólito fraco, escreve-se na forma molecular; o nitrato de cobre é um sal, portanto, um eletrólito forte, e deve ser escrito na forma iônica. Os íons nitratos são omitidos da equação final porque não participam da reação.



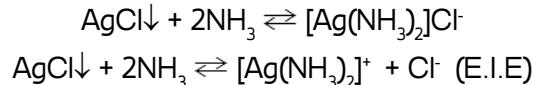
b) Dissolução de um complexo para produzir um precipitado

Ex.: Cloreto de diaminoprata (I) e iodeto de potássio diamiprata



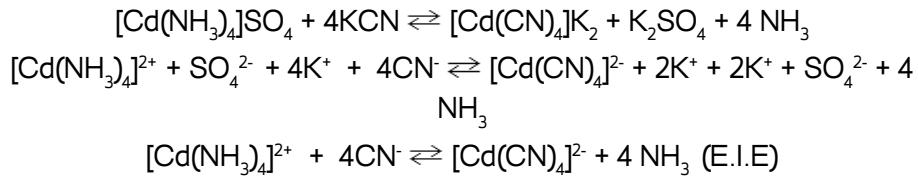
c) Dissolução de um precipitado para formação de um íon complexo

Ex.: cloreto de prata e amônia aquosa



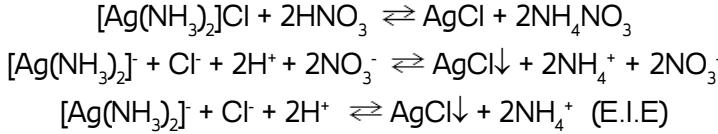
d) Conversão de um complexo em outro

Ex.: Sulfato de tetraminocádmio(II)



e) Decomposição de um complexo e formação de um precipitado

Ex.: Cloreto de diaminoprata (I) e ácido nítrico

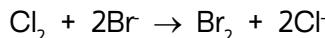


Sugestões de leitura

"Nomenclatura de Compostos de Coordenação: Uma Proposta Simplificada" Química Nova 7, 9-15 (1984).

2.9. Reações de oxidação-redução

Reações de oxidação-redução (redox) são reações acompanhadas por perda ou ganho de elétrons, ocorrendo uma variação no número de oxidação (Nox) dos elementos envolvidos.



Oxidação: processo que resulta na perda de um ou mais elétrons pelas substâncias (átomos, íons ou moléculas). Quando um elemento está sendo oxidado, seu estado de oxidação altera-se para valores mais positivos.

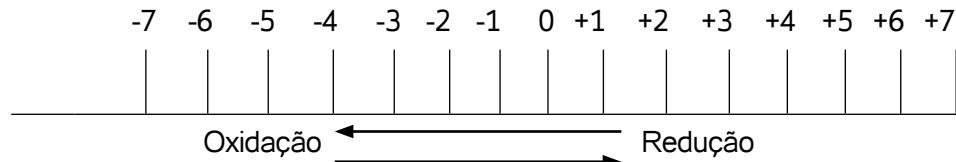
Redução: processo que resulta em ganho de um ou mais elétrons pelas substâncias (átomos, íons ou moléculas). Quando um elemento está sendo reduzido, seu estado de oxidação diminui.

Número de Oxidação (Nox) - Indica o estado de oxidação dos elementos.

Representa o número de elétrons que um átomo pode perder ou ganhar quando participa de uma reação química. Quando o átomo ou o íon perde elétrons, seu Nox aumenta; quando ganha elétrons, seu Nox diminui.

- Algumas considerações sobre o Nox

1. O número de oxidação pode variar de -7 a +7, podendo ser zero.



2. Classificação

Quanto ao número de oxidação, os elementos metálicos e não-metálicos se classificam em dois grupos: elementos com número de oxidação FIXOS e elementos de número de oxidação VARIÁVEIS, como mostrado na Tabela 2.3

O Nox de um íon deve ser igual à sua carga;
O Nox de um elemento livre ou não combinado é zero;
A soma do Nox dos elementos em um íon deve ser igual à carga líquida e essa mesma soma para uma molécula deve ser zero.

Tabela 2.3:

VALORES DE NOX PARA METAIS E NÃO-METAIS	
Metais	Não Metais
Nox Fixo	Todos têm Nox variável
Cs, Li, Na, K, Rb, Cs e Ag (Nox= +1)	F (-1 e +1)
Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, e Cd (Nox= +2)	Cl (-1, +1, +3, +4, +5, +7)
Al e Bi (nox=+3)	Br (-1, +1, e +5)
Nox variável	I (-1, +1, +5 e +7)
Hg e Cu (+1 e +2)	S, Se, Te (-2, +4 e +6)
Au (+1 e +3)	P (-3, +3 e +5)
Ni e Co (+2 e +3)	As (-2, +3 e +5)
Sn e Pt (+2 e +3)	Sb (-3, +3 e +5)
Cr (+2, +3 e +6)	B (-3, +3)
Pb (+2, +3 e +4)	N (-3, +1, +2, +3, +4, +5)
Mn (+2, +3, +4, +6 e +7)	C e Si (-4 a +4)
O Nox do oxigênio combinado é, em geral, -2. Porém, nos peróxidos, é -1 e $-\frac{1}{2}$ nos superóxidos.	
O Nox do hidrogênio combinado é, em geral, +1. Exceto nos hidretos metálicos em que Nox do H é -1.	

Exercícios complementares:

Exemplo 1: Determine o nox para $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ - Nesse caso, só o enxofre (S) apresenta Nox variável, por isso vamos chamá-lo de X.

$$(+3(\text{Fe}) \times 3) + 3X(\text{S}) + (-2(\text{O}) \times 12) = 0$$

$$+6 + 3X - 24 = 0 \rightarrow X = 18/3 \rightarrow X = 6. \text{ Então o nox do S} = 6.$$

Exercícios complementares:

Exemplo 1: Determine o nox para $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ - Nesse caso, só o enxofre (S) apresenta Nox variável, por isso vamos chamá-lo de X.

$$(+3(\text{Fe}) \times 3) + 3X(\text{S}) + (-2(\text{O}) \times 12) = 0$$

$$+6 + 3X - 24 = 0 \rightarrow X = 18/3 \rightarrow X = 6. \text{ Então o nox do S} = 6$$

ATIVIDADES

1. Calcular o Nox para:

- a) $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ b) $\text{Ca}_2(\text{PO}_4)_2$ c) $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ d) BiONO_3

2. Escrever equações iônicas essenciais para:

- a) Sulfato de cádmio e hidróxido de sódio
 b) Cloreto de prata e sulfeto de hidrogênio
 c) Sulfato de bário e carbonato de sódio
 d) Nitrato de prata e cromato de potássio

Sugestões de leitura

“Oxidação de metais” Química Nova na Escola 18, 2003, 52-54.

2.10 Balanceamento de Reações Redox

Os balanceamentos das equações químicas devem obedecer ao princípio de conservação das massas. Antes de balancear uma reação, é importante identificar se ela é ou não uma **reação redox**. Se não é uma reação redox, você pode utilizar o método das tentativas. Porém, se for uma reação redox, você deverá utilizar métodos mais elaborados para obter uma equação química estequiométricamente equilibrada.

Para **reações redox**, o procedimento chamado de “**método do íon-eletron**” é utilizado e particularmente conveniente quando vários elementos estão sendo oxidados/reduzidos em uma reação química. Esse procedimento é constituído de seis etapas:

Etapa 1: Escrever o Nox de todos os elementos participantes da reação para identificar quais as espécies que estão sofrendo variação.

Etapa 2: Escrever separadamente as equações parciais de semirreações de oxidação e redução, mostrando:

Agentes oxidantes – forma reduzida (ganhou é);

Agente redutor – forma oxidada (perda é).

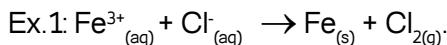
Etapa 3: Fazer o balanço das massas dos elementos que sofreram variação no Nox, por tentativa. Se a reação ocorre em meio ácido, adicione-se H⁺ no membro da equação onde houver predominância de átomos de oxigênio; e H₂O, no outro membro da equação. Se a reação ocorre em meio básico (alcalino), adicione OH⁻ no lado da equação onde houver deficiência de átomos de oxigênio; e H₂O, no lado oposto.

Etapa 4: Balancear eletricamente cada equação parcial com adição de elétrons para igualar as cargas iônicas.

Etapa 5: Por multiplicação cruzada, fazer o número de elétrons perdidos em uma equação igual ao número de elétrons ganho na outra.

Etapa 6: Somar as duas equações parciais e cancelar elétrons, H⁺, H₂O, OH⁻, tanto quanto possível. Não deve haver elétrons na equação final.

Etapa 7: Para ter certeza de que a equação esteja balanceada, verificar: (1) se o número de átomos de cada elemento é igual; e (2), se a soma das cargas iônicas é igual em ambos os lados da reação.

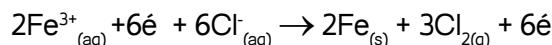
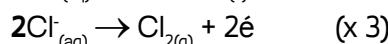
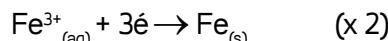
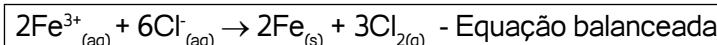


Separe as equações parciais

Etapas 1, 2, 3:

$\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})} \rightarrow \text{Fe}_{(\text{s})}$ ----- Nox=3, ganhou de 3é – agente oxidante. Em ambos os lados da equação só tem um átomo de ferro.

$2\text{Cl}^{-}_{(\text{aq})} \rightarrow \text{Cl}_{2(\text{g})}$ ----- Nox=2, perdeu 2é - agente oxidante. Em um lado da equação tem 2 átomos de Cl. Coloque 2, no outro lado da equação, para efetuar o balanço de massa.

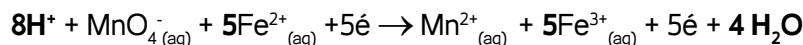
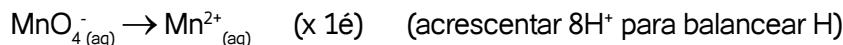
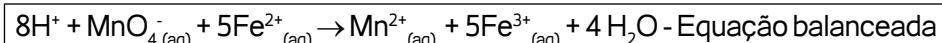
Etapas 4 e 5:*Etapas 6 e 7:*

Ex. 2: $\text{MnO}_4^-_{(\text{aq})} + \text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})} \rightarrow \text{Mn}^{2+}_{(\text{aq})} + \text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})}$ [reação em meio ácido (H^+)]

Etapas 1, 2, 3:

$\text{MnO}_4^-_{(\text{aq})} \rightarrow \text{Mn}^{2+}_{(\text{aq})}$ ----- Nox=5, ganhou de 5 é – agente oxidante.

$\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})} \rightarrow \text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})}$ ----- Nox=1, perdeu 1 é – agente redutor.

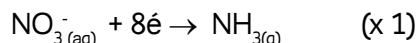
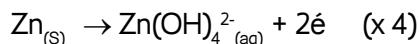
Etapas 3, 4 e 5:*Etapas 6 e 7:*

Ex.3: $\text{Zn}_{(\text{s})} + \text{NO}_3^-_{(\text{aq})} \rightarrow \text{Zn(OH)}_4^{2-}_{(\text{aq})} + \text{NH}_3^{(\text{aq})}$ [reação em meio básico - (OH^-)]

Etapas 1, 2, 3:

$\text{Zn}_{(\text{s})} \rightarrow \text{Zn(OH)}_4^{2-}_{(\text{aq})}$ ----- Nox = 2, perdeu 2 é – agente redutor

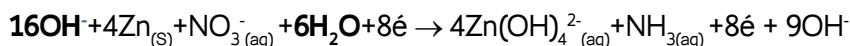
$\text{NO}_3^-_{(\text{aq})} \rightarrow \text{NH}_3^{(\text{aq})}$ ----- Nox do N passou de +5 á -3, ganhou 8 é (agente oxidante)

Etapas 3,4 e 5:

Reações de meio básico balancear hidrogênio e oxigênio nas reações parciais



$6\text{H}_2\text{O} + \text{NO}_{3(\text{aq})}^- + 8\text{é} \rightarrow \text{NH}_{3(\text{g})} + 9\text{OH}^-$ (No primeiro lado tem-se excesso de O, acrescentar $6\text{H}_2\text{O}$, no segundo lado excesso de H, acrescentar 9OH^-)

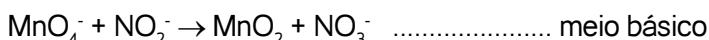
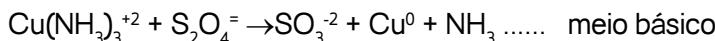
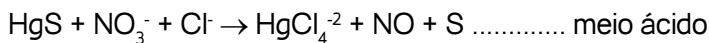


$7\text{OH}^- + 4\text{Zn}_{(\text{s})} + \text{NO}_{3(\text{aq})}^- + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{Zn}(\text{OH})_{4(\text{aq})}^{2-} + \text{NH}_{3(\text{aq})}$ - equação balanceada

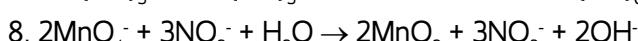
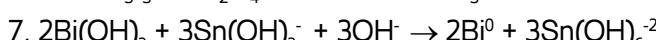
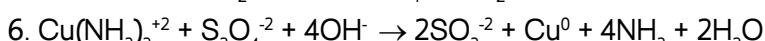
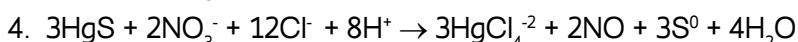
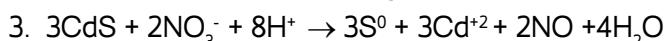
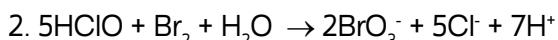
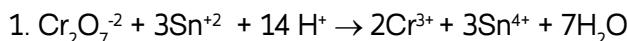


Atividades de avaliação

Faça o balanceamento das reações redox, utilizando o método do íon elétron. Lembre-se de observar o pH do meio para balancear os H^+ e OH^- corretamente.



Respostas das equações balanceadas:



Síntese do Capítulo

A análise qualitativa inorgânica baseia-se na observação de reações químicas conduzidas em **soluções aquosas** (aqueles que utilizam a água como solvente). As soluções aquosas são classificadas em dois grandes grupos:

1. **Eletrólitos fortes** - espécies iônicas que, em solução, ionizam-se completamente, transformando-se em íons ou moléculas **carregadas**.

2. **Eletrólitos fracos** - espécies moleculares que, em solução, apenas uma pequena fração delas se transforma em íons, permanecendo as demais na forma molecular.

As reações químicas envolvendo eletrólitos são chamadas de reações iônicas. As principais reações iônicas são: **reações de formação de um sal pouco solúvel (precipitado)**, **formação de substâncias fracamente ionizáveis (eletrólitos fracos)**, **reações de oxidação (envolvendo ganho ou perda de elétrons)**, e **reações de formação de complexo** (ocorre quando moléculas neutras, carregadas ou íons ligam-se a um íon metálico central). Estas reações são extremamente importantes em análise qualitativa, pois são utilizadas para determinação dos diferentes grupos de cátions e de ânions. Devem obedecer à lei de conservação das massas: “**numa reação química que se processa num sistema fechado, a soma das massas dos reagentes é igual à soma das massas dos produtos**”. Por isso, todas as reações devem ser balanceadas, igualando o número de substâncias reagentes com as substâncias produzidas. O número de carga também tem de ser igual em ambos os lados da reação. Para as reações redox, esse procedimento é mais elaborado porque é necessário verificar a variação do nox das espécies envolvidas.

Referências



- KING, Edward J.; **Análise Qualitativa - Reações, Separações e Experiências**. Rio de Janeiro: Editora Interamericana, 1981, 269 p.
- SKOOG, Douglas A.; WEST, Donald M.; HOLLER, James F.; CROUCH, Stanley R. **Fundamentos de Química Analítica**. São Paulo: Editora CENGAGE Learnig, 2006, 999 p.
- VOGEL, Artur I.; **Química Analítica Qualitativa**. 1ª ed. São Paulo: Editora Mestre Jou, 1981, 665 p.

3

Capítulo

Introdução ao Equilíbrio Químico

Objetivos

- Compreender os princípios do equilíbrio químico em solução;
- Identificar os fatores que afetam o equilíbrio químico;
- Entender o que é equilíbrio iônico;
- Reconhecer as diferentes formas de expressar a constante de equilíbrio.

Introdução

Toda reação química, desde que esteja em um sistema fechado, tende a um estado de equilíbrio. Se olharmos bem de perto, tudo ao nosso redor depende de um estado de equilíbrio. Vejamos como exemplo as concentrações dos sais que compõem a água do mar: cada espécie química presente apresenta uma concentração que define a composição final dos oceanos. A temperatura da água é outro fator que define este “estado de equilíbrio”. Neste capítulo, estudaremos as leis que regem o estado de equilíbrio das reações químicas e os fatores que podem alterar esse equilíbrio.

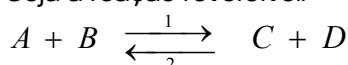
3.1 Princípios gerais do equilíbrio químico

Quando uma reação química pode ocorrer em extensão apreciável no sentido direto e inverso, diz-se que é uma reação reversível. As reações reversíveis tendem a um estado de equilíbrio chamado **equilíbrio químico**. No estado de equilíbrio, a velocidade com que desaparecem os reagentes é exatamente igual à velocidade de formação dos produtos.

As condições de equilíbrio químico podem ser derivadas a partir da “**Lei da Ação das Massas**” ou “**Lei de Gulberg-Waage**”, cujo enunciado é: “A velocidade de uma reação química a uma temperatura constante é proporcional ao produto das concentrações das substâncias reagentes”.

O estudo do equilíbrio químico aplica-se somente às reações reversíveis. Nestas reações aparecem duas velocidades em sentidos contrários. No momento em que elas forem iguais, estabelece-se o equilíbrio químico.

Seja a reação reversível:



Aplicando a Lei da Ação das Massas à reação que se processa:

Sentido (1): $v_1 = k_1 [A].[B]$, Sentido (2): $v_2 = k_2 [C].[D]$

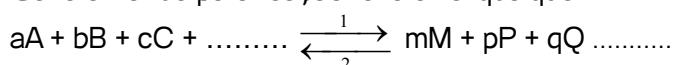
O equilíbrio se estabelece quando:

$$k_1 [A].[B] = k_2 [C].[D], \quad \frac{k_1}{k_2} = \frac{[A][B]}{[C][D]} \therefore \frac{v_1}{v_2} = K_c$$

$$K_c = \frac{[C][D]}{[A][B]}$$

onde K_c = constante de equilíbrio, expressa em concentração molar ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$).

Generalizando para reação reversível qualquer:

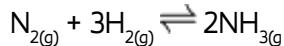


$$K_c = \frac{[M]^m [P]^p [Q]^q}{[A]^a [B]^b [C]^c}$$

A constante de equilíbrio (K_c) é a soma dos produtos das concentrações molares das substâncias resultantes da reação, dividida pelo produto das concentrações molares das substâncias reagentes, elevada a uma potência igual ao coeficiente com que elas se encontram na reação, a uma dada temperatura.

Um exemplo de reação reversível muito citada é a da produção da amônia (NH_3) a partir do gás hidrogênio (H_2) e do gás nitrogênio (N_2) — que faz parte do processo de Haber:

- O processo de Haber é usado para converter $\text{N}_{2(g)}$ e $\text{H}_{2(g)}$ em $\text{NH}_{3(g)}$, um processo que, apesar de exotérmico, precisa quebrar a ligação tripla forte em N_2 .
- O nitrogênio é um dos elementos essências à vida. As plantas usam compostos contendo NH_3 , NH_4^+ e NO_3^- como materiais de partida para a formação de compostos complexos e biologicamente necessários.

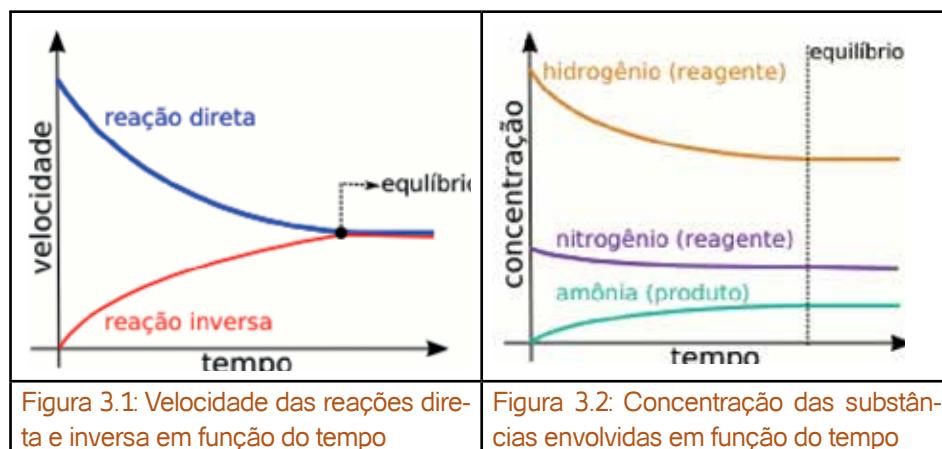


Note-se que a seta dupla (\rightleftharpoons) significa que a reação ocorre nos dois sentidos, e que o subscrito (g) indica que a substância se encontra na fase gasosa.

Nesta reação, quando as moléculas de nitrogênio e as de hidrogênio colidem entre si, há uma certa probabilidade da reação entre elas ocorrer, assim como quando moléculas de amônia colidem entre si há uma certa probabilidade de elas se ionizarem e de se reorganizarem em H_2 e N_2 .

No início do processo, quando há apenas uma mistura de hidrogênio e nitrogênio, as chances das moléculas dos reagentes (H_2 e N_2) colidiremumas com as outras é a máxima de toda a reação, o que fará com que a velocidade

com que a reação ocorra também seja grande. Porém, à medida com que a reação se processa, o número de moléculas de hidrogênio e de nitrogênio diminui, reduzindo as chances delas colidirem entre si e, consequentemente, a velocidade de reação nesse sentido diminui. Com o avanço da reação, o número de moléculas de amônia vai aumentando e isso faz com que cresçam as chances de elas colidirem e voltarem a formar hidrogênio e nitrogênio, aumentando a velocidade da reação nesse sentido. Por fim, chegará um momento em que tanto a velocidade de um dos sentidos quanto a do outro serão idênticas. Nesse ponto nenhuma das velocidades variará mais (se forem mantidas as condições do sistema onde a reação se processa) e ter-se-á atingido o **equilíbrio químico**, conforme ilustrado nas figuras abaixo.



Um raciocínio similar pode ser aplicado para qualquer reação em equilíbrio. É importante lembrar que quando uma reação atinge o estado de equilíbrio ela não para, continua se processando. Porém, tanto a reação direta como a reação inversa ocorrem na mesma velocidade e, desse jeito, a proporção entre os reagentes e os produtos não varia. A isso chamamos de **equilíbrio dinâmico**.

Assim, no equilíbrio, a velocidade de reação direta é igual à velocidade de reação inversa. Como a reação ocorre em ambas as direções com a mesma velocidade, não há qualquer variação aparente das concentrações dos reagentes ou dos produtos na escala macroscópica (escala visível a olho nu).

Adicionalmente, se as concentrações dos reagentes forem grandes demais para a reação ficar em equilíbrio, a velocidade da reação direta será maior do que a da reação inversa e alguns dos reagentes serão convertidos em produtos até ser alcançado o equilíbrio. De modo inverso, se as concentrações dos reagentes forem pequenas demais, a velocidade da reação inversa excederá a da reação direta, e a reação converterá alguns dos produtos em excesso de volta a reagentes até o sistema chegar ao equilíbrio.

3.2 Fatores que afetam o equilíbrio

O equilíbrio químico, por apresentar um estado dinâmico, está passivo de ser influenciado por mudanças nas condições sob as quais ocorrem as reações. Dessa forma, existem circunstâncias em que um sistema em equilíbrio é afetado por fatores externos, tais como temperatura, pressão e concentração dos componentes, provocando o deslocamento da reação no sentido inverso para que um novo equilíbrio químico seja alcançado.

Se uma mudança nas condições da reação aumenta a taxa na qual os reagentes se transformam em produtos, então a composição do equilíbrio se ajusta até que a taxa da reação inversa (formação de reagentes) aumente. Assim, os produtos se decompõem em reagente até que as duas taxas se igualem novamente, atingindo um novo estado de equilíbrio.

Devido ao efeito catalítico, as taxas de ambas as reações no sentido direto e inverso se igualam, sem que isso cause algum efeito na composição da mistura em equilíbrio. Estas situações são explicadas pelo princípio de Le Chatelier, anunciado assim: “Se um sistema em equilíbrio é perturbado por uma variação de temperatura, pressão ou concentração de um dos componentes, o sistema deslocará sua posição de equilíbrio de tal forma a neutralizar o efeito do distúrbio”.

Tomando como base o princípio de Le Chatelier, mostraremos suposições qualitativas de como o comportamento de um sistema em equilíbrio responde a mudanças de concentração pela adição ou remoção de um reagente ou produto, variação da pressão e variação da temperatura.

3.2.1 Variação das concentrações de reagentes ou produtos

A variação da concentração de um dos constituintes de um sistema em equilíbrio pode ser feita pela adição ou remoção deste.

- Ao adicionarmos mais substância (reagente ou produto), a reação se deslocará no sentido de consumir a substância adicionada, até que um novo estado de equilíbrio seja alcançado.
- De modo similar, se uma substância (reagente ou produto) for removida, a reação se deslocará no sentido de formar mais dessa substância até alcançar um novo equilíbrio.

Ex.: Considerando uma mistura de A + B em equilíbrio: $A + B \rightleftharpoons AB$

- Adição de reagente: se for adicionado mais “A” no sistema, o equilíbrio vai tender a se ajustar para minimizar o aumento no número de moléculas de “A” adicionadas, deslocando o equilíbrio no sentido de produzir mais “AB”.
- Remoção de reagente: Se houver mais produto (AB), este se decompõerá, deslocando o equilíbrio na direção dos reagentes e formando mais A e B.

3.2.2 Efeito da variação de pressão e volume

Todos os equilíbrios químicos são afetados em alguma extensão pela pressão exercida no sistema. Porém, na maioria dos casos, a constante de equilíbrio pouco varia. O efeito da pressão é mais significativo quando são gases os constituintes da reação.

Com o aumento da pressão num sistema, o volume é reduzido, assim, de acordo com o princípio de Le Chatelier, a reação se deslocará da posição de equilíbrio no sentido de reduzir essa pressão. Essa redução da pressão pode ser feita diminuindo o número total de moléculas do gás.



A formação de NH₃ por N₂ e H₂, o número de moléculas de gás no recipiente, diminui de 4 moles (reagentes) para 2 mols (produtos). Um aumento de pressão leva a uma redução do volume; a reação se desloca para o lado que tem menos moléculas de gás, consequentemente, para mais produção de NH₃.

3.2.3 Efeito da variação da temperatura

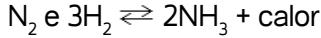
A temperatura afeta de maneira significativa quase todas as reações químicas em equilíbrio. Por isso os valores das constantes de equilíbrios são sempre fornecidos em uma determinada temperatura, normalmente 25°C. De acordo com o princípio de Le Chatelier, quando a temperatura aumenta, a reação tende a se deslocar em direção ao lado que consuma esta energia adicionada.

Ex.1: Para uma reação endotérmica (absorve calor), por exemplo, a reação de formação de HI:



Essa reação necessita de calor para a reação ocorrer; o calor deve ser fornecido para deslocar a reação em direção à formação do produto. Neste caso, o equilíbrio se desloca no sentido de formar mais HI absorvendo o calor cedido pelo ambiente.

Ex. 2: Se uma reação é exotérmica (libera calor), tal como no processo de produção de amônia:



A diminuição de temperatura no lado dos reagentes (N₂ e H₂) vai deslocar o equilíbrio no sentido de produção de amônia porque o calor gerado na reação tende a minimizar a diminuição da temperatura.

Se a temperatura for aumentada no lado dos reagentes (N₂ e H₂), o equilíbrio vai ser deslocado na formação de consumir esse calor, então a NH₃ irá se decompor, produzindo mais N₂ e H₂.

3.2.4 Efeito do Catalisador

A adição de catalisadores a um sistema em equilíbrio não afetará a composição de equilíbrio. Porém, a adição deste aumenta a velocidade de reação, fazendo com que o equilíbrio seja alcançado mais rapidamente.



Figura 3.3 – Linha cheia, reação sem catalisador. Linha pontilhada, reação com catalisador

Observando a Figura 3.3, podemos perceber que a presença do catalisador, diminui o “caminho” da reação, favorecendo a antecipação do estado de equilíbrio.

Sugestões de leitura

Princípio de Le Chatelier: O Que Tem Sido Apresentado em Livros Didáticos? Química Nova na Escola 32, 2010, 107-119.

3.3 Constantes de Equilíbrio

As constantes de equilíbrio são aplicadas em diferentes sistemas. Para os não eletrólitos, em sistemas homogêneos e líquidos, a constante de equilíbrio é representada por K_c e é expressa em concentrações molares. Para sistemas gasosos, é representada por K_p e é expressa em termos das pressões parciais dos gases. Para eletrólitos fracos, em soluções diluídas, ou seja, para equilíbrios iônicos, é chamada de constante de ionização.

Como as reações iônicas são de maior interesse em Química Analítica, as constantes de ionização irão receber uma maior abordagem neste livro.

Podemos determinar a direção na qual uma reação tende a se deslocar para alcançar o equilíbrio, calculando o quociente reacional (Q_c) da reação. A expressão do quociente reacional é escrita da mesma maneira que a expressão da constante de equilíbrio, porém, em Q_c , as concentrações referem-se a qualquer instante do tempo reacional. A expressão da constante de equilíbrio refere-se a apenas ao instante em que o sistema está em equilíbrio.

Existem algumas diferenças básicas entre a K_e e Q_c . Para K_e , utilizamos colchetes para representar as concentrações molares ($[]$). Para Q_c , usamos parênteses ($()$) para indicar que ele pode ser calculado a qualquer instante de tempo.

Outra diferença importante é em relação ao cálculo. Para K_{eq} , só existe um valor possível, pois essa expressão só é válida quando a reação está em equilíbrio enquanto que Q_c pode assumir qualquer valor de zero a infinito, uma vez que as concentrações dos reagentes e produtos estão fora do estado de equilíbrio.

$$QC = \frac{(C)^c(D)^d}{(A)^a(B)^b}$$

Existem três possibilidades para expressar o Q_c :

- Se $Q_c < K_{eq} \Rightarrow$ quando o sistema contém reagente em excesso e pouco produto formado. A reação está ocorrendo no sentido direto, em que os reagentes estão se convertendo em produtos, pois o valor de Q_c tem de aumentar para que a reação alcance o estado de equilíbrio.
- Se $Q_c > K_{eq} \Rightarrow$ quando a reação contém produto em excesso e reagentes insuficientes para entrar em equilíbrio. Assim, a reação está ocorrendo no sentido inverso, isto é, os produtos estão se decompondo e convertendo-se em reagentes para que Q_c diminua e a reação atinja o equilíbrio.
- Se $Q_c = K_{eq} \Rightarrow$ a quantidade de reagente é a mesma de produto, assim a reação está em equilíbrio. No equilíbrio, as concentrações dos reagentes e de produtos devem se ajustadas até que o quociente reacional fique igual à constante de equilíbrio.

RESUMINDO:

$Q_c < K_{eq} \rightarrow$ Sistema evolui no sentido da reação direta.

$Q_c = K_{eq} \rightarrow$ Sistema em equilíbrio.

$Q_c > K_{eq} \rightarrow$ Sistema evolui no sentido da reação inversa.

Regras para escrever as constantes de equilíbrio:

- 1) Colocar sempre as concentrações ou atividades dos produtos no numerador;
- 2) Colocar sempre as concentrações ou atividades dos reagentes no denominador;
- 3) Expressar as concentrações dos gases como pressões parciais, P, e das espécies dissolvidas em concentrações molares, [];
- 4) Elevar as pressões parciais ou concentrações às potências dos coeficientes estequiométricos da reação balanceada;
- 5) Eliminar os sólidos ou líquidos puros e qualquer solvente da expressão.

O valor da constante de equilíbrio indica a extensão com que a reação química favorece os reagentes ou os produtos no equilíbrio químico.

- ✓ Para K maiores que 10^3 , o equilíbrio favorece fortemente os produtos;
- ✓ Para K com valores intermediários (entre 10^{-3} e 10^3), reagentes e produtos estão presentes em quantidades iguais no equilíbrio;
- ✓ Para K menores que 10^{-3} , o equilíbrio favorece fortemente os reagentes.

Sugestões de leitura

Vamos Jogar uma SueQuímica?

Química Nova na Escola, Volume 31, Número 3, 2009, 179-183.

3.4 Equilíbrio Iônico

Os equilíbrios iônicos são aqueles que envolvem espécies iônicas em equilíbrio. Para compreender melhor esse fenômeno, é importante lembrar-se da teoria de dissociação eletrolítica. Nas soluções de eletrólitos, a corrente elétrica é conduzida por migração de partículas. De acordo com a teoria de Arrhenius (1887), as moléculas dos eletrólitos, quando dissolvidas em água, dissociam-se em átomos ou agrupamento de átomos carregados (íons carregados) que conduzem a corrente elétrica por migração.

Adissociação é um processo reversível e o grau de dissociação varia com o grau de diluição. Em soluções muito diluídas, a dissociação dos eletrólitos é praticamente completa. Observem uma solução de sulfato de sódio dissociada:



Na dissociação eletrolítica, o número de partículas (íons) é maior que o número de moléculas. Os íons formados carregam cargas positivas e negativas uma vez que a solução é eletricamente neutra. Assim, o número total de cargas positivas deve ser igual ao número de cargas negativas. O número de cargas transportadas por um íon é igual à valência do átomo ou do radical. Assim, o íon Na^+ transporta uma carga positiva enquanto que o SO_4^{2-} transporta duas cargas negativas.

3.4.1 Grau de dissociação dos eletrólitos fortes e fracos

O grau de dissociação (α) é a fração de moléculas ou substâncias que realmente são dissociadas.

$$\alpha = \frac{n_{\text{dissociada}}}{n_{\text{total}}}$$

Note que: $n_{\text{dissociado}}$ é o número de moléculas dissociadas, n_{total} é o número total de moléculas em solução. α pode variar de 0 a 1. O grau de dissociação também pode ser expresso em porcentagem.

$$\alpha\% = \frac{n_{\text{dissociada}}}{n_{\text{total}}} \times 100$$

Assim, para $\alpha = 1$, significa que houve 100% de dissociação. Em eletrólitos fortes, uma dissociação de 100% é possível. Para eletrólitos fracos em soluções diluídas, o grau de ionização vai variar de acordo com a concentração. Quanto mais diluída, maior o valor de α .

Algumas considerações sobre o grau de dissociação:

1. Para facilitar o cálculo utilizado nos equilíbrios iônicos, valor de α muito pequeno pode ser desprezível ($< 5\%$).
2. Outra maneira de desconsiderar α é observar a diferença entre as concentrações molares e a constante de ionização: se a diferença entre esses dois parâmetros for maior que 100, o grau de dissociação pode ser desprezível.

Ex.: Para uma concentração de 0,1 mol/L e uma constante de ionização de $K_{ion} = 1,8 \times 10^{-5}$ mol/L

Resposta: $(10^{-1} - 10^{-5} = 10^{-4}) < 100$, nesse caso α pode ser desprezado.

Dissociação é o processo em que compostos iônicos têm seus íons separados. Estes íons podem voltar a recombinar-se para dar origem ao composto original. Esse processo ocorre apenas com compostos que apresentem ligações iônicas.

Ionização é um processo químico mediante o qual se produzem íons, espécies químicas eletricamente carregadas pela perda ou ganho de elétrons a partir de átomos ou moléculas neutras.

Diversos equilíbrios iônicos são de interesse na realização de análises químicas qualitativas. A Tabela 3.1 resume alguns desses equilíbrios bem como suas respectivas constantes de equilíbrio.

Tabela 3.1

Tipo de equilíbrio	Reação	Constante de equilíbrio	Nome da Constante
Auto ionização da água	$2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$	$K_w = [H_3O^+][OH^-]$	Constante do produto iônico (K_w)
Ionização de um ácido fraco	$HF + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + F^-$	$K_a = \frac{[H_3O^+][F^-]}{[HF]}$	Constante de ionização do ácido (K_a)
Ionização de uma base fraca	$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$	$K_b = \frac{[OH^-][NH_4^+]}{[NH_3]}$	Constante de ionização da base (K_b)
Dissociação de uma substância pouco solúvel	$BaSO_4 \rightleftharpoons Ba^{2+} + SO_4^{2-}$	$K_{ps} = [Ba^{2+}][SO_4^{2-}]$	Produto de solubilidade, (K_{ps})
Formação de um íon complexo	$Ni^{2+} + 4CN^- \rightleftharpoons Ni(CN)_4^{2-}$	$\beta_4 = \frac{[Ni(CN)_4]^{2-}}{[Ni^{2+}][CN^-]^4}$	Constante de formação (K_β)
Equilíbrio de oxidação-redução	$Fe^{3+}_{(aq)} + e \rightleftharpoons Fe^{2+}_{(aq)}$	$K_{redox} = \frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]}$	Constante de oxido-redução (K_{redox})

Os diversos equilíbrios iônicos apresentados na Tabela 3.1 serão abordados com detalhes nos módulos seguintes deste curso.

Síntese do Capítulo



A condição necessária para que ocorra o equilíbrio químico em uma solução é a reversibilidade da reação química envolvida. Reação reversível é a que pode ocorrer em extensão apreciável no sentido direto e inverso. Em uma situação de equilíbrio químico, as velocidades das reações direta e inversa são equivalentes e, nesse momento, as concentrações dos reagentes e dos produtos são constantes. O equilíbrio químico, por apresentar um estado dinâmico, está passível de ser influenciado por mudanças nas condições sob as quais ocorrem as reações. Dessa forma, um sistema em equilíbrio pode ser afetado por fatores externos, tais como temperatura, pressão e concentração dos componentes, provocando deslocamento da reação no sentido inverso de tal forma a neutralizar o efeito do distúrbio para que um novo equilíbrio químico seja alcançado. A constante de equilíbrio é deduzida a partir das velocidades das reações direta e inversa. O valor desta constante é obtido a partir das concentrações das espécies químicas presentes na solução quando o sistema está em equilíbrio. As constantes de equilíbrio aplicam-se em diferentes sistemas e recebem nomes distintos: para os não eletrólitos, em sistemas homogêneos e líquidos, é chamada de K_c e é expressa em concentrações molares; para sistemas gasosos, é chamada de K_p e é representada pelas pressões parciais; e para eletrólitos fracos, em soluções diluídas, ou seja, para equilíbrios iônicos, é chamada de constante de ionização.

Referências



- BROWN, Theodore L.; LEMAY JR.; H. Eugene; BURSTEN, Bruce E.; BURDGE, Julia R. **Química: a ciência central.** São Paulo: Editora Pearson Prentice Hall, 2005, 972 p.
- SKOOG, Douglas A.; WEST, Donald M.; HOLLER, James F.; CROUCH, Stanley R. **Fundamentos de Química Analítica.** São Paulo: Editora CENGAGE Learnig, 2006, 999 p.
- SPENCER, James N.; BODNER, George M.; RICKARD, Lyman H. **Química - Estrutura e Dinâmica.** Volume II. Rio de Janeiro: LTC Editora, 2007, 375 p.
- VOGEL, Artur I.; **Química Analítica Qualitativa.** São Paulo: Editora Mestre Jou, 1981, 665 p.

4

Capítulo

Equilibrio ácido-base

Objetivos

- Estudar o equilíbrio ácido-base em solução aquosa;
- Discutir as reações de dissociação de ácidos e bases fracas, conhecendo a Lei de Diluição de Ostwald;
- Estudar o produto iônico da água (K_w , pH, pOH);
- Definir hidrólise e compreender a hidrolise de sais;
- Estudar o mecanismo de ação de uma solução-tampão.

Introdução

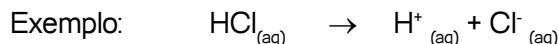
Algumas substâncias são classificadas como ácidos ou como bases (anti-ácidos) e estão presentes no nosso cotidiano: nos alimentos, no nosso organismo, no meio ambiente. O vinagre que usamos em nossa alimentação, por exemplo, parece ter sido o primeiro ácido conhecido desde a antiguidade. No nosso organismo, o desequilíbrio das concentrações de ácidos e bases reflete-se nas alterações do pH do sangue. O pH normal do sangue situa-se entre 7,35 e 7,45. Quando o pH está abaixo do valor mínimo normal, existe acidose. Se o pH está acima da faixa normal, existe alcalose. A prática tem demonstrado que o organismo humano tolera um certo grau de alcalose, melhor que graus idênticos de acidose. A severidade dos distúrbios do equilíbrio ácido-base pode ser apreciada pelo grau de alteração do pH. Quanto mais baixo o pH, mais severa é a acidose; do mesmo modo um pH muito elevado, indica a presença de alcalose grave. Na Natureza, por exemplo, temos a chuva que, mesmo em atmosferas não poluídas, apresenta caráter levemente ácido, decorrente da dissolução do dióxido de carbono no vapor d'água presente no ar, formando ácido carbônico (ácido fraco).

Nessa Unidade, vamos compreender como se comportam os ácidos e as bases em solução, a partir de suas reações de ionização em água.

4.1. Revisão sobre as teorias de ácidos e bases

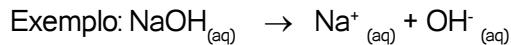
4.1.1 Teoria De Arrhenius

Para Arrhenius, **ácido** era toda a substância que, contendo hidrogênio, “dissociava-se” em solução produzindo íons H^+ .



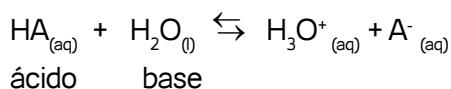
E **base** seria toda a substância que, em solução aquosa, “dissociava-se”, produzindo íons hidróxido (OH^-).

Foram observados, entretanto, comportamento ácido ou alcalino em soluções não aquosas. Além disso, como explicar o comportamento alcalino do composto NH_3 ?

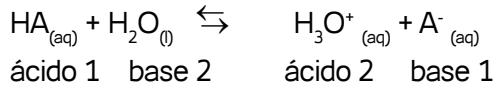


4.1.2 Teoria De Bronsted-Lowry

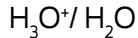
Por volta de 1920, Bronsted-Lowry definiu ácido como a espécie que cede íons H^+ (prótons), e base, como a espécie que recebe íons H^+ .



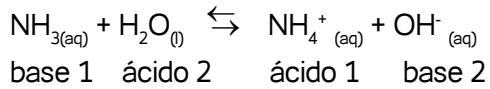
Assim, as reações de ácidos e bases de Bronsted-Lowry, trata-se de uma reação de transferência de prótons entre duas espécies iônicas ou moleculares, originando um novo ácido e uma nova base.



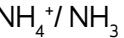
São chamados de pares conjugados ácido-base:



Na seguinte reação, temos:



São chamados pares conjugados ácido-base:

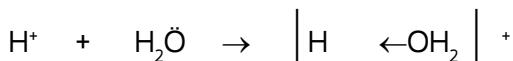


Mas, como explicar o comportamento da H_2O ?

Existem algumas substâncias que, como a H_2O , apresentam comportamento ácido ou básico, dependendo da espécie com que reagem. Essas substâncias são definidas como **anfóteras**.

4.1.3 Teoria de Lewis

Lewis explica a existência do íon H_3O^+ de outro modo: o íon H^+ , deficitário de um elétron, aceita partilhar um par de elétrons, estabelecendo-se uma ligação covalente dativa.



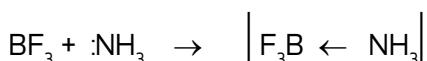
Assim, para Lewis,

Ácido: é a espécie que aceita partilhar pelo menos um par de elétrons.

Ex: BF_3

Base: é a espécie doadora dos elétrons, para a ligação covalente dativa,

Ex: NH_3



4.2. Equilíbrio ácidos e bases

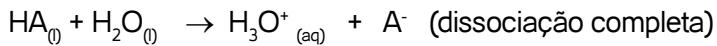
4.2.1. Ionização de ácido e base forte em meio aquoso

Ácidos Fortes

Os equilíbrios iônicos mais comuns são aqueles em que ocorrem o fenômeno da ionização ou da dissociação iônica.

No caso de ácidos e bases fortes, ocorre o fenômeno da dissociação, uma vez que estes são eletrólitos fortes. Assim, em solução aquosa estão presentes como íons. Assim, a reação com o solvente é suficientemente completa de forma que não restem moléculas do soluto não dissociados na solução aquosa, apenas íons estarão presentes.

Existem relativamente poucos ácidos fortes. Os sete ácidos fortes mais conhecidos são: ácido clorídrico, ácido bromídrico, ácido iodídrico, ácido nítrico, ácido percloroso, ácido perclórico e ácido sulfúrico.



Neste curso iremos abordar apenas equilíbrio em meio aquoso, ou seja, usando a água como solvente.

Segundo Bronsted e Lowry, a reação que ocorre entre um ácido e a água pode esquematizar-se assim:

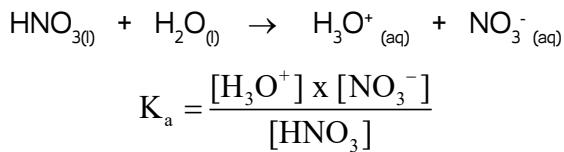


como a $[H_2O]$ é aproximadamente constante:

$$K_{eq} \times [H_2O] = K_a \rightarrow \text{Constante de acidez}$$

A grandeza K_a é constante a uma dada temperatura T, e mede a extensão da reação. Assim, quanto maior for o valor de K_a , mais forte será o ácido.

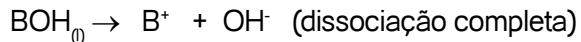
Tomemos como exemplo o ácido nítrico (HNO_3). Este ácido, é um ácido forte e ao aplicar a Lei da Ação das Massas conduz a um valor muito elevado de K_a . Logo, a dissociação do ácido é uma reação muito extensa com um grau de ionização (α) muito elevado. Assim a reação deve ser:



A reação ocorre preferencialmente no sentido direto, e considera-se que todas as moléculas de HNO_3 , foram dissociadas nos íons H_3O^+ e NO_3^- .

Bases Fortes

Adicionalmente, são consideradas bases forte as bases do grupo alcalino e alcalino terrosos. Entretanto, as bases forte solúveis em água mais comum são: hidróxido de sódio, hidróxido de potássio, e hidróxido de cálcio.



$$K_b = \frac{[B^+] \times [OH^-]}{[BOH]}$$

Onde K_b é chamada de constante de basicidade.

Em reações envolvendo ácidos e bases fortes não usamos seta dupla porque a reação ocorre completamente no sentido direto.

4.2.2. Ionização de ácido e base fraca

Equilíbrio de ácidos fracos

Os eletrólitos fracos tais como os ácidos e bases fracas quando solubilizados em água, ocorre uma ionização parcial estabelecendo um equilíbrio reversível entre as espécies moleculares e os seus íons.

Como a ionização de um ácido ou de uma base fraca é um processo reversível, pode ser aplicada a Lei de Ação das Massas.

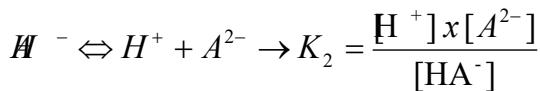
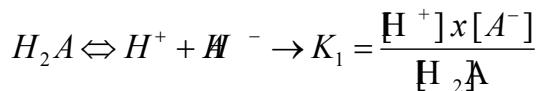
Nas condições de equilíbrio, a ionização de um ácido monobásico do tipo HA é dada por:

$$K_{eq} = \frac{[H^+]x[A^-]}{[HA]}$$

Onde K_{eq} é a constante de equilíbrio de ionização do ácido.

Alguns ácidos, como por exemplo, o ácido sulfídrico (H_2S), o ácido sulfúrico (H_2SO_4) e o ácido fosfórico (H_3PO_4), têm a capacidade de ceder mais do que um próton H^+ , e são chamados de ácidos polipróticos.

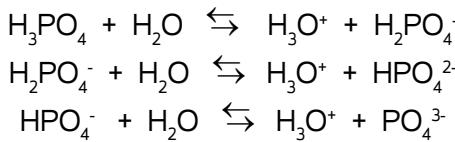
Para ácidos dipróticos do tipo H_2A , considera-se duas etapas de ionização:



K_1 e K_2 são respectivamente a primeira e segunda constante de ionização. O primeiro estágio de dissociação é mais completo. Logo,

$$Ka_1 > > Ka_2$$

O ácido fosfórico é um exemplo típico de ácido poliprotico, e sua ionização ocorre em três etapas:



$$K_1 = \frac{[H^+]x[H_2PO_4^-]}{[H_3PO_4]}$$

$$K_2 = \frac{[H^+]x[HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]}$$

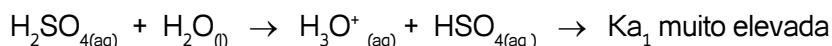
$$K_3 = \frac{[H^+]x[PO_4^{3-}]}{[HPO_4^{2-}]}$$

Os termos K_1 , K_2 e K_3 se denominam constantes de ionização primária, secundária e terciária, respectivamente. Cada etapa do processo de ionização tem sua constante, sendo $K_1 > K_2 > K_3$ e o maior destas constantes permitem conhecer a extensão com que cada ionização ocorre a uma dada concentração.

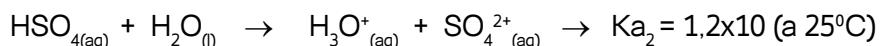
Na maior parte dos ácidos polipróticos podemos desprezar a segunda ionização, pois esta é muito pouco extensa.

É exceção o Ácido Sulfúrico:

1^a ionização:



2^a ionização:

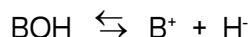


Neste caso, a segunda protólise tem uma constante de equilíbrio superior a muitos ácidos monopróticos. Assim, em cálculos de pH sempre deve-se considerar a protólise do ânion hidrogenossulfato.

A Tabela 4.1 apresenta as constantes de ionização de alguns ácidos.

Equilíbrio de bases fracas

Igualmente, as bases fracas são moderadamente ionizadas em meio aquoso, e pode ser representada pela seguinte equação:



$$K_b = \frac{[\text{B}^{+}] \times [\text{OH}^{-}]}{[\text{BOH}]}$$

Onde K_b é chamada de constante de basicidade

Tabela 4.1

Constantes de Ionização dos ácidos a 25°C

Ácido	Fórmula	K_1	K_2	K_3
Ácido acético	CH_3COOH	$1,75 \times 10^{-5}$		
Ion amônio	NH_3^+	$5,70 \times 10^{-10}$		
Ion anilínio	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+$	$2,51 \times 10^{-5}$		
Ácido arsênico	H_3AsO_4	$5,8 \times 10^{-3}$	$1,1 \times 10^{-7}$	$3,2 \times 10^{-12}$
Ácido arsenioso	H_3AsO_3	$5,1 \times 10^{-10}$		
Ácido benzólico	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$	$6,28 \times 10^{-5}$		
Ácido bórico	H_3BO_3	$5,81 \times 10^{-10}$		
Ácido 1-Butanóico	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	$1,52 \times 10^{-5}$		
Ácido carbônico	H_2CO_3	$4,45 \times 10^{-7}$	$4,69 \times 10^{-11}$	
Ácido cloroacético	ClCH_2COOH	$1,36 \times 10^{-3}$		
Ácido cítrico	$\text{HOOC(OH)C(CH}_2\text{COOH)}_2$	$7,45 \times 10^{-4}$	$1,73 \times 10^{-5}$	$4,02 \times 10^{-7}$
Ion dimetyl amônio	$(\text{CH}_3)_2\text{NH}_3^+$	$1,68 \times 10^{-11}$		
Ion etanol amônio	$\text{HOCH}_2\text{NH}_3^+$	$3,18 \times 10^{-10}$		
Ion etil amônio	$\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3^+$	$2,31 \times 10^{-11}$		
Ion etileno diamônio	$^{+}\text{H}_3\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3^+$	$1,42 \times 10^{-7}$	$1,18 \times 10^{-10}$	
Ácido fórmico	HCOOH	$1,80 \times 10^{-4}$		
Ácido fumárico	$\text{trans-HOOCCH:CHCOOH}$	$8,85 \times 10^{-4}$	$3,21 \times 10^{-5}$	
Ácido glicólico	HOCH_2COOH	$1,47 \times 10^{-4}$		
Ion hidrazina	H_2NNH_3^+	$1,05 \times 10^{-8}$		
Ácido hidrazólico	HN_3	$2,2 \times 10^{-5}$		
Cianeto de hidrogênio	HCN	$6,2 \times 10^{-10}$		
Fluoreto de hidrogênio	HF	$6,8 \times 10^{-4}$		
Peróxido de hidrogênio	H_2O_2	$2,2 \times 10^{-12}$		
Sulfeto de hidrogênio	H_2S	$9,6 \times 10^{-8}$	$1,3 \times 10^{-14}$	
Ion hidroxil amônio	HONH_3^+	$1,10 \times 10^{-6}$		
Ácido hipocloroso	HOCl	$3,0 \times 10^{-8}$		
Ácido iódico	HIO_3	$1,7 \times 10^{-1}$		
Ácido láctico	$\text{CH}_3\text{CHOHCOOH}$	$1,38 \times 10^{-4}$		
Ácido maleico	$cis\text{-HOOCCH:CHCOOH}$	$1,3 \times 10^{-2}$	$5,9 \times 10^{-7}$	
Ácido málico	$\text{HOOCCHOHCH}_2\text{COOH}$	$3,48 \times 10^{-4}$	$8,00 \times 10^{-6}$	
Ácido malônico	$\text{HOOCCH}_2\text{COOH}$	$1,42 \times 10^{-3}$	$2,01 \times 10^{-6}$	
Ácido mandélico	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CHOHCOOH}$	$4,0 \times 10^{-4}$		
Ion metil amônio	CH_3NH_3^+	$2,3 \times 10^{-11}$		
Ácido nitroso	HNO_2	$7,1 \times 10^{-4}$		
Ácido oxálico	HOOCOOH	$5,60 \times 10^{-2}$	$5,42 \times 10^{-5}$	
Ácido periódico	H_2IO_6	2×10^{-2}	5×10^{-9}	
Fenol	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	$1,00 \times 10^{-10}$		
Ácido fosfórico	H_3PO_4	$7,11 \times 10^{-3}$	$6,32 \times 10^{-8}$	$4,5 \times 10^{-13}$
Ácido fosforoso	H_3PO_3	3×10^{-2}	$1,62 \times 10^{-7}$	
Ácido α -ftálico	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})_2$	$1,12 \times 10^{-3}$	$3,91 \times 10^{-6}$	
Ácido pímerico	$(\text{NO}_2)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{OH}$	$4,3 \times 10^{-1}$		
Ion piperidinio	$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NH}^+$	$7,50 \times 10^{-12}$		
Ácido propanólico	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$	$1,34 \times 10^{-5}$		
Ion piridinio	$\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}^+$	$5,90 \times 10^{-6}$		
Ácido pirúvico	CH_3COCOOH	$3,2 \times 10^{-3}$		
Ácido salicílico	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}(\text{COOH})$	$1,06 \times 10^{-3}$		
Ácido sulfâmico	$\text{H}_2\text{NSO}_3\text{H}$	$1,03 \times 10^{-1}$		
Ácido succínico	$\text{HOOCCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	$6,21 \times 10^{-5}$	$2,31 \times 10^{-6}$	
Ácido sulfúrico	H_2SO_4	Forte	$1,02 \times 10^{-2}$	
Ácido sulfuroso	H_2SO_3	$1,23 \times 10^{-2}$	$6,6 \times 10^{-8}$	
Ácido tartárico	$\text{HOOC(CHOH)}_2\text{COOH}$	$9,20 \times 10^{-4}$	$4,31 \times 10^{-5}$	
Ácido tioiciônico	HSCN	0,13		
Ácido tiosulfusúrico	$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$	0,3	$2,5 \times 10^{-2}$	
Ácido tricloroacético	Cl_3CCOOH	3		
Ion trimetil amônio	$(\text{CH}_3)_3\text{NH}^+$	$1,58 \times 10^{-10}$		

Fonte:SKOOG, Fundamentos de Química Analítica, 2004

4.2.3. Lei da Diluição de Ostwald

É um caso especial da Lei de Ação das Massas e aplica-se a ionização de ácidos e bases fracas. Permite calcular a constante de ionização (K_a) de um ácido ou base fraca, relacionando o **grau de ionização** com a concentração do ácido ou da base.

Supondo um eletrólito fraco, do tipo HA, em solução diluída, onde foram dissolvidos n moles iniciais do eletrólito, teremos:

	HA	$\xrightleftharpoons[2]{1}$	H+	+	A-
No instante da mistura	n		0		0
No equilíbrio (supondo ionização de x moles)	$n - x$		x		x
No equilíbrio	$\alpha = \frac{x}{n}$ ou		$n - x$	$n\alpha$	$n\alpha$
Concentrações molares no equilíbrio		$\frac{n(1 - \alpha)}{V}$		$\frac{n\alpha}{V}$	$\frac{n\alpha}{V}$

Onde: n é o número de mols de cada espécie química envolvida no equilíbrio, α é o grau de ionização e M é molaridade da solução do ácido ou da base.

Aplicando a Lei de Ação das Massas:

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} \therefore \text{sabe-se que } M = \frac{n}{V}$$

$$\Rightarrow K_a = \frac{\frac{n\alpha}{V} \times \frac{n\alpha}{V}}{\frac{n(1-\alpha)}{V}} = \frac{M\alpha \times M\alpha}{M(1-\alpha)}$$

$$\Rightarrow K_a = \frac{M\alpha^2}{1-\alpha} \text{ Lei da Diluição de Ostwald}$$

Onde:

K_a = constante de ionização do ácido

= grau de ionização

M = concentração molar da solução (mol/L)

- Relembrando da Unidade III: Para facilitar o cálculo utilizado nos equilíbrios iônicos, valor de α menor que 5% pode ser desprezado. Assim, $1 - \alpha \gg 1$

Um ácido fraco bastante conhecido e muito usado em nosso cotidiano é o ácido acético. A reação deste ácido com a água, leva a ionização parcial das

moléculas de ácido acético e ao se atingir o estado de equilíbrio, considera-se que apenas uma pequena parte delas encontra-se na forma de íons e a maior parte permanecem na forma molecular.



Para simplificar as expressões de equilíbrio usaremos o ión H^+ para representar o ácido ao invés do íon H_3O^+ .

$$K_a = \frac{[\text{H}^+] \times [\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

$K_{a(\text{CH}_3\text{COOH})} = 1,8 \times 10^{-5}$ (a 25°C). Logo, é um ácido fraco.

Em todos os exercícios resolvidos ou proposto apresentado neste livro, fica subentendido que foi usada a temperatura 25°C, a menos que no enunciado do problema seja citada outra temperatura.

Exemplo 01: Em uma solução de ácido acético 0,1 mol L⁻¹ (CH_3COOH), está 1,33% ionizado. Calcule a constante de ionização deste ácido.

Resposta:

Se $\alpha\% = 1,33 \Rightarrow \alpha=0,0133$. Substituindo na expressão da Lei de Ostwald, temos:

$$K_a = \frac{0,1(0,0133)^2}{1 - 0,0133} = 1,8 \times 10^{-5}$$

Exemplo 02. Calcular as concentrações das espécies presentes numa solução de ácido acético 0,1 mol L⁻¹ (CH_3COOH) cuja constante de dissociação é $K_a = 1,8 \times 10^{-5}$.

Resposta: A reação de dissociação do ácido acético é representada pela equação:



A expressão da constante de dissociação ácida (K_a) é dada abaixo.

$$K_a = \frac{[\text{H}^+] \times [\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

Considere que x moles por litro de solução de ácido acético se encontram ionizados no estado de equilíbrio. Pela equação de dissociação do ácido acético podemos ver que para cada mol de CH_3COOH que se dissocia se formam 1 mol de íons H^+ e 1 mol CH_3COO^- . As concentrações no estado de equilíbrio são portanto:

Espécies	CH_3COOH	H^+	CH_3COO^-
Concentração inicial	0,1	0	0
Variação da concentração	$-x$	$+x$	$+x$
Concentração no equilíbrio	$0,1 - x$	x	x

Considere que x é a concentração ionizada no estado de equilíbrio (α). Substituindo os valores das concentrações na equação da constante de dissociação do ácido acético, temos:

$$1,8 \times 10^{-5} = \frac{[x] \times [x]}{[0,1 - x]}$$

Admitindo-se que x é muito pequeno em relação a 0,1, a concentração do ácido acético pode ser aproximada para $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Assim, substituído os valores das concentrações dadas no problema temos:

$$1,8 \times 10^{-5} = \frac{[x]^2}{[0,1]} \Rightarrow x^2 = 1,8 \times 10^{-6} \Rightarrow x = 1,34 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$

Assim, no estado de equilíbrio as concentrações das várias espécies presentes serão:

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$$

$$[\text{H}^+] = 1,34 \text{ mol L}^{-1}$$

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = 1,34 \text{ mol L}^{-1}$$

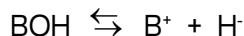
Agora vamos calculando o valor do grau de ionização (α) para saber se aproximação da concentração do ácido acético no estado de equilíbrio que fizemos é possível.

$$\alpha = \frac{\text{Nº de moles ionizados ou dissociados}}{\text{Nº total de moles}} \times 100$$

$$\alpha \% = (1,34 \times 10^{-3} / 0,1) \times 100 = 1,34\%$$

Como α é < que 5% , a aproximação feita é permitida.

Igualmente, as bases fracas são moderadamente ionizadas em meio aquoso, e pode ser representada pela seguinte equação:

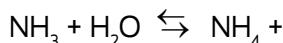


$$K_b = \frac{[\text{B}^+] \times [\text{OH}^-]}{[\text{BOH}]}$$

Onde K_b é chamada de constante de basicidade.

Exemplo 03. Calcule as concentrações das espécies presentes numa solução 0,12 mol L⁻¹ de amônia (NH₃), sabendo-se que K_b = 1,8 · 10⁻⁵.

Resposta: A reação de ionização da amônia é representada pela equação:



Pela reação de ionização da amônia podemos ver que para cada mol de amônia que se dissocia se formam 1 mol de íons NH₄⁺ e 1 mol OH⁻. Assim, as concentrações no estado de equilíbrio são:

Especie	NH ₃	NH ₄ ⁺	OH ⁻
Concentração inicial	0,12	0	0
Variação da concentração	-x	+x	+x
Concentração no equilíbrio	0,12 - x	x	x

Considere que x é a concentração ionizada no estado de equilíbrio (α). Substituindo os valores das concentrações na equação da constante de ionização da amônia temos:

$$1,8 \times 10^{-5} = \frac{x \times x}{[0,12 - x]}$$

Admitindo-se que x é muito pequeno em relação a 0,12, a concentração da amônia foi considerada 0,12 mol L⁻¹. Assim, temos:

$$1,8 \times 10^{-5} = \frac{x^2}{[0,12]} \Rightarrow x^2 = 2,16 \times 10^{-6} \Rightarrow x = 1,47 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$

Calcule o grau de ionização para avaliar se era realmente possível desprezar o valor de x na aproximação da concentração final de amônia após atingir o equilíbrio ($\approx 0,12 \text{ mol L}^{-1}$).

$$\alpha\% = (1,47 \times 10^{-3} / 0,12) \times 100 = 1,23\%$$

Foi obtido um $\alpha = 1,23\%$, mostrando que é possível realizar a aproximação da concentração final de amônia após atingir o equilíbrio ($\approx 0,12 \text{ mol L}^{-1}$).

4.3. Auto-Ionização da Água

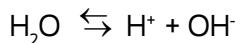
Para fazermos um estudo mais detalhado sobre ácidos e bases em meio aquoso, devemos também considerar a ionização da água.

A auto-ionização da água foi demonstrada há muitos anos por Friedrich Kohlrausch (1840-1910). Kohlrausch demonstrou em suas experiências que mesmo as águas mais puras apresentam uma pequena, porém definida, condutividade elétrica. A água se auto-ioniza transferindo um próton de uma molécula de água para outra e produzindo o íon hidrônio e um íon hidróxido, como mostrado na reação abaixo:



O íon hidróxido é uma base muito mais forte do que a água, e o íon hidrônio é um ácido muito mais forte do que a água.

Usualmente a ionização da água é descrita de maneira simplificada mesmo o próton não estando livre e sim associado a molécula de água com a formação do íon hidrônio (H_3O^+), este é comumente omitido.



$$K = \frac{[\text{H}^+] \times [\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} = 1,82 \times 10^{-16}$$

Esse valor é uma medida experimental considerando-se uma temperatura de 25°C.

Concentração da água, considerando-se uma densidade de 1kg L⁻¹, temos:

$$M_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{m_{\text{sólido}} = 1000 \text{ g}}{(MM = 18 \text{ g mol L}^{-1}) \times (V = 1 \text{ L})} = 55,5 \text{ mol L}^{-1}$$

Em soluções diluídas a concentração da água pode ser considerada constante, assim, reescrevendo essa equação temos:

$$\begin{aligned} K_{\text{eq}} [\text{H}_2\text{O}] &= [\text{H}^+] [\text{OH}^-] \\ K_w (2,0 \times 10^{-6} \times 55,5) &= [\text{H}^+] [\text{OH}^-] \\ K_w &= 1,0 \times 10^{-14} = [\text{H}^+] [\text{OH}^-] \end{aligned}$$

K_w é chamado de produto iônico da água e é igual a $1,0 \times 10^{-14}$ à 25°C. É sempre constante independente de como varie a concentração dos íons da água em solução:

- Meio Neutro: $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = K_w = 1,0 \times 10^{-14}$;
- Meio Ácido: $[\text{H}^+] > [\text{OH}^-]$ e $[\text{H}^+] > 1,0 \times 10^{-7}$;
- Meio Básico: $[\text{H}^+] < [\text{OH}^-]$ e $[\text{H}^+] < 1,0 \times 10^{-7}$.

Outra forma de exprimir a concentração do íon hidrogênio (ou hidrônio) é a escala de potencial hidrogeniônico (pH), introduzida por Sorenson (1909). O pH consiste em um índice que indica a acidez, neutralidade ou alcalinidade de um determinado meio. O pH de uma solução é definido como sendo o negativo do logaritmo decimal (log) da concentração do íon hidrogênio. Assim:

$$\text{pH} = -\log \text{H}^+ \Rightarrow \text{pH} = -\log 10^{-7} = 7$$

$$\text{pOH} = -\log \text{OH}^- \Rightarrow \text{pOH} = -\log 10^{-7} = 7$$

Aplicando logaritmos na expressão: $K_w = [\text{H}^+] [\text{OH}^-]$

$$\log K_w = \log ([H^+].[OH^-])$$

$$\log (10^{-14}) = \log ([H^+].[OH^-])$$

$$-14 \cdot (\log 10) = \log [H^+] + \log [OH^-] \times (-1)$$

$$14 = -\log [H^+] - \log [OH^-]$$

⇒ substituindo $-\log H^+$ por pH e $-\log OH^-$ por pOH temos:

$$14 = pH + pOH$$

A soma do pH com o pOH de uma solução a 25°C é sempre igual a 14.

Função logarítmica:

$$\text{Se, } \log_{10}x = Y \quad 10Y = x$$

Pelas propriedades dos logaritmos:

$$\log_a(x \cdot y) = \log_a x + \log_a y$$

$$\log_a(x/y) = \log_a x - \log_a y$$

$$\log_a x^p = p \cdot \log_a x$$

Introduziu-se o operador **p**

$$pX = -\log_{10}x, \text{ assim:}$$

$$pH = -\log_{10}[H_3O^+] \text{ e } pOH = -\log_{10}[OH^-]$$

Exemplo 04. Calcule o valor de pH para solução de HCl 0,01 mol L⁻¹ e para uma solução de CH₃COOH a 0,1 mol L⁻¹, sabendo-se que o $K_{a[HAC]} = 1,8 \times 10^{-5}$.

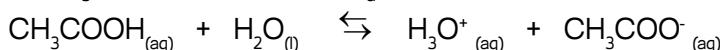
Resposta:

a) HCl 0,01 mol L⁻¹

pH = $-\log [H^+]$ ⇒ como o HCl é um ácido forte, a concentração de H⁺ é igual a concentração da solução uma vez que todos os íons estão dissociados.

Assim, pH = log 0,01 ⇒ pH = 3

b) CH₃COOH a 0,1 mol L⁻¹, $K_a = 1,8 \times 10^{-5}$.



$$K_a = \frac{[H^+] \times [\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

No equilíbrio $[H^+] = [\text{CH}_3\text{COO}^-]$ então:

$$K_a = \frac{[H^+]^2}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \Rightarrow [H^+]^2 = K_a \times [\text{CH}_3\text{COOH}]$$

$$[H^+]^2 = 1,8 \times 10^{-5} \times [0,01] \Rightarrow [H^+] = 1,34 \times 10^{-3}$$

Para calcular o valor de pH, substitui-se a $[H^+]$ encontrada na expressão:

$$pH = -\log [H^+] \Rightarrow pH = -\log 1,34 \times 10^{-3} \Rightarrow pH = 2,87$$

4.3.1. Relação entre o produto iônico da água com um ácido e sua base conjugada.

Para o par conjugado, a força das respectivas bases conjugadas aumenta quando a força dos ácidos diminui. Podemos exprimir matematicamente esta dependência por meio da constante de ionização da água K_w :

$$K_a \times K_b = K_w$$

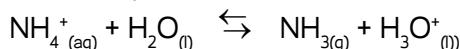
Para demonstrar essa relação, utilizaremos para um melhor entendimento, a constante de ionização da base amônia e a expressão da constante de ionização para o seu ácido conjugado, o íon amônio.



Para a base (amônia), a expressão de equilíbrio é dado por:

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

Para seu ácido conjugado o K_a é:



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

Multiplicando as duas expressões de equilíbrio, teremos:

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

$$K_a \times K_b = [\text{H}^+] \times [\text{OH}^-] \Rightarrow K_a \times K_b = K_w$$

Exemplo 05. Determine o valor de K_b para o íon cianeto, sabendo-se que o valor de K_a para o ácido cianídrico é $6,2 \times 10^{-10}$.

Resposta:



Sabendo-se que $K_w = K_a \times K_b$, temos:

$$1,0 \times 10^{-14} = 6,2 \times 10^{-10} \times K_b$$

Assim, a constante de dissociação básica do HCN é:

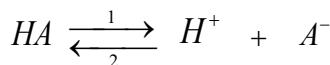
$$K_b = 1,61 \times 10^{-5}$$

4.3.2. Efeito do ion comum

A alteração do estado de equilíbrio de um sistema pela adição de um reagente que contenha um dos íons comum dos reagentes principais da reação é chamada de **Efeito do Íon Comum**. Neste caso ocorre uma variação no

estado de equilíbrio no sentido de anular essa alteração até que novamente seja atingido um novo estado de equilíbrio.

Considere a ionização de um eletrólito fraco HA em equilíbrio



Se for adicionado à solução o íon H^+ ou A^- , a reação se deslocará para a esquerda. Assim haverá formação de mais HA , ou seja, ocorrerá a diminuição da concentração dos íons H^+ ou A^- , até que um novo estado de equilíbrio seja estabelecido.

Exemplo 06: Calcule a concentração molar do íon NH_4^+ numa solução de NH_3 0,1 mol L⁻¹ e $NaOH$ 0,5 mol L⁻¹. Calcule a extensão da ionização na presença e na ausência do íon comum. $K_b = 1,8 \times 10^{-5}$.



Após adição de $NaOH$ o equilíbrio se desloca para a esquerda no sentido de produzir mais amônia até consumir todo o hidróxido adicionado.

$$K_b = \frac{[NH_4^+] \times [OH^-]}{[NH_3]}$$

a) Na ausência do íon comum

$$\text{No equilíbrio } [NH_4^+] = [OH^-] \text{ então: } K_b = \frac{[NH_4^+]^2}{[NH_3]} \Rightarrow [NH_4^+] = \sqrt{K_b \times [NH_3]}$$

$$[NH_4^+] = \sqrt{1,8 \times 10^{-5} \times 0,1} \Rightarrow [NH_4^+] = 1,34 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$

$$\alpha \% = \frac{[NH_4^+]_{\text{ionizada}}}{[NH_3]_{\text{total}}} \times 100 \Rightarrow \alpha = \frac{1,34 \times 10^{-3}}{0,1} \times 100 \Rightarrow \alpha = 1,34\%$$

b) Na presença do íon comum

$$[NH_4^+] = \frac{K_b \times [NH_3]}{[OH^-]} \Rightarrow [NH_4^+] = \frac{1,8 \times 10^{-5} \times 0,1}{0,5} \Rightarrow [NH_4^+] = 3,6 \times 10^{-6}$$

$$\alpha = \frac{3,6 \times 10^{-6}}{0,1} \times 100 \Rightarrow \alpha = 3,6 \times 10^{-3} \%$$

Pelos resultados, observamos que a presença do íon comum reprime a ionização da amônia.

4.4. Hidrólise

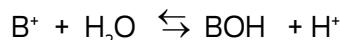
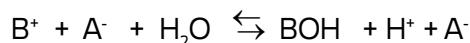
Um fenômeno que envolve equilíbrio iônico é a hidrólise. A hidrólise baseia-se na decomposição dos íons de uma substância por intermédio dos íons da água.

São os sais às substâncias que apresentam com maior este fenômeno. Sais são compostos iônicos que podem ser formados pela reação entre um

sal e uma base. Resultados experimentais mostram que as soluções de sais em água podem ser neutras (quando as concentrações dos íons H⁺ são iguais aos dos íons OH⁻), ácidas (se as concentrações dos íons H⁺ são maiores do que as dos íons OH⁻) ou básicas (quando as concentrações dos íons H⁺ são menores do que as dos íons OH⁻).

Podemos citar como exemplo sais comumente usados em nosso cotidiano, tais como: Cloreto de sódio (NaCl) que é o sal usado para cozinhar, benzoato de potássio (KC₆H₅CO₂) e o citrato de potássio (K₃C₆H₅O₇) ambos usados em refrigerantes, e o bicarbonato de sódio (NaHCO₃) que é utilizado em antiácidos estomacais e ainda diversos sais de fosfatos que são utilizados como fertilizantes.

4.4.1. Hidrólise de sal derivado de um ácido forte com uma base fraca



Neste caso, a reação libera íons H⁺ e portanto o sal se comporta com um ácido (pH < 7)

Aplicando a Lei de Ação das Massas temos:

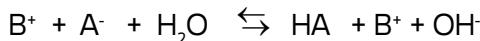
$$K_a = \frac{[BOH] \times [H^+]}{[B^+] \times [H_2O]}$$

$$K_a \times [H_2O] = \frac{[BOH] \times [H^+]}{[B^+]} \Rightarrow K_h = \frac{[BOH] \times [H^+]}{[B^+]}$$

Para calcular K_h (constante de hidrólise) em função de K_w e de K_b multiplicamos numerador e denominador por OH⁻.

$$K_h = \frac{[BOH] \times [H^+] \times [OH^-]}{[B^+] \times [OH^-]} \Rightarrow K_h = \frac{[H^+] \times [OH^-]}{[B^+] \times [OH^-]} \Rightarrow K_h = \frac{K_w}{K_b} \frac{1}{[BOH]}$$

4.4.2. Hidrólise de sal derivado de um ácido fraco com uma base forte



Esta reação libera íons H⁺ e portanto o sal se comporta com um ácido (pH > 7)

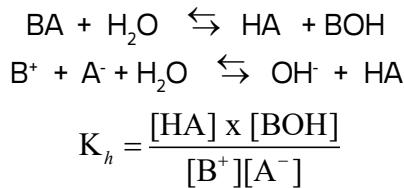
Aplicando a Lei de Ação das Massas temos:

$$K_h = \frac{[HA] \times [OH^-]}{[A^-]}$$

Para calcular K_h em função de K_w e de K_a multiplicamos numerador e denominador por H^+ .

$$K_h = \frac{[HA] \times [OH^-] \times [H^+]}{[A^-] \times [H^+]} \Rightarrow K_h = \frac{[OH^-] \times [H^+]}{[A^-] \times [H^+]} \Rightarrow K_h = \frac{K_w}{K_a}$$

4.4.3. Hidrólise de sal derivado de um ácido fraco com uma base fraca



Para calcular K_h em função de K_w e de K_a e K_b multiplicamos numerador e denominador por $[H^+] [OH^-]$.

$$\begin{aligned} K_h &= \frac{[HA] \times [BOH] \times [H^+] \times [OH^-]}{[B^+][A^-] \times [H^+] \times [OH^-]} \\ K_h &= \frac{[H^+] \times [OH^-]}{[B^+] \times [OH^-] \times \frac{[A^-] \times [H^+]}{[BOH]}} \Rightarrow K_h = \frac{K_w}{K_b \times K_a} \end{aligned}$$

O cálculo da constante de hidrólise de um sal a partir da constante de ionização do ácido ou da base é muito útil, pois não são encontrados valores tabelados como no caso das constantes de ácidos e bases.

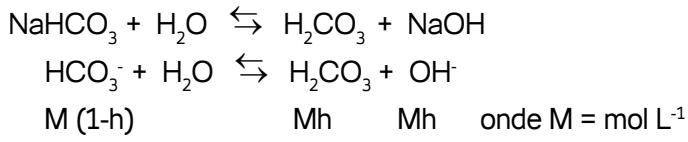
4.4.4. Grau de hidrólise

O grau de hidrólise é a relação entre o número de moléculas hidrolizadas e o número total de moléculas do sal dissolvidas.

$$\alpha_h = \frac{n^o \text{ moles hidrolizados}}{n^o \text{ moles iniciais}}$$

Exemplo 07: Calcular a constante de hidrólise e o pH de uma solução de $NaHCO_3$ 0,1 mol L^{-1} , sabendo-se que a percentagem de hidrólise é 0,06%

Resposta:



$$K_h = \frac{[H_2CO_3] \times [OH^-]}{[HCO_3^-]} \Rightarrow K_h = \frac{Mh \times Mh}{M(1-h)} \Rightarrow K_h = \frac{h^2 \times M}{(1-h)}$$

a) Como o número de moléculas hidrolizadas é baixo (0,06% $\Rightarrow h = 6,0 \times 10^{-4}$), vamos considerar a concentração final $[M(1-h)]$ somente igual a M . Assim, a constante de hidrólise será dada por: $K_h = h^2 \times M$

$$K_h = 0,10 \times (6,0 \times 10^{-4})^2 \Rightarrow K_h = 3,6 \times 10^{-8}$$

b) Para saber o pH da solução você determina a concentração dos íons OH⁻ em solução por: $K_h = h^2 \times M$ onde a $[OH^-] = M$

sabendo-se que: $\% h = \frac{N^o \text{ moles hidrolizados}}{N^o \text{ moles iniciais}}$ então: $[OH^-] = \% h \times [M_{NaHCO_3}]$

então: $[OH^-] = 0,1 \text{ mol L}^{-1} \times 6,0 \times 10^{-4} \Rightarrow [OH^-] = 6,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$.

$pOH = -\log 6,0 \times 10^{-5} \Rightarrow pOH = 4,22 \Rightarrow$

$pOH = 14 - pH \Rightarrow pH = 9,78$

4.5. Soluções tampão

São soluções que não sofrem variações bruscas de pH. Não evitam totalmente a variação, mas podem minimizar seus efeitos. São formadas por um ácido fraco e um sal do mesmo ácido fraco obtido com uma base forte.

Comportamento no meio: Quando há falta de H⁺, doa prótons ao meio. Quando há excesso de H⁺, capta prótons do meio.

As soluções tampão são constituídas por:

- Ácido fraco e seu sal
- Base fraca e seu sal
- Ácido forte
- Base forte

Condições para que o tampão tenha uma ação efetiva:

- As concentrações dos reagentes que compõem o tampão devem ser alta ($[\text{ácido}] \approx [sal] = 0,01 \text{ mol L}^{-1}$) para que se tenha uma reserva de íons H⁺ ou íons OH⁻, o que nos garante um pH constante ao se adicionar ácido ou base no meio tamponante.
- A razão $[\text{ácido}] / [sal]$ deve ser próxima de um. Com este fato temos que $\log 1 = 0$ e o $pH = K_a$ isso faz com que o pH se mantenha constante.
- Se o tampão tiver uma ação efetiva a razão $[\text{ácido}] / [sal]$ deverá variar muito pouco pela adição de pequenas quantidades de íons H⁺ ou íons OH⁻.
- Para preparar uma solução tampão seleciona-se um ácido que apresente um pK_a o mais próximo possível do pH desejado. Assim, a relação das concentrações será aproximadamente igual a um.

4.5.1 Calculo do pH para tampão constituído por ácido fraco e seu sal

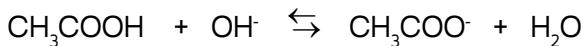
Um exemplo de tampão constituído por ácido fraco e seu sal é o ácido acético e acetato de sódio.

O ácido acético (CH_3COOH) é um ácido fraco; por isso, ioniza-se pouco e está pronto para fornecer prótons ao meio quando houver necessidade. O

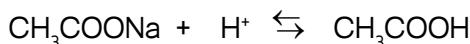
acetato é um sal do mesmo ácido fraco com uma base forte (NaOH), dissociase completamente e a base acetato está pronta para receber prótons.

Mecanismo de ação do tampão:

1) Ao acrescentar uma base forte o íon OH^- captura os prótons livres do sistema, mas o ácido acético libera outros não permitindo a queda na concentração de H^+ que poderia ocorrer.

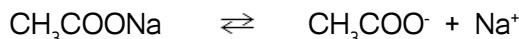


2) Ao acrescentar ácido forte ao sistema, este libera prótons que são captados pelo acetato, formando ácido acético pouco dissociado. O efeito de acidez não aparece.



Em ambas as situações o equilíbrio é atingido e isso mantém o pH constante.

Reações de dissociação dos constituintes do sistema tampão:



Aplicando a lei de ação das massas na expressão da constante de equilíbrio para demonstrar a equação de cálculo do pH:

$$K_a = \frac{[\text{H}^+] \times [\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \Rightarrow [\text{H}^+] = \frac{K_a \times [\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} \text{ aplicando } -\log \text{ temos:}$$

$$-\log [\text{H}^+] = -\log K_a - \log \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} \Rightarrow \text{pH} = \text{p}K_a - \log \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}$$

Generalizando

$$\text{pH} = \text{p}K_a - \log \frac{[\text{ácido}]}{[\text{sal}]} \quad \text{ou} \quad \text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{sal}]}{[\text{ácido}]}$$

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{sal}]}{[\text{ácido}]} \Rightarrow \text{Equação de Henderson-Hasselbach}$$

Exemplo 08: a) Calcule o pH de 10 mL de uma solução tampão formada por CH_3COOH 0,2 mol L⁻¹ e CH_3COONa 0,2 mol L⁻¹. b) Qual o valor de pH após a adição de 0,05 mL de NaOH 0,2 mol L⁻¹. $K_a = 1,8 \times 10^{-5}$

Resposta:

a) pH original do tampão.

$$\text{p}K_a = -\log K_a \Rightarrow \text{p}K_a = 4,74$$

$$\text{pH} = 4,74 + \log \frac{[0,2]}{[0,2]} \Rightarrow \text{como log 1= zero} \quad \text{pH} = \text{p}K_a$$

Uma vez que o $pK_a = pH$ podemos dizer que esse tampão é eficiente.

b) Após adição de NaOH

Para determinar o pH de uma solução tampão após adição de um ácido, ou de uma base, são necessários determinar o número de moles do tampão (ou seja, neste exemplo, do ácido e do sal) no inicio e após cada adição, bem como o numero de moles do reagente adicionado. Em seguida determine a concentração molar de todas as espécies. Assim, temos:

1. mmoles_{NaOH} = $M \times V = 0,2 \text{ mol L}^{-1} \times 0,05 \text{ L} = 0,01 \text{ mmoles}$ de NaOH foram adicionados no tampão, formando mais sal e alterando o pH.
2. mmoles_{HAC} = $2,0 \text{ mol L}^{-1} \times 10 \text{ mL} = 2 \text{ mmoles}$ de HAC (ácido acético)_{inicial}, ou seja, antes da adição de NaOH.
3. Número de moles total de HCl:

$$\text{mmoles}_{\text{HAC}} = 2 \text{ mmoles de HAC}_{\text{inicial}} - 0,01 \text{ mmoles HAC}_{\text{reagiu com NaOH}} = 1,99 \text{ mmoles}$$

4. Calcular a concentração final do HAC

$$M = \frac{n_f}{V_f} = \frac{1,99}{10,05} = 0,198 \text{ mol L}^{-1}$$

5. Como os componentes do tampão estão na mesma concentração, podemos dizer que: mmoles_{CH₃COO⁻} = mmoles_{HAC} = 2 mmoles de CH₃COO⁻ (acetato) inicial, ou seja, antes da adição de NaOH.

6. mmoles_{CH₃COO⁻} = $2,0 \text{ mmoles de CH}_3\text{COO}^- + 0,01 \text{ mmoles de NaOH} = 2,01 \text{ mmoles}$ de acetato após adição de 0,05 mL da base, pois esta reagiu com os íons acetato formando mais sal.

$$M = \frac{2,01}{10,05} = 0,2 \text{ mol L}^{-1}$$

7. Aplicando as concentrações finais na equação de Henderson-Hasselbach encontraremos o valor do pH do tampão ácido acético/acetato após adição de NaOH.

$$\text{pH} = 4,74 + \log \frac{[0,2]}{[0,198]} \Rightarrow \text{pH} = 4,74 + \log 1,01 \Rightarrow \text{pH} = 4,749$$

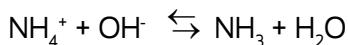
8. A diferença de variação do pH foi de 0,004, comprovando a eficiência deste tampão a pequenas adições de base forte.

4.5.2 Calculo do pH para tampão constituído por base fraca e seu sal

Um exemplo de um tampão básico muito utilizado em química analítica é o composta por amônia (NH₃) e cloreto de amônio (NH₄Cl).

Mecanismo de ação do tampão:

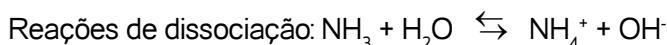
1) Ao adicionar base forte os íons OH⁻ reagem com prótons do meio (NH₄⁺) produzindo mais NH₃ que por sua vez se ioniza formando mais NH₄⁺, não permitindo a queda de H⁺ no sistema.



2) Ao adicionar ácido forte [H⁺] este libera prótons que são captados pela amônia formando NH₄⁺ que se dissocia formando mais amônia impedindo a queda de íons OH⁻ no sistema.



Em ambas as situações o equilíbrio é atingido e isso mantém o pH constante.



Aplicando a lei de ação das massas na expressão da constante de equilíbrio para demonstrar a equação de cálculo do pOH:

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+] \times [\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} \Rightarrow [\text{OH}^-] = \frac{K_b \times [\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} \text{ aplicando -log, temos:}$$

$$-\log [\text{OH}^-] = -\log K_b - \log \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} \Rightarrow \text{pOH} = \text{p}K_b - \log \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]}$$

Generalizando:

$$\text{pOH} = \text{p}K_b - \log \frac{[\text{base}]}{[\text{sal}]} \quad \text{ou} \quad \text{pOH} = \text{p}K_b + \log \frac{[\text{sal}]}{[\text{base}]}$$

Exemplo 09: Que volume em mL de amônia 6,0 mol L⁻¹ e que massa em gramas de NH₄Br devem estar presentes em 1,5 L de uma solução tampão com pOH = 4,50 e para uma concentração de NH₄⁺ igual a 1,2 mol L⁻¹. K_{b(NH3)} = 1,8x10⁻⁵, pK_a = 4,74

Resposta:

1. Utilizando a equação acima você pode encontrar a concentração da base.

$$4,5 = 4,74 - \log \frac{[\text{NH}_3]}{[1,2]} \Rightarrow 0,24 = -\log \frac{[\text{NH}_3]}{[1,2]} \Rightarrow 0,2 = -(\log [\text{NH}_3] - \log 1,2)$$

$$\log [\text{NH}_3] - 0,079 = 0,24 \Rightarrow \log [\text{NH}_3] = 0,319 \Rightarrow [\text{NH}_3] = 2,085 \text{ mol L}^{-1}$$

2. Conhecendo-se a concentração da amônia no tampão, podemos calcular o volume desta partindo do reagente 6,0 mol L⁻¹ aplicando a fórmula da diluição.

$$2,085 \text{ mol L}^{-1} \times 1,5 \text{ L} = 6,0 \text{ mol L}^{-1} \times V_{\text{NH}_3} \Rightarrow V_{\text{NH}_3} = 0,52 \text{ L.}$$

Serão necessários 0,52 L de amônia 6,0 mol L⁻¹ para preparar 1,5 L do tampão.

3. Por fim, vamos determinar a massa de NH₄Br necessária para preparar 1,5 L de solução a 1,2 mol L⁻¹, partindo da fórmula da molaridade.

$$m_{\text{NH}_4^+} = 1,2 \text{ mol L}^{-1} \times 97,9 \text{ g mol}^{-1} \times 1,5 \text{ L} \Rightarrow m_{\text{NH}_4^+} = 176,22 \text{ g.}$$

Serão necessários pesar 176,22 g de NH₄Br para preparar 1,5 L do tampão 1,2 mol L⁻¹.

4.5.3 Calculo do pH para tampão constituído por ácido e base forte

Soluções de ácidos e bases fortes apresentam um comportamento semelhante ao dos tampões constituídos por ácido fraco ou base fraca com seus sais conjugados.

No caso dos ácidos, por ser forte a $[H^+]$ em solução é muito elevada, por isso pequenas quantidades de H^+ ou de OH^- não varia tanto o pH.

$$pH = -\log [H^+]$$

No caso das bases fortes, a $[OH^-]$ também é muito elevada, quantidades pequenas de H^+ ou de OH^- não varia muito o pH.

$$pOH = -\log [OH^-]$$

Exemplo 10: Calcule o pH antes e depois da adição de 0,05 mL de NaOH 0,25 mol L⁻¹ à 10 mL de HCl 0,25 mol L⁻¹.

a) pH de HCl antes da adição do NaOH

Como HCl é um ácido forte, a concentração dos íons H^+ em solução é igual a concentração de HCl. Ou seja: $[H^+] = 0,25 \text{ mol L}^{-1}$.

$$pH = -\log 0,25 \Rightarrow pH = 0,602$$

b) pH de HCl depois da adição do NaOH

1. Começamos por encontrar o número de moles de NaOH que reagiram com HCl. Assim, mmoles_{NaOH} = 0,25 mol L⁻¹ × 0,05 mL = 0,0125 mmoles NaOH_{adicionados}

2. mmoles_{HCl} = 0,25 mol L⁻¹ × 10 mL = 2,5 mmoles de HCl (**ácido acético**)_{inicial}, ou seja, antes da adição de NaOH.

3. Número de moles total de HCl:

$$\text{mmoles}_{HCl} = 2,5 \text{ mmoles de HCl}_{\text{inicial}} - 0,0125 \text{ mmoles HCl}_{\text{reagiu com NaOH}} = 2,487$$

4. Calcular a concentração final do HAC

$$M = \frac{2,487}{10,05} = 0,2475 \text{ mol L}^{-1}$$

5. Calculo do pH: $pH = -\log 0,2475 \Rightarrow pH = 0,606$

A diferença de variação do pH foi de 0,004

Sugestões de leitura

“De Svante Arrhenius ao Peágâmetro Digital: 100 Anos de Medida de Acidez” Química Nova, 30, 2007, 232-239.



Atividades de avaliação

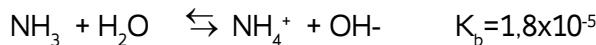
1. Uma solução de um ácido fraco HA tem concentração de 0,4 mol L⁻¹ e tem pH 1,52. Qual é o valor do K_a do ácido ?

2. Um ácido fraco HA está 0,20% ionizado numa solução que tem concentração de 0,03 mol L⁻¹. Determine o valor de K_a para este ácido fraco e o pH para uma solução 1,2 mol L⁻¹.

3. Calcule a concentração dos íons sulfetos numa solução que é 0,08 mol L⁻¹ em H₂S e contém HCl suficiente para dar um pH=3,4. Considere as reações e as constantes de ionização do ácido sulfídrico.



4. Calcule as concentrações de HCN e OH⁻ numa solução 0,2 mol L⁻¹ de NH₄CN. Na sequência, determine o pH desta solução.



5. A 25°C uma solução de CH₃COOH 0,01 mol L⁻¹ está 4,3 % ionizada. Calcule: K_a, concentração de [H⁺] e o pH inicial.

A nova concentração de [H⁺], pH e grau de ionização (α) após a adição de 0,1 mol de CH₃COONa a um litro de solução .

6. Calcule a concentração molar de NO₂⁻ em uma solução de HNO₂ 0,2 mol L⁻¹ e HCl 0,5 mol L⁻¹. Calcule a extensão da ionização do ácido na presença e na ausência do íon comum. K_a = 4,0x10⁻⁴ .

7. Sabendo-se que o grau de hidrólise de uma solução de KCN 0,1 mol L⁻¹ é 1,12 x10⁻² Calcule: a) Constante de ionização do HCN b) o pH da solução

8. A constante de ionização do ácido acético é 1,8 x 10⁻⁵. Se o K_w é 10⁻¹⁴, calcule:
a) Qual o grau de hidrólise de uma solução de acetato de sódio contendo 0,41 g deste sal por litro de solução. b) Qual o pH da solução?

9. Queremos preparar 100 mL de um tampão com pH 10. Temos 50 mL de amônia 0,4 mol L⁻¹. Qual a quantidade de NH₄Cl sólido que deve ser adicionado e dissolvido antes de diluir a solução para 100 mL ? K_b = 1,7 x 10⁻⁵ .

10.Calcule o pH de uma solução tampão composta por NH₃ 0,5 mol L⁻¹, e 10g de NH₄Cl em 370 mL de solução. K_b = 1,8x10⁻⁵.

Respostas:

1. $2,28 \times 10^{-3}$
2. $K_a = 1,27 \times 10^{-7}$ e $pH = 3,42$.
3. $[S^{2-}] = 6,56 \times 10^{-15} \text{ mol L}^{-1}$
4. $[HCN] = 0,108 \text{ mol L}^{-1}$, $[OH^-] = 2,12 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, $pH = 9,33$
5. a) No inicio: $K_a = 1,93 \times 10^{-5}$, $[H^+] = 4,39 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, $pH = 3,36$
b) Após adição de CH_3COONa (presença do íon comum) $\Rightarrow [H^+] = 1,93 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, $pH = 5,71 / \infty = 1,93 \times 10^{-2}\%$
6. a) Na ausência do íon comum $\alpha = 4,5\%$ b) Na presença do íon comum $\alpha = 0,008\%$.
7. a) $K_a = 8 \times 10^{-10}$ b) $pH = 11,05$
8. $\alpha_H = 3,33 \times 10^{-4}$, $pH = 8,22$
9. $m = 0,193 \text{ g}$
10. $pH = 9,25$

Síntese do Capítulo

Algumas substâncias são classificadas como ácidos ou como bases (anti-ácidos) e estão presentes no nosso cotidiano: nos alimentos, no nosso organismo, e no meio ambiente. Os eletrólitos fracos como ácidos e as bases fracas quando solubilizados em água, ionizam-se, estabelecendo-se um equilíbrio reversível entre as espécies não dissociadas e os seus íons. A aplicação da Lei de Ação das Massas a estes equilíbrios, torna possível estabelecer uma condição de equilíbrio. Baseado nas respectivas constantes de ionização é possível comparar a força dos ácidos e bases fracas.

No equilíbrio ácidos e bases então envolvidos fenômenos como a hidrólise. A hidrólise baseia-se na decomposição dos íons de uma substância por intermédio dos íons da água. Os sais são substâncias que apresentam com maior este fenômeno. Sais são compostos iônicos que podem ser formados pela reação entre um sal e uma base. Resultados experimentais mostram que as soluções de sais em água podem ser neutras ($[H^+] = [OH^-]$), ácidas ($[H^+] > [OH^-]$) ou básicas ($[H^+] < [OH^-]$).

Outro fenômeno importante neste equilíbrio é o efeito tamponante de algumas espécies. As soluções tampões são formadas por um ácido fraco e um sal do mesmo ácido fraco obtido pela reação com uma base forte. Estas soluções não sofrem variações bruscas de pH. Não evitam totalmente a variação, mas podem minimizar seus efeitos. São formadas por um ácido fraco e um sal do mesmo ácido fraco obtido com uma base forte.

Referências



- ATKINS, Peter, JONES, Loretta, **Princípios de Química – Questionando a vida moderna e o meio ambiente**. Porto Alegre, Bookman Companhia Editora, 3^a edição, 2006, 874 p.
- BROWN, Theodore L., LEMAY, H Eugene Jr., BURSTEN, Bruce E., BURDGE, Julia R., **Química a Ciência Central**. São Paulo, Editora Pearson Prentice Hall, 2005, 972 p.
- SKOOG, Douglas A., WEST, Donald M., HOLLER, James F., CROUCH, Stanley R., **Fundamentos de Química Analítica**. São Paulo: Editora CENGAGE Learnig. 2006, 999 p.
- VOGEL, Artur I., **Química Analítica Qualitativa**. São Paulo, Editora Mestre Jou, 1981, 665 p.

5

Capítulo

Equilíbrio de Solubilidade

Objetivos

- Conhecer a definição de precipitados, solubilidade e produto de solubilidade;
- Compreender o equilíbrio em sistemas heterogêneos;
- Entender o que é equilíbrio de dissolução e prever a formação de precipitado;
- Aprender a determinar a solubilidade de um precipitado, utilizando as expressões das constantes de solubilidade;
- Entender o efeito do íon comum no equilíbrio de solubilidade;
- Entender como pode ocorrer a dissolução de um precipitado.

Introdução

No dia a dia é comum nos deparamos com situações em que substâncias são facilmente solubilizadas em água, como o sal de cozinha (NaCl) ou o açúcar. Também é comum encontrarmos substâncias que não são totalmente dissolvidas em água, como o carbonato de cálcio, que é conhecido como “cal” e utilizado na construção civil. Essa propriedade das substâncias é chamada de solubilidade e está associada à quantidade de uma determinada substância poder ser dissolvida num volume definido de solvente. Neste capítulo, estudaremos o equilíbrio de solubilidade ou equilíbrio de precipitação, em meio aquoso, suas principais definições e aplicações. O estudo das reações que envolvem o equilíbrio de precipitação é importante porque, através da teoria e dos cálculos que envolvem a formação de precipitados, podemos determinar a solubilidade de um sal e também prever se haverá ou não precipitação. Esse conhecimento é fundamental em estações de tratamento de águas residuais, quando se objetiva extrair metais ou quaisquer outros compostos presentes que podem ser separados por precipitação. Além disso, também é amplamente utilizado em análise dos mais variados tipos de sais e em estudos ambientais.

5.1 Solubilidade dos precipitados

Antes de começarmos a estudar o equilíbrio de solubilidade, é importante compreendermos alguns conceitos básicos:

PRECIPITADO: substância que se separa de uma solução, formando uma fase sólida. O precipitado (ppt) pode ser cristalino ou coloidal e pode ser removido da solução por filtração ou centrifugação. Forma-se um precipitado quando a solução se torna supersaturada com uma substância em particular.

SOLUBILIDADE: é a quantidade máxima de um composto (sóluto) que se consegue dissolver, em um certo volume de solvente, a uma determinada temperatura. Quando a solubilidade de um determinado soluto é baixa ou muito baixa, ele é denominado pouco solúvel ou insolúvel.

A solubilidade (S) de um precipitado é, por definição, igual à concentração molar da solução saturada.

Os principais fatores que afetam o equilíbrio de solubilidade são:

- i) Temperatura: de maneira geral, a solubilidade dos precipitados aumenta com o aumento da temperatura, com exceção de casos especiais como o do sulfato de cálcio, em que, com o aumento da temperatura, tem-se uma diminuição da solubilidade;
- ii) Composição do solvente: a interação entre um soluto e um solvente determina quanto o soluto pode se dissolver. Os solutos cujas moléculas são mais fortemente atraídas pelas moléculas de água tendem a se dissolver mais facilmente neste solvente;
- iii) Natureza e concentração de outras substâncias: de maneira geral, a solubilidade de uma substância diminui na presença de um íon comum e aumenta na presença de um íon estranho.

Em 1899, o físico alemão Walther Hermann Nernst (1864-1941) deduziu uma equação que permite calcular a variação do potencial de uma pilha em determinado instante a partir das concentrações em quantidade de matéria das soluções dos eletrodos. As principais aplicações práticas da equação de Nernst são a determinação eletroquímica do pH de uma solução e a determinação do produto de solubilidade de um sal.

5.2 Constante de equilíbrio de solubilidade (k_{ps})

Para compreendermos o equilíbrio de precipitação, vamos considerar o cloreto de prata que se dissolve fracamente em água formando íons prata e cloreto e um sistema heterogêneo em equilíbrio, que é representado por:



O processo de solubilização de um sólido pouco solúvel é definido como equilíbrio heterogêneo porque apresenta uma fase sólida ($AgCl_{(s)}$) em equilíbrio com os íons da fase aquosa (Ag^{+}_{aq} + Cl^{-}_{aq}). A este sistema em equilíbrio pode ser aplicada a Lei de Ação das Massas:

$$K = \frac{[Ag^+].[Cl^-]}{[AgCl_{(s)}]}$$

Sendo a concentração de qualquer sólido constante, a concentração de $AgCl_{(s)}$ é constante, logo podemos reescrever a expressão da constante de equilíbrio como:

$$K \times [AgCl_{(s)}] = [Ag^+] \times [Cl^-];$$

Como:

$$K \times [AgCl_{(s)}] \Rightarrow c^{\text{te}}$$

$[Ag^+] \times [Cl^-]$ é o produto dos íons da fase aquosa, também chamado de produto de solubilidade molar, K_{ps} .

Logo, para o cloreto de prata, temos:

$$K_{ps} = [Ag^+] \times [Cl^-]$$

ou

$$K_{ps} = S \times S \Rightarrow K_{ps} = S^2$$

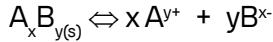
Utilizamos a letra S para simbolizar o valor numérico da solubilidade molar que é expressa em mol L⁻¹. Portanto, para o exemplo anterior, do AgCl, podemos, a partir do valor da constante do produto de solubilidade ($K_{ps_{AgCl}} = 1,6 \times 10^{-10}$), determinar a solubilidade molar ou ainda a concentração molar dos íons cloreto e prata na solução:

$$K_{ps} = S^2 \Rightarrow S = \sqrt{K_{ps}}$$

$$S = \sqrt{1,6 \times 10^{-10}} = 2,5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$$

$$\text{Assim, } [Ag^+] = [Cl^-] = 2,5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$$

Generalizando, a expressão de K_{ps} para eletrólitos do tipo $A_x B_y$:



$$K_{ps} = [A^{y+}]^x \times [B^{x-}]^y$$

Portanto, em uma solução de um eletrólito fracamente solúvel, o produto das concentrações dos seus íons é constante para qualquer temperatura dada, sendo que a concentração de seus íons será elevada a uma potência igual ao coeficiente estequiométrico produzido pela dissociação de uma molécula do eletrólito.

As constantes do produto de solubilidade, como normalmente são chamadas, são determinadas experimentalmente e tabeladas a uma dada temperatura (normalmente 25°C). A Tabela 4.1 apresenta valores das constantes do produto de solubilidade molar para diversos compostos iônicos.

Como se deve interpretar a grandeza do K_{ps} ?

Quanto menor o K_{ps} menos solúvel é o precipitado, ou seja, em solução, os íons comuns ao precipitado estão em concentrações bem diminutas.

Quando for comparar a solubilidade de duas ou mais substâncias, se as substâncias em questão **tiverem o mesmo tipo de estequioimetria**, a informação do K_{ps} basta, ou seja, menor K_{ps} , menos solúvel a substância.

Podemos comparar, por exemplo: AgCl e AgBr; Ag_2CrO_4 e $\text{Fe}(\text{OH})_2$; Bi_2S_3 e $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$

Assim, quando for comparar a solubilidade de duas ou mais substâncias, se as substâncias em questão **NÃO tiverem o mesmo tipo de estequioimetria**, a informação do K_{ps} **NÃO** basta. Neste caso, deve-se calcular a solubilidade da cada substância através do K_{ps} e compará-las.

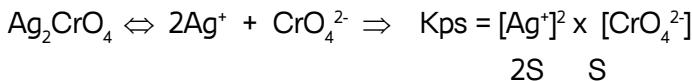
Tabela 4.1

Constante do Produto de Solubilidade a 25°C					
Composto	Fórmula	K_{ps}	Composto	Fórmula	K_{ps}
Hidróxido de alumínio	$\text{Al}(\text{OH})_3$	$1,0 \times 10^{-33}$	Cloreto de chumbo(II)	PbCl_2	$1,6 \times 10^{-5}$
Sulfeto de antônio	Sb_2S_3	$1,7 \times 10^{-9}$	Fluoreto de chumbo(II)	PbF_2	$3,7 \times 10^{-8}$
Carbonato de bário	BaCO_3	$8,1 \times 10^{-9}$	Iodato de chumbo(II)	$\text{Pb}(\text{IO}_3)_2$	$2,6 \times 10^{-13}$
Fluoreto de bário	BaF_2	$1,7 \times 10^{-6}$	Iodeto de chumbo(II)	PbI_2	$1,4 \times 10^{-8}$
Sulfato de bário	BaSO_4	$1,1 \times 10^{-10}$	Sulfato de chumbo(II)	PbSO_4	$1,6 \times 10^{-8}$
Sulfeto de bismuto	Bi_2S_3	$1,0 \times 10^{-97}$	Sulfeto de chumbo(II)	PbS	$8,8 \times 10^{-29}$
Carbonato de cálcio	CaCO_3	$8,7 \times 10^{-9}$	Fosfato de amônio e magnésio	MgNH_4PO_4	$2,5 \times 10^{-13}$
Fluoreto de cálcio	CaF_2	$4,0 \times 10^{-11}$	Carbonato de magnésio	MgCO_3	$1,0 \times 10^{-5}$
Hidróxido de cálcio	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	$5,5 \times 10^{-6}$	Fluoreto de magnésio	MgF_2	$6,4 \times 10^{-9}$
Sulfato de cálcio	CaSO_4	$2,4 \times 10^{-5}$	Hidróxido de magnésio	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	$1,1 \times 10^{-11}$
Iodato de crômio(III)	$\text{Cr}(\text{IO}_3)_3$	$5,0 \times 10^{-6}$	Cloreto de mercúrio(I)	Hg_2Cl_2	$1,3 \times 10^{-18}$
Brometo de cobre(I)	CuBr	$4,2 \times 10^{-8}$	Iodeto de mercúrio(I)	Hg_2I_2	$1,2 \times 10^{-28}$
Cloreto de cobre(I)	CuCl	$1,0 \times 10^{-6}$	Sulfeto de mercúrio(II), preto	HgS	$1,6 \times 10^{-52}$
Iodeto de cobre(I)	CuI	$5,1 \times 10^{-12}$	Sulfeto de mercúrio(II), vermelho	HgS	$1,4 \times 10^{-53}$
Sulfeto de cobre(I)	Cu_2S	$2,0 \times 10^{-47}$	Hidróxido de níquel(II)	$\text{Ni}(\text{OH})_2$	$6,5 \times 10^{-18}$
Iodato de cobre(II)	$\text{Cu}(\text{IO}_3)_2$	$1,4 \times 10^{-7}$	Brometo de prata	AgBr	$7,7 \times 10^{-13}$
Oxalato de cobre(II)	$\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$	$2,9 \times 10^{-8}$	Carbonato de prata	Ag_2CO_3	$6,2 \times 10^{-12}$
Sulfeto de cobre(II)	CuS	$1,3 \times 10^{-36}$	Cloreto de prata	AgCl	$1,6 \times 10^{-10}$
Hidróxido de ferro(II)	$\text{Fe}(\text{OH})_2$	$1,6 \times 10^{-14}$	Hidróxido de prata	AgOH	$1,5 \times 10^{-8}$
Sulfeto de ferro(II)	FeS	$6,3 \times 10^{-18}$	Iodeto de prata	AgI	8×10^{-7}
Hidróxido de ferro(III)	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	$2,0 \times 10^{-39}$	Sulfeto de prata	Ag_2S	$6,3 \times 10^{-51}$
Brometo de chumbo(II)	PbBr_2	$7,9 \times 10^{-5}$	Hidróxido de zinco	$\text{Zn}(\text{OH})_2$	$2,0 \times 10^{-17}$
			Sulfeto de zinco	ZnS	$1,6 \times 10^{-24}$

Fonte: Peter Atkins, *Princípios de Química*

Expressões da constante de equilíbrio para diferentes tipos de eletrólitos

Ex.1: Determine a solubilidade molar do cromato de prata ($K_{ps} = 2,4 \times 10^{-12}$).



Considerando que: $[\text{Ag}^+] = 2S$ e $[\text{CrO}_4^{2-}] = S$

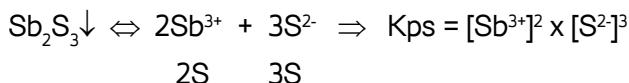
Podemos reescrever a expressão da constante de produto de solubilidade como:

$$K_{ps} = (2S)^2 \times (S), \text{ logo: } K_{ps} = 4S^3$$

Assim, a solubilidade molar (S) do cromato de prata pode ser calculada:

$$S = \sqrt[3]{\frac{K_{ps}}{4}} = \sqrt[3]{\frac{1,2 \times 10^{-12}}{4}} \Rightarrow S = 6,69 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$$

Ex.2: Determine a solubilidade molar do sulfeto de antimônio ($K_{ps} = 5,0 \times 10^{-51}$).



Considerando que: $[\text{Sb}^{3+}] = 2S$ e $[\text{S}^{2-}] = 3S$

Podemos reescrever a expressão da constante de produto de solubilidade, como:

$$K_{ps} = (2S)^2 \times (3S)^3, \text{ logo: } K_{ps} = 108S^5$$

Assim, a solubilidade molar (S) do sulfeto de antimônio pode ser calculada:

$$S = \sqrt[5]{\frac{K_{ps}}{108}} = \sqrt[5]{\frac{5,0 \times 10^{-51}}{108}} \Rightarrow S = 3,41 \times 10^{-11} \text{ mol L}^{-1}$$

Sugestões de leitura

Sulfetos: Por que nem todos os sulfetos são insolúveis? Química Nova, Vol. 33, Nº 10, 2283-2286, 2010

5.3 Previsão da precipitação

Outra aplicação do equilíbrio de solubilidade é a possibilidade de prevermos se ocorrerá a formação de precipitado e em que concentração começará a ocorrer a precipitação. Se uma mistura de íons está sendo analisada e queremos separar um tipo íon da mistura por precipitação, podemos utilizar a relação entre o quociente da reação (Q_{ps}) e a constante de equilíbrio (K_{ps}). A precipitação ocorre quando Q_{ps} é igual ou maior que o K_{ps} .

Observe a Figura 5.1:

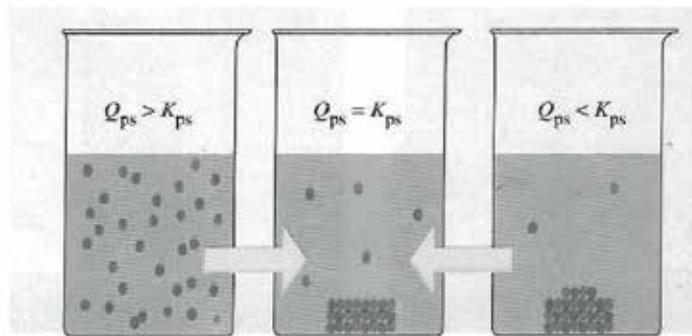
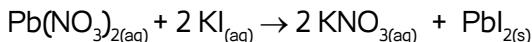


Figura 5.1: Grandezas relativas do quociente de solubilidade, Q_{ps} , e a constante do produto de solubilidade, K_{ps} , usadas para decidir se um sal irá precipitar (esquerda) ou dissolver (direita).

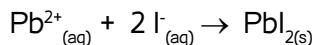
Ex.: Haverá precipitação de PbI_2 ($K_{ps} = 1,4 \times 10^{-8}$), quando são misturados volumes iguais de soluções $0,2\text{ mol L}^{-1}$ de nitrato de chumbo (II) e iodeto de potássio?

Solução:

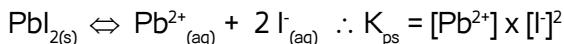
- Equação geral da reação:



- Equação iônica simplificada (formação do precipitado):



- Inverso da equação iônica simplificada (dissociação do precipitado), no equilíbrio:



Se $Q_{ps} > K_{ps}$ para a dissolução de $PbI_{2(s)}$, a reação tenderá a produzir o “reagente” PbI_2 , assim faz-se necessário determinar o valor de Q_{ps} .

- Para calcular Q_{ps} , devemos lembrar que como são misturados volumes iguais de soluções, o volume final da mistura é duas vezes maior, assim, as concentrações das espécies na mistura são a metade dos valores iniciais, ou seja, $0,1\text{ mol L}^{-1}$ para $Pb^{2+}_{(aq)}$ e $0,1\text{ mol L}^{-1}$ para $I^-_{(aq)}$. Então, podemos escrever a equação:

$$Q_{ps} = [Pb^{2+}] \times [I^-]^2 = (0,1) \times (0,1)^2 \Rightarrow Q_{ps} = 1,0 \times 10^{-3}$$

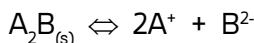
Portanto, como $Q_{ps} (1,0 \times 10^{-3}) > K_{ps} (1,4 \times 10^{-8})$, podemos afirmar que HAVERÁ A FORMAÇÃO DO PRECIPITADO.

É importante conhecer a equação balanceada da reação de equilíbrio entre o sólido e seus respectivos íons em solução e representá-la corretamente.

5.4 Efeito do íon comum

Em geral, a solubilidade de um eletrólito pouco solúvel é maior em água pura do que em presença de um dos íons comuns do eletrólito. O EFEITO DO ÍON COMUM, como é chamado, é previsto pelo princípio de *Le Chatellier*. Entretanto ele pode ser quantitativamente tratado à luz do princípio do produto de solubilidade.

Princípio De Le Chatellier: “Quando ocorre alguma alteração nas condições de equilíbrio, a reação que tende a anular essa alteração é favorecida e o equilíbrio é restabelecido.” Considerando a dissociação do eletrólito fraco do tipo A_2B em equilíbrio com a fase sólida:



Se for adicionado à solução o íon A^+ ou B^{2-} , a reação se deslocará para a esquerda. Assim, haverá a formação de mais fase sólida, ou seja, a diminuição da solubilidade.

Princípio do Produto de Solubilidade: Considerando uma solução saturada do sal AB em equilíbrio com a fase sólida: $AB_{(s)} \rightleftharpoons [A^+] \times [B^{2-}]$. Se for adicionado à solução íons B^{2-} : $[B^{2-}] \uparrow \Rightarrow [A^+] \downarrow \Rightarrow$ formação de mais $AB \Rightarrow S \downarrow$

Ex.: Seja uma solução de cloreto de prata: $AgCl \downarrow \rightleftharpoons Ag^+ + Cl^-$



$$\text{Em água pura: } Kps = [Ag^+] \times [Cl^-] \Rightarrow Kps = S_o \times S_o \Rightarrow Kps = S_o^2 \quad (*)$$

Adicionando $[Ag^+]$: $AgCl \downarrow \rightleftharpoons Ag^+ + Cl^-$



$$Kps = (S + C) \times S \Rightarrow Kps = S^2 + CS \quad (**)$$

$$\text{Como } (*) = (**) \Rightarrow S_o^2 = S^2 + CS \Rightarrow S^2 + CS + S_o^2 = 0$$

$$\text{Quando } S > [Ag^+]_{adic.} \Rightarrow S = \frac{1}{2}C + \sqrt{\frac{1}{2}C^2 + S_o^2}$$

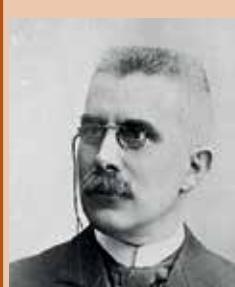
Onde: S : solubilidade molar do precipitado (mol/L)

C : concentração molar do íon adicionado (mol/L)

S_o : solubilidade em água pura

Se $C \ggg s \Rightarrow C + s \approx C$

$$\text{Logo: } Kps = C \cdot S \Rightarrow S = \frac{Kps}{C}$$



Henri Louis Le Chatelier nasceu na França, em 1850. Formado na École Polytechnique e na École des Mines em Paris, ensinou química sucessivamente na École des Mines, no Collège de France e na Sorbonne (1878 - 1925) e tornou-se inspetor geral de minas (1907). Formulou o denominado Princípio de Le Châtelier (1888) sobre relações entre variações de temperatura e pressão. Também trabalhou com calor específico em gases a altas temperaturas e métodos de medição de temperaturas. Promoveu a aplicação de química na indústria francesa, especialmente na produção de gás amônia, cimento, aço e cerâmica. Entre seus livros destacaram-se *Science and Industry* (1925) e *Method in the Experimental Sciences* (1936). Morreu em Miribel-les-Echelles, Isère, França, em 1936.

Ex.: Para uma dada concentração de íons Cl^- , a concentração de íons prata deve ser dada pela relação:

$$[\text{Ag}^+] = \frac{K_{ps}}{[\text{Cl}^-]}$$

Suponha que tenhamos tentado dissolver cloreto de prata em $\text{NaCl}_{(aq)}$ $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ em que a concentração de cloreto (Cl^-) seja $0,10 \text{ mol L}^{-1}$. O cloreto de prata se dissolve até que a concentração de íons Ag^+ seja:

$$[\text{Ag}^+] = \frac{1,6 \times 10^{-10}}{0,10} = 1,6 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$$

Se compararmos o valor da concentração de íons prata em água pura, $2,5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, com a concentração obtida em uma solução que contém $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ de cloreto, verificamos que ocorre um decréscimo de dez mil vezes da sua solubilidade. Assim, comprovamos que o efeito dos íons comum, diminui sensivelmente a solubilidade de um eletrólio.

O princípio do íon comum pode ser utilizado quando se deseja precipitar íons de sais pouco solúveis que estão livres em solução, por exemplo, íons de metais pesados, como chumbo e mercúrio, que podem ser removidos de águas residuais por precipitação na forma de hidróxidos desses metais. Os íons hidróxidos que ficam em excesso são neutralizados após a filtração dos precipitados.

5.5 Precipitação seletiva

É possível separar cátions diferentes em uma solução pela adição de um sal solúvel contendo um ânion com o qual eles formem sais pouco solúveis. A questão fundamental que deve ser levada em consideração é que a solubilidade dos precipitados formados deve ser bem diferente para que a separação seja efetiva.

A água do mar, por exemplo, é uma mistura de diversos sais que, por sua vez, produzem íons diversos. Entre eles, podemos citar os íons magnésio e cálcio, que existem em grande quantidade. A partir da adição de certa quantidade de hidróxido e levando-se em consideração os valores de K_{ps} dos precipitados formados, podemos separar com sucesso íons cálcio e magnésio de uma amostra de água do mar.

Exemplo 5: Uma amostra de água do mar contém, entre outros solutos, as seguintes concentrações de cátions solúveis: $Mg^{2+}_{(aq)} = 0,050 \text{ mol L}^{-1}$ e $Ca^{2+}_{(aq)} = 0,010 \text{ mol L}^{-1}$. Utilizando as informações da Tabela 5.1, vamos determinar a ordem de precipitação de cada íon, quando NaOH sólido for adicionado, além de calcularmos a concentração de OH⁻, quando a precipitação de cada íon começar a acontecer. Vamos considerar que não há mudança de volume quando adicionamos NaOH.

Obs: Devemos lembrar que um sal começa a precipitar quando as concentrações dos seus íons são tais que $Q_{ps} > K_{ps}$.

Solução:

- Cálculo do valor de [OH⁻] necessário para que ocorra a precipitação de cada sal:

Para hidróxido de cálcio:



$$K_{ps} = [Ca^{2+}] \times [OH^-]^2 \Rightarrow [OH^-] = \sqrt{\frac{5,5 \times 10^{-6}}{0,010}} 0,023 \text{ mol L}^{-1}$$

Para hidróxido de magnésio:



$$K_{ps} = [Mg^{2+}] \times [OH^-]^2 \Rightarrow [OH^-] = \sqrt{\frac{1,1 \times 10^{-11}}{0,050}} 1,5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$$

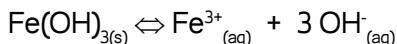
A partir desses dados, concluímos que os hidróxidos precipitam na ordem:

$Mg(OH)_2$ em $1,5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de OH⁻_(aq) e $Ca(OH)_2$ em $0,023 \text{ mol L}^{-1}$ de OH⁻_(aq).

5.5 Dissolução de precipitados

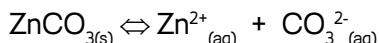
Quando um precipitado é formado na análise qualitativa de uma solução, às vezes é necessário dissolvê-lo novamente para que o cátion e/ou o ânion sejam identificados.

Suponha que um hidróxido sólido, por exemplo, o hidróxido de ferro (III) em equilíbrio com seus íons:

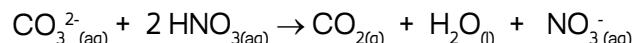


Para dissolver este precipitado, podemos adicionar ácido, os íons H_3O^+ do ácido irão remover os íons hidroxila formando água, promovendo assim a dissolução de precipitado e a liberação de íons Fe^{3+} para solução.

Muitos precipitados de carbonatos, sulfitos e sulfetos podem ser dissolvidos pela adição de ácido, isto ocorre porque os ânions reagem com o ácido para formar gás que borbulha para fora da solução. Por exemplo, em uma solução saturada de carbonato de zinco, ZnCO_3 , o sólido está em equilíbrio com seus íons:



Os íons $\text{CO}_{3^{2-}}$ reagem como ácido para formar CO_{2^-} :



Atividades de avaliação



- Explique por que a concentração de carbonato de cálcio ($[\text{CaCO}_3]$) não aparece na expressão da constante do produto de solubilidade (K_{ps}) da dissolução: $\text{CaCO}_{3(s)} \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+}_{(aq)} + \text{CO}_{3^{2-}(aq)}$
- O brometo de tálio (I), após solubilização, apresenta concentração de seus íons (tálio e brometo), cada um, igual a $1,8 \times 10^{-3}$ mol.L $^{-1}$. Escreva a reação de equilíbrio desse sal e calcule o seu K_{ps} .
- Sabendo-se que a solubilidade do sal BaSO_4 a 25°C é 0,0091 g/L, calcule o valor do produto de solubilidade.
- A 25°C, o sal PbI_2 apresenta $K_{ps} = 8,4 \times 10^{-9}$. Calcule a solubilidade desse sal em água, em moles por litro.
- Numa solução a concentração de Ag^+ é 4×10^{-3} mol.L $^{-1}$. Qual a concentração mínima de cloreto para formar AgCl precipitado? (?)
- Calcule a diminuição da solubilidade do AgCl quando na solução deste sal estiver presente NaCl na concentração 0,01 molar?
- Determine a molaridade do íon chumbo II (Pb^{2+}) na solução de cada um dos sais:
 - PbSO_4 com constante de solubilidade $1,6 \times 10^{-8}$;
 - PbI_2 com constante de solubilidade $1,1 \times 10^{-9}$.

Respostas:

$$2. K_{ps} = 3,24 \times 10^{-6}$$

3. $K_{ps} = 1,52 \times 10^{-9}$
4. $S = 1,28 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$
5. $[Cl^-]_{\min.} = 5,0 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$
6. 730 vezes
7. (a) $1,3 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$; (b) $6,49 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$



Síntese do Capítulo

O equilíbrio de solubilidade é um exemplo de equilíbrio heterogêneo que está relacionado com a dissolução e a precipitação de substâncias pouco solúveis. A constante a qual está relacionada este equilíbrio é denominada Constante do Produto de Solubilidade Molar, K_{ps} . A solubilidade de um sal, S , traduz a quantidade máxima de sal que se consegue dissolver num determinado volume de solução. Esta depende da temperatura e pode ser expressa em mol L⁻¹. A relação entre a solubilidade e a constante de produto de solubilidade de um sal depende da estioquimetría do mesmo. Podemos utilizar o equilíbrio de solubilidade para prever a partir de que concentração dos íons será iniciada a precipitação. O efeito da presença de um íon comum, de um modo geral, diminui a solubilidade do precipitado, porém a adição de um ácido pode dissolver o precipitado. É possível separar cátions diferentes em uma solução pela adição de um sal solúvel contendo um ânion com o qual eles formem sais pouco solúveis, porém isto só é possível se a solubilidade dos precipitados formados for significativamente diferente. Também, podemos utilizar os conhecimentos de equilíbrio de solubilidade quando é necessário dissolver um precipitado para que o cátion ou o ânion seja identificado.



Referências

- ATKINS, Peter; LORETTA, J. **Princípios de Química**: Questionando a vida moderna e o meio ambiente. Porto Alegre: Editora Bookman, 2001.
- BARD, Allen, J. **Equilíbrio Químico**. Ediciones Del Castillo, S. A. Madrid, 1970, 222 p.
- SKOOG, Douglas A.; WEST, Donald M.; HOLLER, James F.; CROUCH, Stanley R. **Fundamentos de Química Analítica**. São Paulo: Editora CENGAGE Learnig, 2006, 999 p.
- VOGEL, Arthur I. **Química Analítica Qualitativa**. São Paulo: Editora Mestre Jou, 1981, 665 p.

6

Capítulo

Equilíbrio de Complexação

Objetivos

- Estudar o equilíbrio de complexação em solução aquosa;
- Aprender a expressar as constantes de equilíbrio das reações de complexão;
- Estudar a estabilidade dos íons complexos em solução;
- Conhecer a aplicação dos complexos em análise qualitativa.

Introdução

Nesta unidade, trabalharemos com a **reação de complexação**, que é entendida como a transformação de um íon simples em um íon complexo. Quando um íon metálico ou uma substância qualquer se combina com um grupo doador de um par de elétrons, o composto resultante é chamado de complexo ou composto de coordenação. Desta forma, o íon complexo é obtido pelo compartilhamento de um par ou mais pares de elétrons de uma espécie ou mais espécies (ânions ou moléculas) com uma espécie deficiente em elétrons (um cátion), capaz de aceitar esse par (ou pares) de elétrons, através de ligações covalentes coordenadas.

Assim, podemos dizer que um íon complexo é o produto de uma reação entre um ácido de Lewis e uma base de Lewis. A espécie doadora de elétrons é denominada **ligante**, e o cátion receptor desses elétrons é denominado de **cátion metálico central**.

Os complexos ou compostos de coordenação também podem ser relacionados com a nossa vida cotidiana. Estes compostos são particularmente relevantes no contexto da compreensão dos processos bioquímicos de transporte de oxigênio de proteínas, tais como a hemoglobina. A hemoglobina é uma molécula que contém um átomo de ferro (II) como elemento central e é responsável pela nossa respiração (a troca de gás carbônico pelo oxigênio no organismo). A clorofila é um complexo cujo átomo central é o magnésio e é responsável por um dos processos vitais para os vegetais.

6.1. Reação de complexação

RELEMBRANDO: Pela teoria de ácido-base de *Lewis*, tem-se que:

Base: é toda espécie química capaz de doar um ou mais pares de elétrons.

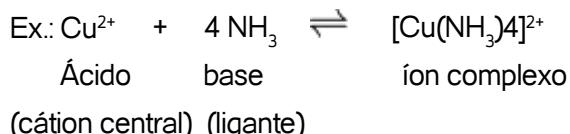
São exemplos de base de Lewis: NH₃, H₂O, CN⁻, S⁼, F⁻.

Ácido: é toda espécie química capaz de aceitar um ou mais pares de elétrons.

São exemplos de ácido de Lewis: Cd²⁺, Ag⁺, BF₃.

Complexos consistem de um único átomo metálico central ou íon (ácido de Lewis), ao qual estão ligadas várias moléculas ou ânions (bases de Lewis).

Para um melhor entendimento, podemos analisar uma reação de complexação como uma reação ácido-base. Veja a reação abaixo representada e observe que, nesse caso, o **cátion metálico** é o ácido, e o **ligante** é a base.

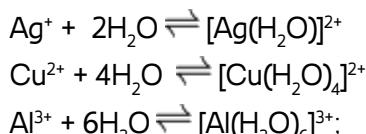


As ligações entre os ligantes e o átomo central, nos íons complexos, são predominantemente coordenadas devido à deficiência de elétrons nos cátions metálicos, ou seja, são eletropositivos. Assim, tendem a atrair moléculas polares e íons carregados negativamente, com pares isolados de elétrons.

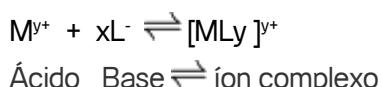
Observação 1: metais de transição (orbitais d parcialmente preenchidos), que formam ligações covalentes com o ligante: Co³⁺, Ni²⁺, Cd²⁺, Fe²⁺, Fe³⁺, Ag⁺. O Al³⁺, um metal que possui o p incompleto, também é um exemplo.

Observação 2: Quando os sais metálicos estão em solução aquosa, seus respectivos cátions encontram-se hidratados, ou seja, com moléculas de água ligadas firmemente ao seu redor.

Exemplo de Reação de Complexação:



Generalizando, uma reação de complexação pode ser representada por:



Onde: M = cátion metálico central (ácido de Lewis)

L = ligante (base de Lewis)

ML = íon complexo

Um **ligante (L)** é um íon ou molécula que forma uma ligação covalente com um cátion através da doação de um par de elétrons. O número de ligações covalentes que um cátion tende a formar com os elétrons doadores é o seu número de coordenação ou o número de ligantes, que normalmente é 2, 4 ou 6.

Ex.: $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ complexo (íon tetraamino cobre II)

M = Cu^{2+} (ácido de Lewis)

L = NH_3 (base de Lewis)

ML = $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$

Nº de coordenação = 4 (4 moléculas de NH_3).

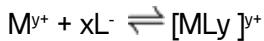
Um ligante com um único grupo doador de elétrons, tal como, por exemplo, a amônia, é denominado de ligante monodentado, ou seja, que possui apenas um par de elétrons disponíveis para a ligação e está localizado no átomo de nitrogênio da molécula de amônia.

Existem ligantes multidentados, com 4 ou 6 grupos doadores de elétrons na mesma molécula. Esses ligantes multidentados reagem completamente com os cátions metálicos e formam íons complexos bem estáveis com pontos estequiométricos bem definidos.

6.2. Constante de equilíbrio

As equações que representam as reações de complexação e as respectivas constantes de equilíbrio são, normalmente, escritas no sentido de formação do íon complexo e são denominadas de **constante de formação (K_f)** ou **constante de estabilidade (K_{est})**.

A estabilidade dos complexos é determinada pela energia de ligação metal-ligante (M-L). A ligação que ocorre é caracterizada pelas constantes que descrevem o equilíbrio dos complexos. Generalizando, temos:

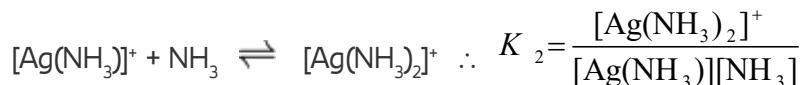
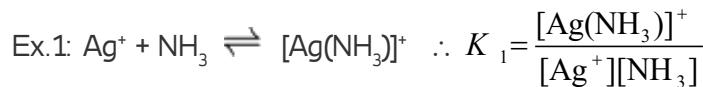


A constante de estabilidade absoluta é obtida aplicando-se a lei de ação das massas.

$$K_f = \frac{[\text{ML}_y]^{y+}}{[\text{M}^{y+}][\text{L}]^x} \quad \text{Equação 6.1}$$

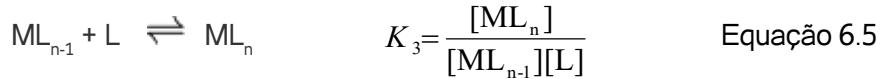
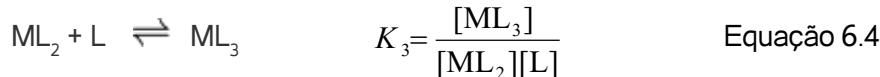
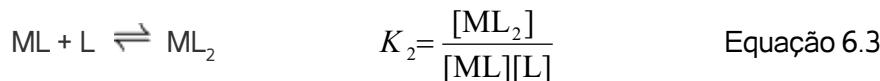
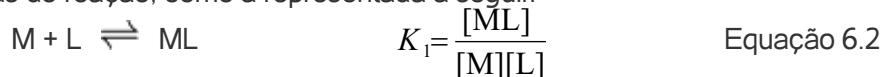
Essa constante define a relação entre a concentração do íon complexo do metal e as concentrações dos íons metálicos e dos ligantes livres em solução. Assim, quanto maior o valor de K, maior a estabilidade do complexo formado.

Tal como nos cálculos referentes à dissociação de ácidos polipróticos, são consideradas as constantes de equilíbrio sucessivas nas reações de formação de íons complexos.



Onde: K_1 e K_2 são as **constantes de formação ou estabilidade sucessivas** para cada etapa da reação de complexação.

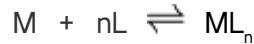
Existem casos de formação de complexos que envolvem sucessivas etapas de reação, como a representada a seguir:



As constantes K_1 , K_2 , K_3 , K_n são conhecidas como **constantes de formação parciais**. O produto dessas constantes resulta na **constante de formação absoluta ou total (K)**.

$$K = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \dots K_n$$

Multiplicando-se todas as equações acima, obtém-se:



Logo, K pode ser representada por:

$$K = \frac{[\text{ML}_n]}{[\text{M}][\text{L}]^n} \quad \text{Equação 6.6}$$

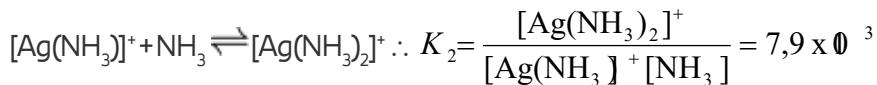
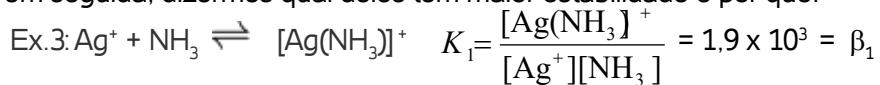
Ex.2: Analisando o complexo $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, determine: o nº de reações intermediárias, o nº de ligantes e o índice do β (levando em conta que $K=\beta$):

Resposta: Para esse complexo haverá 2 reações intermediárias, dois ligantes e o índice de β é 2 ou seja ($\beta_2 = K_1 \cdot K_2$)

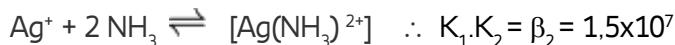
6.3. Estabilidade dos íons complexos

Para entendermos um pouco sobre a estabilidade dos íons complexos, analisaremos, como exemplo, a formação de íon complexo entre Ag^+ e NH_3 . Nesse caso, as constantes de formação sucessivas são: $K_1 = 1,9 \times 10^3$ e $K_2 = 7,9 \times 10^3$.

Primeiro, escrevemos as possibilidades de formação dos íons complexos para, em seguida, dizermos qual deles tem maior estabilidade e por quê.



Reação global:

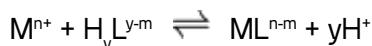


Assim, pode-se observar que o segundo complexo tem constante de formação global aproximadamente 1000 vezes maior que o primeiro, ou seja, se houver excesso de ligante, o segundo íon complexo será o mais estável.

Nota: Quando $K = 10^3$, a reação é quase 100% deslocada no sentido de formação do íon complexo. Significa dizer que praticamente não se tem íon metálico livre.

6.4. Influência do pH sobre a concentração do ligante

Como os complexos são ácidos e bases de Lewis, estes serão afetados pelo pH do meio uma vez que os íons H^+ competem com íon metálico no processo de complexação. Levando esse fator em consideração, a formação do complexo pode ser descrita pela equação:



Para essa reação, a expressão de equilíbrio é:

$$K = \frac{[\text{ML}^{n-m}] [\text{H}^+]^y}{[\text{M}^{n+}] [\text{H}_y \text{L}^{y-m}]} \quad \text{Equação 6.7}$$

Os íons complexos ou quelantes (L) apresentam uma tendência de reagir com os prótons. Por isso, a formação de complexos é influenciada pelo pH.

Assim, a “constante de formação aparente” ou “constante de estabilidade efetiva” de um complexo em determinado pH, pode ser definida pela expressão:

$$K_{ef} = \frac{[\text{ML}]}{[\text{M}^{n+}] [\text{L}_{\text{H}}^{y-m}]} \quad \text{Equação 6.8}$$

Onde, $[\text{L}_{\text{H}}]$ representa a concentração total do agente quelante (complexante) não ligado ao metal, em um pH específico. Assim, a concentração total de $[\text{L}_{\text{H}}]$ é:

$$[L_{\cdot H}] = [L] + [HL] + [H_2L] + \dots + [H_nL]$$

Logo, podemos dizer que:

$$\alpha_H = \frac{[L_{\cdot H}]}{[C_t]}$$

Equação 6.9

Onde, α_H é o quociente entre a concentração total do agente complexante não ligado no metal em determinado pH.

Ex.4: Análise da influência do pH sobre a concentração do íon ligante CN⁻. Considere o $K_a = 7,2 \times 10^{-10}$ para uma concentração total de 0,1 mol L⁻¹.

Solução: Os complexos de cianeto se dissociam facilmente em meio ácido, ou seja, em presença de H⁺, uma vez que o equilíbrio se desloca no sentido de formação de HCN (Princípio de Le Chatelier).

H⁺ + CN⁻ → HCN (agora, vamos aplicar a lei de ação das massas para encontrar a expressão da constante ácida para o íon cianeto)

$$K_a = \frac{[H^+] [CN^-]}{[KCN]} = 7,2 \times 10^{-10}$$

O número total de moles do cianeto dissolvido é (C_t).

Concentração total (C_t) é igual à soma das concentrações das espécies presentes em solução, ou seja: C_t = [CN⁻] + [HCN] (essa expressão será útil para determinar a concentração de CN⁻ livres em solução).

Usando a expressão da constante de equilíbrio, encontramos uma nova expressão que representa a concentração de HCN.

$$[KCN] = \frac{[H^+] [CN^-]}{K_a}$$

Agora vamos substituir a expressão da concentração de KCN [KCN] em C_t = [CN⁻] + [HCN].

$$C_t = [CN^-] + \frac{[H^+] [CN^-]}{K_a} \Rightarrow C_t = \frac{K_a [CN^-] + [H^+] [CN^-]}{K_a}$$

Colocando o CN⁻ em evidência, temos:

$$C_t = [CN^-] \left(\frac{K_a + [H^+]}{K_a} \right)$$

Usando a equação 6.9, podemos encontrar o grau de dissociação de CN⁻

$$\alpha = \frac{[CN^-]}{[C_t]} \quad \text{substituindo a expressão da } C_t$$

$$\alpha = \frac{[\text{CN}^-]}{[\text{CN}^-] \left(\frac{\text{Ka} + [\text{H}^+]}{\text{Ka}} \right) C_t} \Rightarrow \alpha = \frac{\text{Ka}}{\text{Ka} + [\text{H}^+]}$$

Agora podemos determinar o valor de α em um pH específico. Vamos fazer os cálculos considerando o pH 10, logo a $[\text{H}^+] = 1 \times 10^{-10} \text{ mol L}^{-1}$.

$$\alpha = \frac{7,2 \times 10^{-10}}{[7,2 \times 10^{-10} + 10^{-10}]} \Rightarrow \alpha = 0,88$$

Sabendo-se que a concentração total é $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, com o valor de α encontrado podemos encontrar a concentração de cianeto livre, rearranjando a equação 6.9.

$$\begin{aligned} [\text{CN}^-] &= \alpha C_t \Rightarrow [\text{CN}^-] = 0,08 \times 0,1 \\ &[\text{CN}^-] = 8,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \text{ no pH 10.} \end{aligned}$$

Podemos calcular desta maneira α para diversos valores de pH até obter uma curva que represente os valores de α para o sistema do cianeto em função do pH.

Ex.5: Calcule a concentração de Cd^{2+} no complexo em mistura obtida ao diluir KCN $2,4 \text{ mol L}^{-1}$ e $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ para obter 1 litro de solução. A constante de formação deste complexo é $7,1 \times 10^{18}$.

Solução: Reação de formação do complexo - $\text{Cd}^{2+} + 4 \text{CN}^- \rightleftharpoons [\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$

Considere que os sais de $[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$ e KCN estão completamente ionizados.

$$K_f = \frac{[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}}{[\text{Cd}^{2+}][\text{CN}^-]} = 7,1 \times 10^{18}$$

A equação de conservação da matéria para Cd é:

$$C_t = [\text{Cd}^{2+}] + [\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-} = 0,1.$$

Como K_f é muito alto ($7,1 \times 10^{18}$), quase todo Cd está complexado, assim a $[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$ é muito maior que a $[\text{Cd}^{2+}]$. Logo, $[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$ é aproximadamente igual a $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (despreza-se a $[\text{Cd}^{2+}]$).

Equação de conservação da matéria para CN^- é:

$$C_t = [\text{CN}^-] + 4 [\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-} = 2,4$$

Observe que foi colocado um coeficiente igual a 4 antes da concentração do complexo, isso porque cada mol de $\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}$ contém quatro moles de CN^- .

$C_t = [\text{CN}^-] + 4 [\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-} = 2,4 \Rightarrow [\text{CN}^-] = C_t - 4 [\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$ – substituindo as concentrações molares, teremos:

$$[\text{CN}^-] = 2,4 - 4(0,1) \Rightarrow [\text{CN}^-] = 2,00$$

Agora, vamos substituir as concentrações do $[\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}]$ e do CN^- na expressão de equilíbrio para encontrar a concentração do $[\text{Cd}^{2+}]$.

$$K = \frac{[0,1]}{[\text{Cd}^{2+}][2,0]^4} \Rightarrow [\text{Cd}^{2+}] = \frac{0,1}{7,1 \times 10^{18} \cdot [2,0]^4} \Rightarrow \frac{0,1}{1,14 \times 10^{20}}$$

$$[\text{Cd}^{2+}] = 8,8 \times 10^{-22} \text{ mol L}^{-1}$$

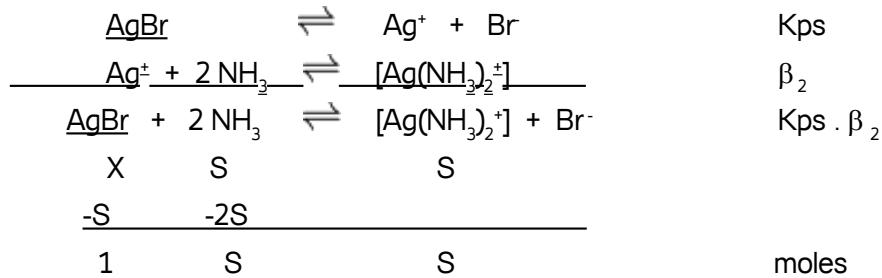
Outra alteração de equilíbrio está relacionada com a solubilidade de um precipitado pela formação de um complexo.

6.5 Cálculos envolvendo reações de complexação

a) Cálculo da solubilidade de um precipitado pela formação de um complexo

Ex.6: Calcular a solubilidade do AgBr em 1,0 L de NH_3 1,0 mol L^{-1} , após ter sido atingido o equilíbrio. Dados complementares: $K_s = \beta_2 (\text{Ag}/\text{NH}_3) = 1,7 \times 10^7$, $K_{ps} (\text{AgBr}) = 5,0 \times 10^{-13}$.

Solução:



A constante de equilíbrio para a reação de dissolução do precipitado é:

$$K_{ps} \cdot \beta_2 = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] \cdot [\text{Br}^-]}{[\text{NH}_3]^2}$$

Sabendo-se que: $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] = [\text{Br}^-] = S$ e que: $[\text{NH}_3]_{\text{equilíbrio}} = 1 \text{ mol L}^{-1}$

Então: $K_{ps} \cdot \beta_2 = S^2/1^2$

substituindo os valores, temos: $1,7 \times 10^7 \times 5 \times 10^{-13} = S^2/1^2$

$\Rightarrow S = 2,9 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ solubilidade de AgBr.

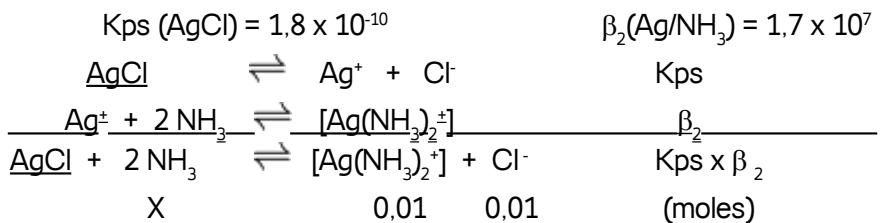
Logo: $[\text{NH}_3]_{\text{adic.}} = 1 \text{ mol L}^{-1} + 2S = 1 \text{ mol L}^{-1} + 2 \times (2,9 \times 10^{-3}) \text{ mol L}^{-1}$

$\Rightarrow [\text{NH}_3]_{\text{adic.}} = 1,006 \text{ mol L}^{-1}$

b) Cálculo da concentração das espécies em equilíbrio após a dissolução de um precipitado

Ex.7: Calcular as concentrações do ligante, metal e complexo após a dissolução completa de 0,01 moles de AgCl em 1,0 litro de solução de NH₃.

Solução:



Como o número de moles está em 1,0 L de solução, tem-se diretamente a concentração molar de cada íon na solução.

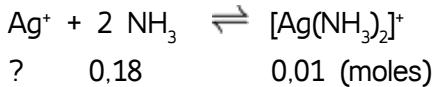
$$\text{Kps} \cdot \beta_2 = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] \times [\text{Cl}^-]}{[\text{NH}_3]^2} \Rightarrow 1,8 \times 10^{-10} \times 1,7 \times 10^7 = \frac{0,01 \times 0,01}{[\text{NH}_3]^2}$$

, resolvendo as operações matemáticas encontramos que:

$$[\text{NH}_3]_{\text{equilíbrio}} = 0,18 \text{ mol L}^{-1}$$

$$[\text{Cl}^-] = [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] = 0,01 \text{ mol L}^{-1}$$

Para o cálculo da concentração de cátion metálico livre, após atingir o equilíbrio, utiliza-se a reação de formação do íon complexo. Assim:

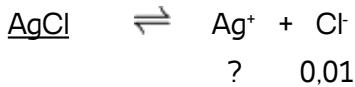


substituindo as concentrações na expressão de equilíbrio

$$K_2 = \beta_{2\theta} = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{[\text{Ag}^+] [\text{NH}_3]^2} \Rightarrow 1,7 \times 10^7 = \frac{0,01}{[\text{Ag}^+] (0,18)^2}$$

$$[\text{Ag}^+] = 1,8 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$$

Note que também é possível utilizar a reação de dissolução do precipitado para calcular a concentração de cátion metálico livre após atingir o equilíbrio. Veja:



$$1,8 \times 10^{-10} = [\text{Ag}^+] \times 0,01 \text{ então: } [\text{Ag}^+] = 1,8 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$$

6.6. Aplicação dos complexos em análise qualitativa

A formação de complexos apresenta dois campos importantes de aplicação em análise qualitativa inorgânica:

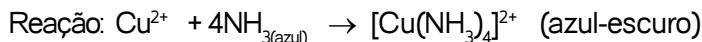
1. Testes específicos para íons:

Algumas reações com formação de complexos podem ser utilizadas como testes específicos para íons.

Exemplos:

a) Identificação de Cobre (II)

Podemos verificar a presença de cobre através da reação específica e muito sensível do cobre com a amônia, formando tetraminocobre (II) azul-escuro.



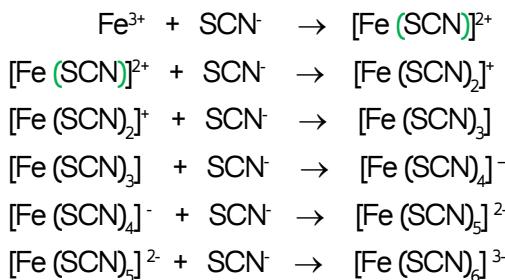
b) Identificação de Níquel (II)

O níquel também apresenta uma reação semelhante, formando o íon hexaminoniquelato (II), $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$.



c) Identificação de Ferro (III)

Outra aplicação importante é o teste para íons ferro (III) com tiocianato (sulfocianeto). Em meio ligeiramente ácido, forma-se uma coloração de um vermelho intenso, devido à formação gradual dos seguintes complexos:



2. Mascaramento:

Em alguns casos, durante os testes de identificação qualitativa de um íon específico, podem ocorrer interferências devido à presença de outros íons na solução, que também reagem com o reagente utilizado na identificação. É possível evitar essa interferência pela adição de alguns reagentes denominados agentes de mascaramento, que formam complexos estáveis com os íons interferentes.

Atividades de avaliação



1. Observe os complexos abaixo e determine: o n de reações intermediárias, o n de ligantes e o índice:

a) $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{+2}$ b) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{+3}$

2. Calcule o valor de α e a concentração de CN^- livre em uma solução contendo 0,1 moles de NaCN a pH 9.
3. Calcule a concentração de Cd^{2+} no complexo em dissolução obtida ao diluir 2,4 mol L^{-1} de KCN e 0,1 moles de $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ para obter 1 litro de solução ajustando o valor do pH da mistura para 9.
4. Calcule a concentração de cátion metálico, ligante e íon complexo em equilíbrio após a mistura de 1,0 L de KCN 2,4 mol L^{-1} e 1,0 litro de $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ 0,1mol L^{-1} . Dados: $K_4(\text{Cd/CN}) = 7,1 \times 10^{18}$.

Respostas:

1. a) 4, 4 e β_4 ($\beta_4 = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_4$)
- b) 6, 6 e β_6 ($\beta_6 = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_4 \cdot K_5 \cdot K_6$)
2. $\alpha=0,42$; $[\text{CN}^-]=0,042 \text{ mol L}^{-1}$
3. $\alpha= 0,42$; $[\text{CN}^-]=0,84 \text{ mol L}^{-1}$; $[\text{Cd}^{2+}]=2,8 \times 10^{-20} \text{ mol L}^{-1}$.
4. $[\text{Cd}^{2+}] = 7,04 \times 10^{-21} \text{ mol L}^{-1}$; $[\text{CN}^-] = 1,0 \text{ mol L}^{-1}$; $[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-} = 0,05 \text{ mol L}^{-1}$



Síntese do Capítulo

Quando um íon metálico ou uma substância qualquer se combina com um grupo doador de um par de elétrons, o composto resultante é chamado de complexo ou composto de coordenação. Assim, podemos dizer que um íon complexo é o produto de uma reação entre um ácido e uma base de Lewis. A espécie doadora de elétrons é denominada **ligante** e a espécie receptora desses elétrons é denominada **íon central**.

As ligações entre os ligantes e o átomo central, nos íons complexos, são predominantemente coordenadas devido à deficiência de elétrons nos cátions metálicos, ou seja, são eletropositivos. Assim, tendem a atrair moléculas polares e íons carregados negativamente, com pares isolados de elétrons.

Um ligante com um único grupo doador de elétrons, tal como, por exemplo, a amônia, é denominado de ligante monodentado, ou seja, possui apenas um par de elétrons disponíveis para a ligação e está localizado no átomo de nitrogênio da molécula de amônia. Existem ligantes multidentados com 4 ou 6 grupos doadores de elétrons na mesma molécula. Esses ligantes multidentados reagem completamente com os cátions metálicos e formam íons complexos bem estáveis com pontos estequiométricos bem definidos.

As equações que representam as reações de complexação e as respectivas constantes de equilíbrio são, normalmente, escritas no sentido de formação do íon complexo e são denominadas de **constante de formação**

(K_f) ou **constante de estabilidade (K_{est})**. A estabilidade dos complexos é determinada pela energia de ligação metal-ligante (M-L). Quanto maior for o valor da constante de formação, maior a estabilidade do complexo formado.

Referências



- BARD, Allen, J. **Equilíbrio Químico**. Ediciones Del Castillo, S. A. Madrid, 1970, 222 p.
- HARRIS, D. C. Quantitative Chemical Analysis. Fourth Edition. W. H. Freeman and Company. New York, 1994, 837p.
- SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F.J.; CROUCH, S. R. Fundamentos de Química Analítica. 8^a Edição, São Paulo. Thompson Learnig.
- VOGEL, A. I. **Química Analítica Qualitativa**. São Paulo: Ed. Mestre Jou, 1981, 655 p.

7

Capítulo

Introdução ao

Equilíbrio Redox

Objetivos

- Entender a diferença entre célula galvânica e célula eletrolítica;
- Entender o que é potencial do eletrodo;
- Aplicação de equação de Nernt;
- Expressão da constante de equilíbrio redox

Introdução

O ramo da química que estuda as reações que envolvem a transferência de elétrons é a eletroquímica. Reações químicas espontâneas podem produzir eletricidade, e com o uso da eletricidade é possível fazer com que reações químicas não-espontâneas aconteçam. Essas reações são chamadas de oxidação-redução, ou **redox**.

As **reações redox** são extremamente importantes no nosso dia a dia. Suas aplicações vão desde o desenvolvimento e a produção de pilhas e baterias, a produção industrial de Cl₂, F₂, Al, Cu, NaOH, a proteção à corrosão, até a reações redox de interesse biológico, atingindo grande importância econômica e ambiental.

Uma das contribuições mais importantes da eletroquímica no nosso cotidiano são as baterias portáteis usadas em diversos equipamentos eletro-eletrônicos. A bateria é uma **célula eletroquímica** na qual a corrente - fluxo de elétrons através do circuito - é produzida por uma reação química espontânea ou é usada para forçar o processamento de uma reação não-espontânea.

Na unidade II, falamos sobre as **reações redox**. Mostramos que essas reações acontecem quando determinados elementos variam o seu número de oxidação (Nox). Assim, os processos de oxidação e redução estão envolvidos nas reações químicas que ocorrem com o envolvimento de transferência de elétrons de uma espécie para outra. Os dois processos ocorrem simultaneamente, ou seja, não podem existir independentemente.

agente redutor: é um doador de elétrons, sofre redução (oxidação)

agente oxidante: é um repector de elétrons, sobre oxidação (redução)

Relembrando
OXIDAÇÃO - perda de elétrons (é) por uma espécie; aumento do Nox
 $Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2é$
REDUÇÃO - ganho de elétrons (é); diminuição do Nox
 $Fe^{3+} + é \rightarrow Fe^{2+}$

7.1 Células eletroquímicas

Células galvânicas (ou voltaicas) são um tipo de célula eletroquímica em que uma reação química espontânea é usada para gerar uma corrente elétrica (fluxo de elétrons através de um circuito). Em geral é formada por dois eletrodos imersos em uma mesma solução eletrolítica ou em soluções eletrolíticas diferentes em que é produzida uma corrente elétrica por meio de uma reação química espontânea.

Nas células galvânicas ou voltaicas, a ocorrência de reações de oxidação-redução dá origem a uma corrente elétrica contínua, num circuito fechado externo, resultante da diferença de potencial (d.d.p.) entre dois eletrodos. Com a progressão da reação química, os eletrodos vão alterando-se e a intensidade da corrente diminui até que eventualmente se anula. Nesse momento, a reação química atinge o equilíbrio e ambos os eletrodos ficam com o mesmo potencial, ou seja, no estado de equilíbrio, a d.d.p. é nula.

Numa célula galvânica, o eletrodo negativo (ou ânodo) é constituído pelo metal que sofre oxidação, ou seja, libera elétron e vai dissolvendo-se. Adicionalmente, o eletrodo positivo (ou cátodo) é constituído pelo metal que sofre redução, ou seja, recebe os elétrons libertados no ânodo e vai aumentando de volume. O fluxo de elétrons ocorre do ânodo para o cátodo.

Um exemplo típico de células galvânicas é a pilha de Daniel, mostrada na Figura 7.1.

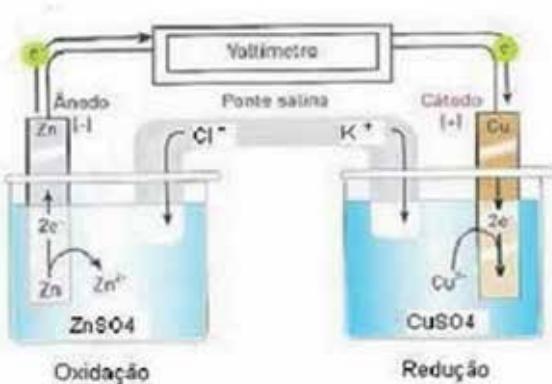
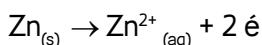
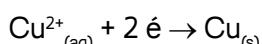


Figura 7.1 - Representação esquemática da pilha de Daniel.

No ânodo ocorre a seguinte semi-reação de oxidação:



No cátodo ocorre a semi-reação de redução:



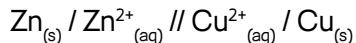
A soma das duas semi-reações que ocorrem no ânodo (oxidação) e no cátodo (redução) nos dá a reação redox global que ocorre na célula. Considerando que o ânodo está sempre libertando elétrons, este ficará com excesso de carga positiva. Igualmente para o cátodo está sempre a receber elétrons, conclui-se que este ficará com excesso de carga negativa. Então para que algumas células galvânicas funcionem satisfatoriamente é fundamental mantê-las eletricamente neutras e isso é atingido com a utilização de uma ponte salina.

Uma ponte salina (junção eletrolítica) é constituída, em geral, por um tubo fino em forma de U, que contém um gel de ágar-ágar saturado com um sal, ou então é constituída por um tubo fino, tapado nas extremidades com algodão, que contém uma solução saturada de um sal.

Os sais que, habitualmente constituem as pontes salinas, são o cloreto de potássio ou o nitrato de potássio ou o nitrato de sódio.

A função da ponte salina na célula eletroquímica é manter os íons de Cu^{2+} afastados do ânodo de zinco, evitando a transferência direta de elétrons do zinco para os íons cobre, permitindo a migração de íons entre os dois compartimentos da célula, promovendo a passagem de elétrons pelo circuito e produzindo eletricidade a partir da reação redox espontânea. Assim, os íons positivos circulam em direção à semicélula de redução (cátodo + eletrólito), e os íons negativos circulam em direção à semicélula de oxidação (ânodo + eletrólito).

O fato dos elétrons se moverem de um eletrodo para o outro indica que existe uma diferença de potencial (*d.d.p.*) entre eles, que é chamada de **força electromotriz (f.e.m.)** da célula. A *f.e.m.* pode ser medida ligando ambos os eletrodos através de um voltímetro. Depende da natureza dos eletrodos, natureza dos íons, concentração dos íons e temperatura. Uma célula galvânica pode ser representada através de um **diagrama de célula**. Para a pilha de Daniel, a representação do diagrama é:



As linhas verticais representam interfaces, e as duas linhas verticais seguidas representam uma junção eletrolítica (ponte salina, parede porosa...). Por convenção, o ânodo é representado do lado esquerdo do diagrama.

A *f.e.m.* de uma célula eletroquímica é determinada pela seguinte equação:

$$E_{\text{célula}} - E_{\text{redução}} - E_{\text{oxidação}} \quad \text{Equação 7.1}$$

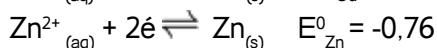
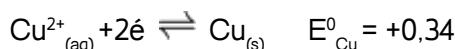
Ex.: Calcule a *f.e.m.* da pilha de Daniel em que as concentrações dos

íons Zn^{2+} e Cu^{2+} são iguais a 1 mol L⁻¹ a 25°C. Potenciais de redução: $E_{Cu}^0 = +0,34$, $E_{Zn}^0 = -0,76$.

Solução:

$$E_{célula} = E_{redução} - E_{oxidação}$$

$$E_{célula} = E_{Cu}^0 - E_{Zn}^0$$



$$E_{célula} = +0,34 - (-0,76) = 1,10 \text{ V}$$

Uma célula galvânica não precisa de ponte salina quando os dois eletrodos estiverem mergulhados no mesmo eletrólito

Célula eletrolítica é uma reação redox não-espontânea produzida pela passagem da corrente elétrica, ou seja, requer uma fonte externa de energia elétrica para sua realização. Apresenta comportamento oposto ao da célula galvânica. Nesse caso, o cátodo é o eletrodo negativo, ou seja, é ligado ao polo negativo do gerador. Nele, ocorre **reação de redução**. O ânodo é o eletrodo positivo, isto é, ligado ao polo positivo do gerador. Nele, ocorre **reação de oxidação**. A Figura 7.2 mostra um esquema de célula eletrolítica.

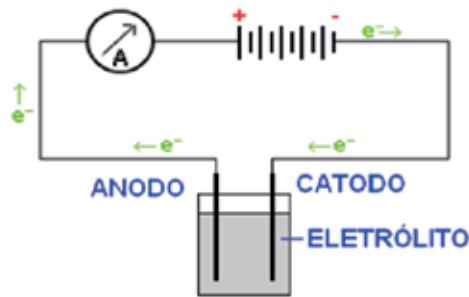


Figura 7.2: Representação esquemática de uma célula eletrolítica

7.2 Potencial do eletrodo

Dentre os parâmetros que podem estar envolvidos em uma reação redox, a tendência de um eletrodo em se reduzir ou em se oxidar varia bastante e é medida por um número denominado de potencial padrão do eletrodo (E^0) expresso em volts. O potencial padrão de um eletrodo (E^0) é o potencial que é

estabelecido quando todos os constituintes existem em seus estados padrões (isto é, atividade unitária para todas as espécies dissolvidas). O potencial do eletrodo será, portanto, diferente quando os constituintes redox não estão em seus estados padrões.

Um eletrodo consiste de um metal condutor em contato com uma solução de seus íons (eletrólito). Há duas fases distintas em interação, isto é, a fase sólida: metal, e a fase líquida: solução contendo um íon. Exemplo: $\text{Cu}^0_{(s)}/\text{Cu}^{2+}$

Para que seja possível determinar a diferença de potencial entre um eletrodo e a solução, é necessário utilizar outro eletrodo e outra solução em que a diferença de potencial seja conhecida com exatidão. Assim, o eletrodo padrão de hidrogênio é o eletrodo de referência utilizado para medidas do E^0 dos demais metais.

O eletrodo padrão de hidrogênio é constituído por um tubo fino em vidro com um fio de platina no seu interior, ligado a uma placa de platina mergulhada numa solução aquosa 1,0 mol L⁻¹ de íons H⁺ (solução de um ácido forte). Este tubo de vidro tem uma pequena abertura lateral através da qual é injetado hidrogênio gasoso (H₂), à pressão de 1 atm e à temperatura de 25°C, de um modo contínuo, formando uma película de hidrogênio sobre a platina.

Assim, o potencial de eletrodo padrão do metal de interesse pode ser determinado conectando-o ao eletrodo padrão de hidrogênio em contato com uma solução contendo íons do metal de interesse.

7.3 Equação de Nernst

A dependência do potencial de uma célula eletroquímica ($T = 25^\circ\text{C}$) com as concentrações em moles por litro das espécies oxidadas e reduzidas que participam do sistema é dada pela equação de Nernst.

$$E = E^{\circ} - \frac{0,0591}{n} \log \frac{[\text{Red}]}{[\text{Oxid}]} \quad \text{Equação 7.2}$$

onde:

E = potencial real da célula

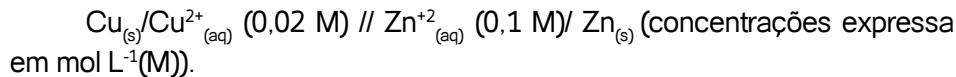
E° = potencial padrão do metal (em volts)

n = número de elétrons envolvidos

[ox] = concentração das espécies oxidadas (mol L⁻¹)

[red] = concentração das espécies reduzidas (mol L⁻¹)

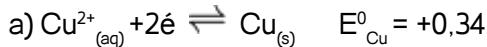
Ex.: Pelo diagrama da pilha de Daniel, calcule o potencial da célula de concentração para a reação:



Os potenciais padrões de redução são: $E^0_{\text{Cu}} = +0,34$, $E^0_{\text{Zn}} = -0,76$.

Solução:

Devemos calcular o potencial de cada uma das semicélulas individualmente.

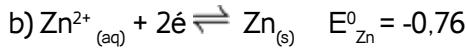


$$E_{\text{Cu}} = +0,337 - \frac{0,0591}{n} \log \frac{[Cu^0]}{[Cu^{2+}]}$$

$$E_{\text{Cu}} = +0,337 - \frac{0,0591}{n} \log \frac{[1]}{[0,02]}$$

$$E_{\text{Cu}} = +0,337 - \frac{0,0591}{n} \log 0,02$$

$$E_{\text{Cu}} = 0,286 \text{ V}$$



$$E_{\text{Zn}} = -0,76 - \frac{0,0591}{n} \log \frac{[Zn^0]}{[Zn^{2+}]}$$

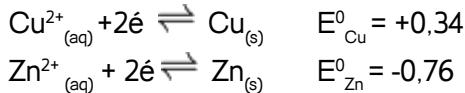
$$E_{\text{Zn}} = -0,76 - \frac{0,0591}{n} \log \frac{[1]}{[0,1]}$$

$$E_{\text{Zn}} = -0,76 - \frac{0,0591}{n} \log \frac{[1]}{[0,1]}$$

$$E_{\text{Zn}} = -0,76 - \frac{0,0591}{n} \log 0,1$$

$$E_{\text{Zn}} = -0,790 \text{ V}$$

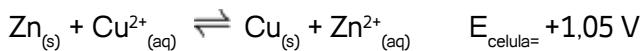
c) O potencial da célula é a diferença de potencial de cada eletrodo (Equação 6.1)



$$E_{\text{célula}} = E^0_{\text{Cu}} - E^0_{\text{Zn}}$$

$$E_{\text{célula}} = +0,286 - (-0,790) = +1,05$$

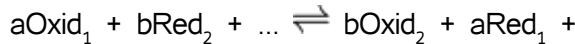
A reação da total da célula é:



7.4 Equilíbrio de oxi-redução

A constante de equilíbrio das reações redox está fortemente relacionada com as diferenças de potencial dos sistemas envolvidos.

A expressão geral de uma reação REDOX é:



Onde: 1 e 2 são sistemas REDOX individuais. Oxid e Red são as formas oxidadas e reduzidas, respectivamente, dos sistemas individuais.

No equilíbrio, a expressão do quociente reacional (Q) da lei de ação das massas passa a ser igual à constante de equilíbrio (K). A constante de equilíbrio para as reações REDOX é dada por:

$$K = \frac{[\text{Oxid}_2]^b x [\text{Red}_1]^a x \dots}{[\text{Oxid}_1]^a x [\text{Red}_2]^b x \dots}$$

Sabendo-se que 1 e 2 são reações eletrolíticas de oxidação e redução combinadas numa pilha. No equilíbrio, os potenciais dos dois eletrodos são iguais:

$$E_1 = E_1^o + \frac{0,0591}{n} \log \frac{[\text{Oxid}_1]^a}{[\text{Red}_1]^a}$$

$$E_2 = E_2^o + \frac{0,0591}{n} \log \frac{[\text{Oxid}_2]^b}{[\text{Red}_2]^b}$$

No equilíbrio: $E_1 = E_2$

$$\begin{aligned} E_1^o + \frac{0,0591}{n} \log \frac{[\text{Oxid}_1]^a}{[\text{Red}_1]^a} &= E_2^o + \frac{0,0591}{n} \log \frac{[\text{Oxid}_2]^b}{[\text{Red}_2]^b} \\ \Rightarrow \underbrace{\log \frac{[\text{Oxid}_2]^b x [\text{Red}_1]^a}{[\text{Red}_2]^b x [\text{Oxid}_1]^a}}_{\log K} &= \frac{n}{0,0591} (E_1^o - E_2^o) \end{aligned}$$

$$\Rightarrow \log K = \frac{n}{0,0591} (E_1^o - E_2^o) \quad \text{Equação 7.3}$$

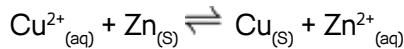
Onde: $E_1^o - E_2^o = E_{\text{célula}}$

K é a constante de equilíbrio redox

n = número de elétrons

A Equação 7.3 pode ser usada para calcular a constante de equilíbrio de qualquer reação REDOX, desde que o potencial padrão da célula ($E_1^o - E_2^o = E_{\text{célula}}$) seja conhecido.

Ex. 1: Calcule a constante de equilíbrio da seguinte reação:



Solução: Aplicando a lei da ação das massas, temos que a expressão de equilíbrio para essa reação é (Cu e Zn, como estão no estado sólido não fazem parte da expressão):

$$K = \frac{[Zn^{2+}]}{[Cu^{2+}]}$$

Sabemos que o $E_{célula}$ para essa reação é 1,10 V, uma vez que foi calculado no exemplo 1. Nessa reação são envolvidos 2 elétrons, logo para determinar o valor de K, substitui esses valores na equação 7.3:

$$\log K = \frac{2}{0,0591}(1,10)$$

$$\Rightarrow \log K = 37,3 \Rightarrow K = 2 \times 10^{37}$$

A constante de equilíbrio dessa reação é bem elevada, isso mostra que a reação ocorre preferencialmente no sentido da reação direta.

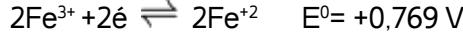
Ex. 2: Calcule a constante de equilíbrio para reação de redução de Fe^{3+} para Fe^{2+} por meio de Sn^{2+} , cuja reação é: $Sn^{2+} + 2Fe^{3+} \rightleftharpoons 2Fe^{2+} + Sn^{4+}$ (essa reação ocorre quantitativamente para a direita). $E^0_{Sn} = +0,1539$ V, $E^0_{Fe} = +0,769$ V.

Solução:

a) Aplicando a lei de ação das massas, a constante de equilíbrio é definida por:

$$K = \frac{[Fe^{2+}]^2 \times [Sn^{4+}]}{[Fe^{3+}]^2 \times [Sn^{2+}]}$$

As semi-reações são:



b) Aplicando a equação de Nernst na forma de concentração em ambos os eletrodos:

$$E^0_{Sn} = +0,1539 - \frac{0,0591}{2} \log \frac{[Sn^{2+}]}{[Sn^{4+}]}$$

$$E^0_{Fe} = +0,769 - \frac{0,0591}{2} \log \frac{[Fe^{2+}]^2}{[Fe^{3+}]^2}$$

Quando a reação atingir o estado de equilíbrio $E_{célula} = 0$, assim, $E^0_{Sn} - E^0_{Fe} = 0$, logo $E^0_{Sn} = E^0_{Fe}$

$$+0,1539 - \frac{0,0591}{2} \log \frac{[Sn^{2+}]}{[Sn^{4+}]} = +0,769 - \frac{0,0591}{2} \log \frac{[Fe^{2+}]^2}{[Fe^{3+}]^2}$$

rearranjando:

$$+0,1539 - 0,769 = \frac{0,0591}{2} (\log \frac{[Sn^{2+}]}{[Sn^{4+}]} - \log \frac{[Fe^{2+}]^2}{[Fe^{3+}]^2})$$

$$-0,6151 = \frac{0,0591}{2} (\log \frac{[Sn^{2+}]}{[Sn^{4+}]} \frac{[Fe^{3+}]^2}{[Fe^{2+}]^2})$$

$$0,6151 = \frac{0,0591}{2} (\log \frac{[Sn^{4+}]}{[Sn^{2+}]} \frac{[Fe^{2+}]^2}{[Fe^{3+}]^2})$$

$$0,6151 = \frac{0,0591}{2} \log K$$

$$1,2302 = 0,0591 \log K$$

$$20,81 = \log K$$

$$\log K = 6,31 \times 10^{20}$$

O valor da constante de equilíbrio para essa reação é bem elevado, indicando que a reação ocorre como descrita, ou seja, o sentido da reação direta.

Sugestões de Leitura

"Potencial do Eletrodo: uma Medida Arbitrária e Relativa". Química Nova na Escola 17, 2003, 46-49.

Síntese do Capítulo



Processos de oxidação e redução (redox) estão relacionados com reações químicas em que ocorre o envolvimento de transferência de elétrons de uma espécie para outra, ou seja, os dois processos ocorrem simultaneamente, não podendo existir independentemente. Esses processos podem ser espontâneos (célula galvânica), em que a corrente elétrica é produzida por meio da formação de um fluxo de elétrons através de um circuito fechado. Ou podem ser não-espontâneo (célula eletrolítica) e, nesse caso, a energia elétrica é fornecida ao sistema para produção da reação redox.

O fato dos elétrons se moverem de um eletrodo para o outro indica que existe uma diferença de potencial entre eles, que é chamada de força electromotriz (f.e.m.) da célula. A f.e.m. depende da natureza dos eletrodos, natureza dos íons, concentração dos íons e temperatura.

Dentre os parâmetros que podem estar envolvidos em uma reação redox, a tendência de um eletrodo em se reduzir ou em se oxidar varia bastante

e é medida por um número denominado de potencial padrão do eletrodo (E^0) expresso em volts.

A dependência do potencial de uma célula eletroquímica com as concentrações em moles por litro das espécies oxidadas e reduzidas que participam do sistema é dada pela equação de Nernst. No equilíbrio, a expressão de Q (quociente reacional) da lei de ação das massas passa a ser igual a K (constante de equilíbrio redox). A expressão da constante de equilíbrio redox é deduzida a partir da equação de Nernst.

Atividades de avaliação



- Calcule o potencial da célula (E_{cel}) e a constante de equilíbrio (K) para a reação: $2\text{Fe}^{3+} + 2\text{I}^- \rightleftharpoons 2\text{Fe}^{2+} + \text{I}_2$.

Dados complementares: $E^0_{\text{Fe}} = +0,77\text{ V}$, $E^0_{\text{I}} = +0,54\text{ V}$.

- Qual o valor da constante de equilíbrio e o potencial da célula para a reação: $5\text{Fe}^{2+} + \text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ \rightleftharpoons 5\text{Fe}^{3+} + \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$.

Dados complementares: $E^0_{\text{Fe}} = +0,77\text{ V}$, $E^0_{\text{Mn}} = +1,51\text{ V}$.

- Considere o seguinte o seguinte diagrama de uma célula eletroquímica:

$\text{Sn}^0_{(\text{s})}/\text{Sn}^{2+}_{(\text{aq})}(0,15\text{ M})//\text{Ag}^+_{(\text{aq})}(1,7\text{ M})/\text{Ag}_{(\text{s})}$.

Calcule:

- O potencial da célula de concentração a 25°C ;
- A constante de equilíbrio desta reação na mesma temperatura.

Potenciais de redução: $E^0_{\text{Sn}} = -0,14\text{ V}$, $E^0_{\text{Ag}} = +0,80\text{ V}$.

Respostas:

- $E_{cel} = +0,23\text{ V}$, $K = 6 \times 10^7$
- $E_{cel} = +0,74\text{ V}$, $K = 5 \times 10^{62}$
- $E_{cel} = +0,98\text{ V}$, $K = 1 \times 10^{33,2}$

Referências



BARD, Allen, J. **Equilibrio Químico**. Ediciones Del Castillo, S. A. Madrid, 1970, 222 p.

VOGEL, Artur I. **Química Analítica Quantitativa**. 6^a ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos Editora S/A, 1966, 222 p.

VOGEL, Artur I. **Química Analítica Qualitativa**. São Paulo: Editora Mestre Jou, 1981, 665 p.

8

Capítulo

Análise Qualitativa por Identificação de Cátions e Ânions

Objetivos

- Compreender os fundamentos de análise qualitativa;
- Aprender a identificar os cátions dos diferentes grupos apresentados;
- Aprender a identificar os diferentes ânions apresentados;
- Ser capaz de identificar os elementos (cátion e ânion) de uma substância desconhecida.

Introdução

A análise qualitativa é a parte de Química Analítica que se preocupa com a identificação dos constituintes de uma amostra que pode ser de natureza mineral, vegetal ou animal. O objetivo da análise qualitativa é identificar os elementos ou íons que formam determinada substância. O procedimento para a identificação de uma espécie química consiste em provocar nela uma variação em suas propriedades que possa ser facilmente observada. O agente que promove a variação chama-se reagente, pois reage quimicamente com o produto que se deseja reconhecer.

A Química Analítica e, em particular a Análise Qualitativa, é de grande importância científica e prática, porque representa um conjunto de métodos de investigação das substâncias e das suas transformações. Estes métodos estão diretamente relacionados com disciplinas científicas afins da Química, tais como: Mineralogia, Geologia, Fisiologia, Microbiologia e também Medicina e Agronomia. O trabalho experimental da Análise Qualitativa neste curso é baseado nas análises de identificação e/ou separação de cátions e ânions.

8.0 Análise funcional e sistemática

A análise funcional e sistemática de uma solução deve ser iniciada pelos ensaios preliminares e seguida de ensaios para ânions e separação e identificação dos cátions. Essa identificação é feita com a adição de reagentes específicos (ácido clorídrico, ácido sulfídrico, amônia, sulfeto de amônio ou carbonato de amônio) que promoverá a formação de precipitados, adicionadamente estes precipitados serão analisados. Os grupos de cátions são classificados de acordo com a adição desses reagentes específicos.

A análise sistemática será iniciada com o estudo de cátions, seguido dos ânions, considerando-se suas classificações e reações. Serão abordados os procedimentos de como tratar os produtos de cada reação entre os cátions, bem como os reagentes que identificam os cátions de um mesmo grupo e os procedimentos e/ou ensaios utilizados na identificação dos ânions. Na classificação dos ânions, serão apresentadas as reações que compõem os ensaios confirmatórios para ânions.

8.1 Técnicas de análise qualitativa semimicro

- 1) Amostragem – é importante que a amostra seja tirada de uma grande quantidade de material para análise, pois deve conter todos os constituintes no material coletado. No caso de uma solução, é necessário apenas que esta seja bem homogeneizada antes da retirada da amostra.
- 2) Abertura da amostra – Se a amostra é sólida, é necessária a sua dissolução (mineralização, abertura ou digestão) para que se possa realizar a análise sistemática dos cátions. Usam-se pequenas quantidades da amostra (20 mg) e testa-se primeiro a solubilidade em água. Se a amostra não se dissolver rapidamente à temperatura ambiente depois de agitação, aqueça em banho-maria por alguns minutos. Caso não dissolva em água, teste sucessivamente sua solubilidade nos seguintes meios, primeiro a frio e depois a quente: HNO_3 diluído, HNO_3 concentrado, HCl, e em água-régia (3 HCl concentrado + 1 HNO_3 concentrado).
- 3) Medidas de quantidade – as quantidades de soluções são medidas em gotas ou mililitros (mL). Uma gota padrão corresponde a 0,05 mL; deste modo, 20 gotas correspondem a 1 mL. Considere que um conta-gotas padrão libera gotas desse tamanho.
- 4) Adição de reagentes – É importante preservar os reagentes de contaminação, por isso os conta-gotas de frascos devem ser mantidos acima dos frascos.
- 5) Mistura – como os tubos de ensaios têm uma abertura estreita, procure misturar por agitação do tubo, não podendo tampar com o dedo ou com uma rolha. Se o volume representar 50% do tamanho do tubo, transfira o material para um becker.
- 6) Aquecimento da solução – as soluções devem ser aquecidas em cadrinhos sobre chapa de aquecimento. Para soluções em tubo de ensaio, utilize o banho-maria.
- 7) Evaporação de soluções – os recipientes mais adequados para a evaporação de vários mL de uma solução são caçarolas ou cadrinhos de porcelanas.

- 8) Centrifugação – a centrifugação em análise qualitativa é mais indicada do que a filtração uma vez que são utilizados pequenos volumes. Os tubos de ensaios são satisfatórios para a maioria das centrífugas e são preferencialmente usados porque as soluções são facilmente decantadas. Equilibre a centrífuga utilizando sempre um número par de amostras por vez. Uma centrífuga desequilibrada vibra ou se desloca sobre a base, causando acidentes.
- 9) Separação da solução sobrenadante de um precipitado – a solução clara, límpida, pode ser separada do precipitado, entornando-a. Alguns precipitados aderem às paredes do tubo e não decantam. Não há inconvenientes desde que eles permaneçam na parede do tubo durante a retirada do sobrenadante. Outros, são leves e flutuam, mesmo após a centrifugação. Uma separação mais completa, mesmo quando o precipitado não se agarra firmemente, é obtida succionando-se o sobrenadante com uma pipeta.
- 10) Lavagem do precipitado (precipitado) – mesmo após a remoção da solução sobrenadante, todos os precipitados conterão ainda uma pequena quantidade desta solução. O precipitado pode absorver íons da solução em sua superfície. Para remover esses íons e melhorar a pureza do precipitado, ele deve ser lavado. Usualmente se utiliza a água, mas algumas vezes é necessário lavá-lo com uma solução diluída do reagente precipitante, para evitar que este se dissolva. A lavagem é feita adicionando-se o líquido ao precipitado e misturando-se tudo com um bastão de vidro. Em seguida, centrifuga-se por alguns segundos para então descartar a água de lavagem. É mais eficiente lavar o precipitado 2 vezes com pequenas porções do líquido de lavagem do que uma vez com porção de volume maior.
- 11) Transferência do precipitado – Se for necessário transferir o precipitado de um tubo para outro, adicione um pouco de água.
- 12) Teste de acidez – em muitas etapas, para a identificação dos cátions, será solicitado o controle do pH. Você deverá seguir a escala dos papéis indicadores de pH. Ex. Para pH ácido, adicione ácido, agite a solução e meça o pH utilizando um bastão úmido da solução em contato com um pedaço de papel indicador. Adicione ácido até observar a coloração vermelha no papel. Faça o mesmo para pH alcalino, ou seja, adicione base até que o papel indicador fique azul.

8.2 Classificação dos cátions (íons metálicos) em grupos analíticos

Para fins de análise qualitativa sistemática, os cátions são classificados em cinco grupos, tomando-se por base sua afinidade a determinados reagentes, ou seja, os íons de comportamento análogo são reunidos dentro de um grupo.

Os reagentes usados para a classificação dos cátions mais comuns são o ácido clorídrico, o ácido sulfídrico, o sulfeto de amônio e o carbonato de amônio. A classificação baseia-se no modo como os cátions reagem a tais reagentes pela formação ou não de precipitados. Os cinco grupos e suas características são classificados como mostrado a seguir.

Assim, a classificação dos cátions em grupos baseia-se em certas características que eles têm em comum. Os cinco grupos são:

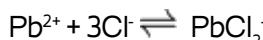
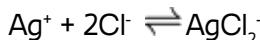
8.2.1 Primeiro grupo de cátions (grupo I)

Os cátions deste grupo formam cloretos insolúveis em meio ácido diluído. O reagente precipitante do grupo é o ácido clorídrico 6 mol L⁻¹.

Constituintes do grupo: chumbo (II), mercúrio (I) e prata (I).

Algumas propriedades deste grupo:

- Todos estes íons são incolores em soluções, precipitam na forma de cloreto insolúvel e são de cor branca.
- O HCl é o reagente indicado para precipitação do 1º grupo porque ele fornece íons Cl⁻ para a precipitação e fornece íons H⁺, uma vez que o meio ácido evita a formação de óxido-cloreto de Bi³⁺ e Sb³⁺ (elementos do 2º grupo).
- Adicionar um leve excesso do reagente precipitante é necessário para a precipitação completa dos cátions. Entretanto, deve-se evitar grandes excessos, pois este poderá formar clorocomplexos.

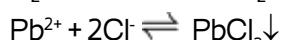
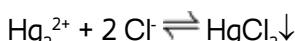


- Os cátions desse grupo apresentam configurações eletrônicas diferentes.

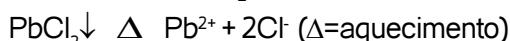
Ag⁺ e Pb²⁺ apresentam configurações estáveis. Não sofrem excitação de baixa energia na luz visível.

Hg⁺ é instável porque apresenta um elétron de valência 6s desemparelhado (4f¹⁴ 5d¹⁰ 6s¹). Um íon mais estável é obtido através do emparelhamento dos elétrons de dois destes íons ⁺Hg:Hg⁺ ou Hg₂²⁺. Ou seja, esse íon só existe na forma de dímero.

- Reações de precipitação dos cátions do 1º grupo:



- Todos os cloretos tornam-se mais solúveis com o aumento da temperatura, especialmente o PbCl₂↓.



Procedimento para a separação e a identificação dos cátions do 1º grupo:

1. Proceda à análise do 1º grupo, seguindo as instruções apresentadas no fluxograma para a Análise Sistemática de Cátions – 1º grupo – Esquema I, apresentado na Figura 8.1.

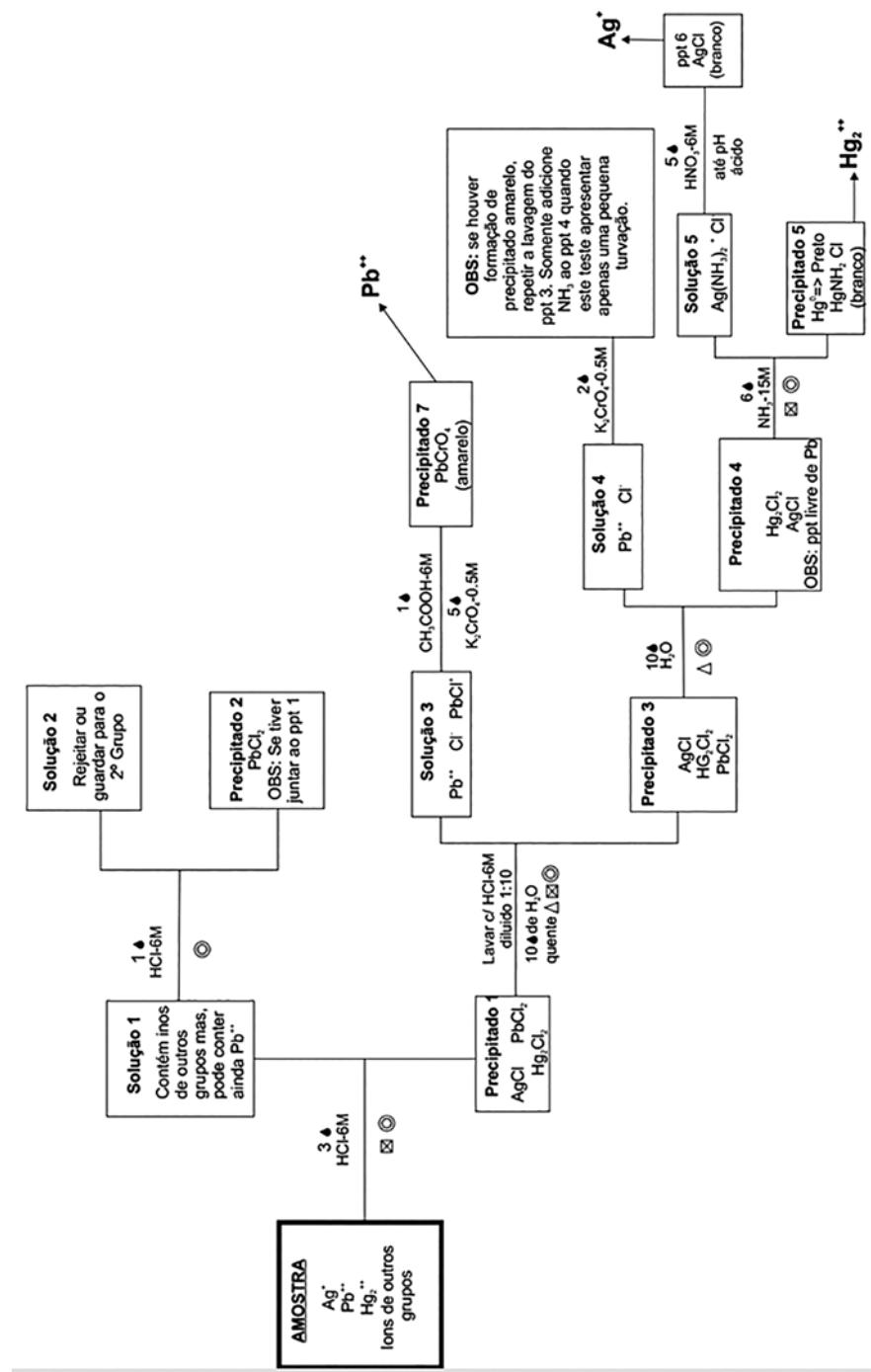
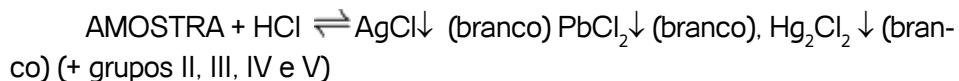


Figura 8.1: Fluxograma da Análise Sistemática de Cátions – 1º grupo

Na sequência, faremos um breve resumo do fluxograma apresentado na Figura 8.1: Pegar 1 mL da amostra a ser analisada, adicionar em um tubo de ensaio 3 gotas de HCl 6 mol L⁻¹ e misturar bem até a precipitação dos cátions desse grupo. Se não houver precipitação, os íons Ag⁺ e Hg₂²⁺ estão definitivamente ausentes. Se ocorrer precipitação, testar na solução sobrenadante se a precipitação foi completa, adicionando 2 gotas de HCl 6 mol L⁻¹. Agitar novamente, centrifugar e decantar. Guardar a solução sobrenadante para a análise dos grupos II, III e IV. (Se a amostra só contém o 1º grupo, descartar o sobrenadante). Formação de precipitado (ppt) branco. *Presença de cátions do 1º grupo.*



Os precipitados desse grupo devem ser lavados com HCl diluído, pois diminui a solubilidade do precipitado, por causa do efeito do íon comum.

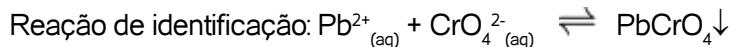
O precipitado (precipitado) obtido deve ser lavado com HCl diluído. Para preparar a solução de lavagem, pegue um tubo de ensaio, adicione uma gota de HCl 6 mol L⁻¹ e acrescente 10 gotas de água destilada.

Após a lavagem do precipitado, adicione 10 g de água, agite e leve para aquecer em banho-maria por 10 min. Após o aquecimento, centrifugue o precipitado. O aumento da temperatura solubiliza o PbCl₂↓, que deve estar na solução “3” (fluxograma 1º grupo), permitindo sua separação dos outros cátions do grupo.



2. Teste para a identificação do íon chumbo (II)

Na solução “3”, adicionar cromato de potássio (K₂CrO₄) para a precipitação do chumbo como PbCl₂↓. Em seguida adiciona-se, o ácido acético para impedir a precipitação de outros cromatos.



Nota: precipitado de cor amarela confirma a presença de Pb²⁺

3. Teste para a identificação dos íons prata (I) e mercúrio (I)

A identificação destes cátions se dá a partir do precipitado 3 (AgCl↓, Hg₂Cl₂↓). Lavar 2 vezes com água quente para retirar todo o chumbo. A presença de chumbo pode causar interferência na identificação de Ag⁺ e Hg₂²⁺. Assim, quando lavar, pegue a solução sobrenadante de lavagem e adicione K₂CrO₄, para confirmar se o precipitado está livre de chumbo.

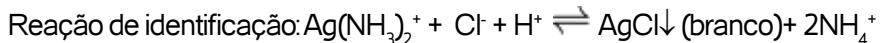
Adicionar NH_3 no precipitado 4 (livre de chumbo) para separar os dois cátions. AgCl é solúvel em solução aquosa de NH_3 por formação do complexo $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ [diamino prata (I)]. O Hg_2Cl_2 reage com NH_3 aquoso para formar Hg^0 e HgNH_2Cl , ambos insolúveis. Assim a dissolução do precipitado 4 e a formação de precipitado 5 de cor cinza a preto. (mistura de Hg^0 e HgNH_2Cl) confirma a presença de Hg^{2+} .

Reação de identificação:



Nota: A formação de precipitado branco confirma a presença de mercúrio.

Para a identificação da Ag^+ , pegue o sobrenadante do precipitado 5, ou seja a solução 5 ($\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+ + \text{Cl}^-$), adicione HNO_3 , gota a gota, até a solução ficar ligeiramente ácida. O HNO_3 converte a amônia em amônio, pois este não reage com a prata e permite que a prata precipite como cloreto de prata.



Nota: A formação de precipitado branco confirma a presença de Ag^+ .

8.2.2 Segundo grupo de cátions (grupo II)

Os cátions deste grupo formam sulfetos insolúveis em meio ácido. O reagente precipitante do grupo é o ácido sulfídrico obtido da hidrólise da tioacetamida. $\text{CH}_3(\text{CS})\text{NH}_2$ (tioacetamida) + H_2O + calor $\rightleftharpoons \text{CH}_3\text{CONH}_2 + \text{H}_2\text{S}_{(g)}$.

Algumas propriedades deste grupo:

- Todos precipitam na forma de sulfetos. São coloridos ou pretos.
- Possuem baixo K_{ps} , necessitando, assim, de pequenas quantidades de $[\text{S}^{2-}]$ para precipitar. Um excesso de $[\text{S}^{2-}]$ pode provocar a precipitação de íons do 3º grupo de cátions. Assim, a precipitação do 2º grupo é feita a $\text{pH} \approx 0,5$ para garantir a baixa concentração de $[\text{S}^{2-}]$.
- São encontrados na natureza na forma de minérios [Galena (PbS), Coco-pirita (CuFeS_2), Estibinita (Sb_2S_3)].

Constituintes do grupo: Os cátions deste grupo são: chumbo (II), mercúrio (I), cobre (II), bismuto (III), cádmio (II), arsênio (III), antimônio (III) e estanho (II). Os cátions do grupo II são subdivididos em dois grupos.

2º grupo – seção do cobre – São os sulfetos insolúveis em sulfeto de amônio: PbS , HgS , CuS , Bi_2S_3 e CdS .

2º grupo – seção do arsênio – São os sulfetos solúveis em sulfeto de amônio: As_2S_3 , As_2S_5 , Sb_2S_3 , Sb_2S_5 , SnS e SnS_2 .

Essa divisão é feita devido à extensão do grupo e também devido ao caráter ácido e básico dos sulfetos precipitados. O reagente empregado para a separação dos grupos é o KOH. O KOH dissolve os sulfetos ácidos (seção do arsênio) e não interage com os sulfetos básicos (seção do cobre).

Os cátions Pb^{2+} e Hg^{2+} pertencem ao 1º e 2º grupo de cátions. No 1º grupo, precipitam como cloreto, e no 2º, como sulfetos.

Não havendo precipitação, com a adição de HCl os cátions Ag^+ e Pb^{2+} estão presentes, mas o Hg^{2+} poderá estar presente.

Procedimento para a separação e a identificação dos cátions do 2º grupo:

1. Proceda à análise do 2º grupo, seguindo as instruções apresentadas no fluxograma Análise Sistemática de Cátions - 2º grupo (subdivisão) – Esquema I, apresentado na Figura 8.2.

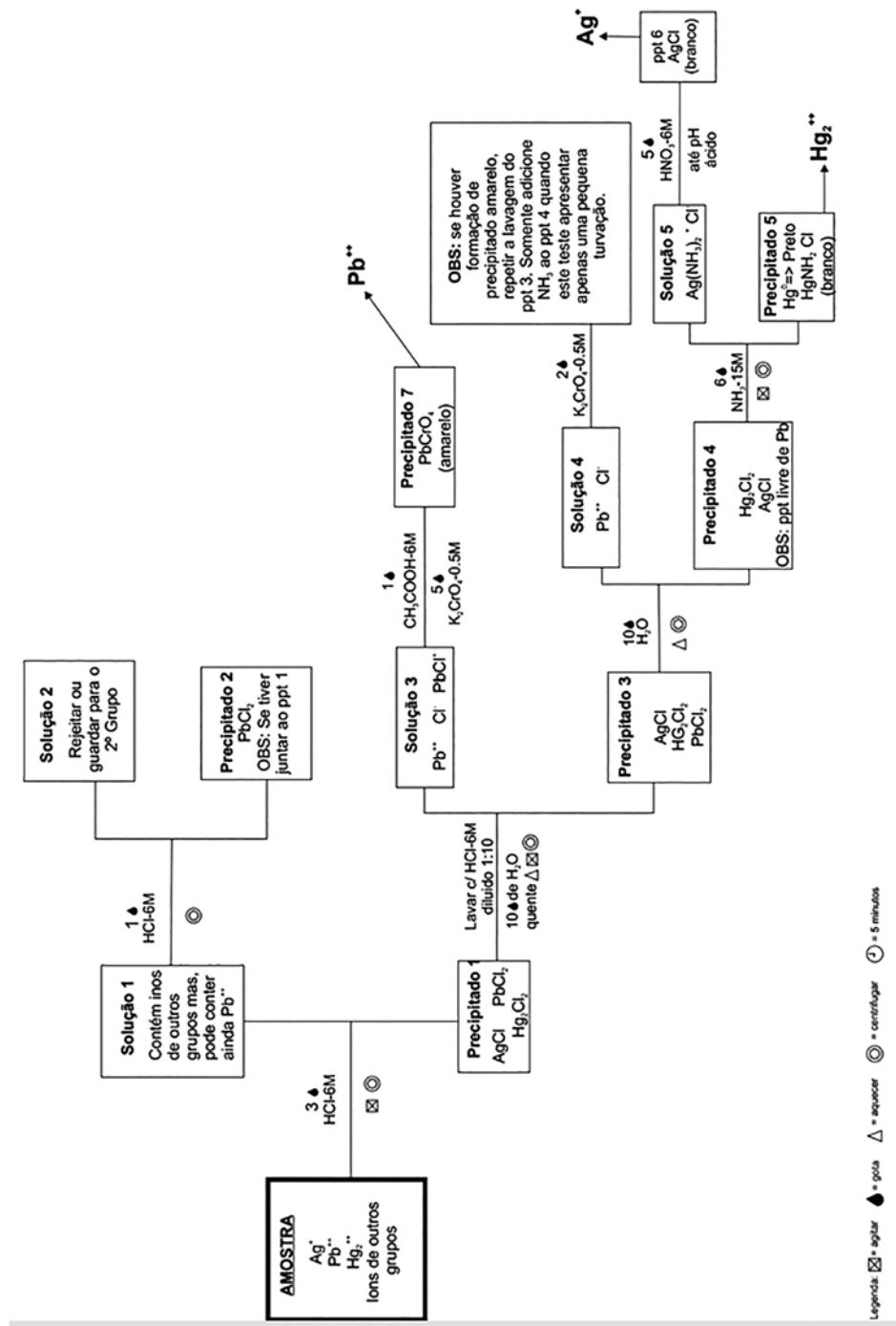


Figura 8.2 Fluxograma para Análise Sistemática de Cátions - 2º grupo (subdivisão) – Esquema I

2. Seção do cobre – Siga as instruções apresentadas no fluxograma para Análise Sistemática de Cátions - 2º grupo (secção cobre)-Esquema II, apresentado na Figura 8.3.

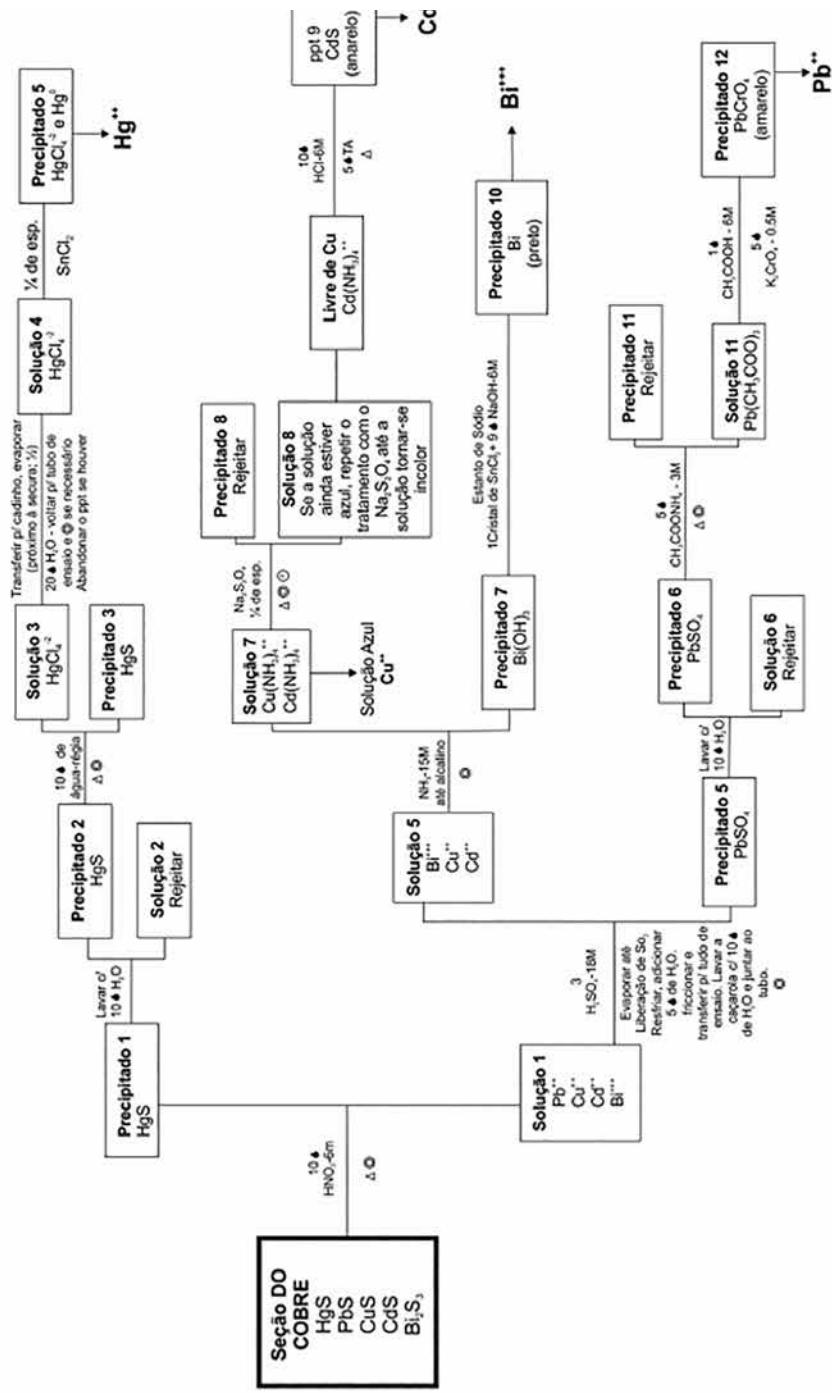


Figura 8.3: Fluxograma para Análise Sistemática de Cátions - 2º grupo (secção cobre)-Esquema II.

Pegue 1 mL da amostra a ser analisada, adicione em um tubo de ensaio 3 gotas de Tioacetamida (TA) e agite ($\text{pH} \approx 0,5$ para controlar a concentração de S^{2-}) para a precipitação dos cátions desse grupo. Agitar bem a solução até a formação de precipitado 1.

Os sulfetos do precipitado 1 devem ser lavados com NH_4Cl diluído para remover o excesso de H_2S .

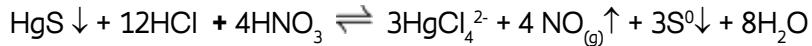
Os sulfetos do precipitado 5 devem ser lavados com NHNO_3 para evitar a formação de suspensão coloidal.

Siga as instruções do fluxograma até a obtenção do precipitado 7 (seção do cobre) e solução 6 (seção do arsênio).

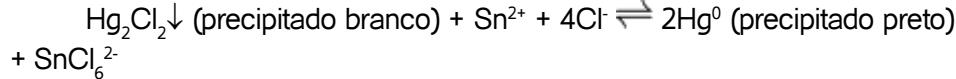
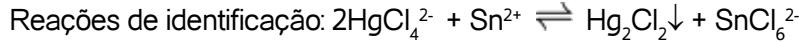
Pegue 1 mL da amostra que deverá conter os cátions Pb^{2+} , Hg_2^{2+} , Cu^{2+} , Bi^{3+} e Cd^{2+} . Centrifugue, reserve o precipitado e despreze a solução sobrenadante. Em seguida, adicione HNO_3 6 mol L^{-1} à solução, agite e leve para aquecer por 10 mim ou até a solução ficar azul. Somente o HgS é insolúvel em HNO_3 , assim, os demais cátions ficarão em solução. Centrifugue e separe o precipitado 1 da solução 1. Siga o esquema do fluxograma para a identificação do Hg^{2+} utilizando o precipitado 1.

2.1 Teste para a identificação de mercúrio (I):

Lave o precipitado 1, depois rejeite a solução sobrenadante e trabalhe com o precipitado 2. No precipitado 2, adicione água régia ($3\text{HCl}:1\text{HNO}_3$) para solubilizar o HgS . Rejeite o precipitado 3 e trabalhe com a solução sobrenadante 3, que contém HgCl_4^{2-} .



A solução sobrenadante 3, que contém HgCl_4^{2-} , evapora até próximo à secura para eliminar NO_3^- e HCl em excesso. Dilua completamente o HCl e adicione algumas gotas de água. Se a concentração de HCl estiver alta nessa etapa, a reação entre Hg_2Cl_2 e o Sn é lenta.

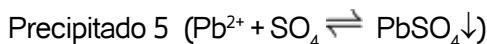


Nota: Se após a adição do SnCl_2 forma-se um precipitado cinza ($\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + \text{Hg}^0$) ou preto (Hg), a presença de Hg^{2+} é confirmada.

2.2 Teste para identificação do chumbo (II):

Pegar a solução sobrenadante 1, gerada do precipitado 1 (início do fluxograma da Figura 8.3), adicionar H_2SO_4 para separar o chumbo (precipita como

PbSO_4); em seguida, evaporar para eliminar o SO_3 e NO_3 (seta para cima significa evaporação)



Precipitado 6 → tratar com $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ para separar PbSO_4 de possível contaminação de Bi^{3+}



A Solução 11 ($\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_3$) tratar com CH_3COOH para evitar a precipitação de outros cromatos; em seguida adicione K_2CrO_4 .

Reação de identificação:



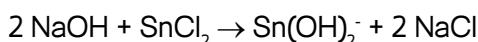
Nota: A formação de precipitado amarelo confirma a presença de Pb^{2+} .

2.3 Teste para a identificação de bismuto (III):

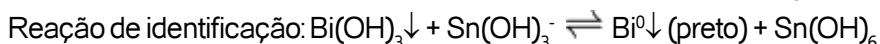
Para a identificação de bismuto, você vai utilizar a solução 5, que contém Bi^{3+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} . Adicione NH_3 para separar o Bi^{3+} na forma de hidróxido (forma um precipitado 7 – gelatinoso).



Preparar uma mistura de NaOH com SnCl_2 (estanito) para reduzir o Bi(OH)_3 a Bi^0 .



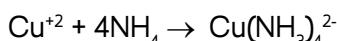
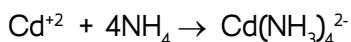
Na sequência, adicione gotas desta mistura até dissolver o precipitado e a formação do estanito, conforme reação: $\text{Sn(OH)}_2^- + \text{OH}^- \rightarrow \text{Sn(OH)}_3^-$.



Nota: A formação de precipitado preto confirma a presença de Bi^{3+} .

2.4 Teste para a identificação do cobre (II):

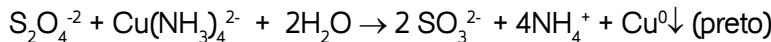
À solução 5 (Cu^{2+} e Cd^{2+}), adicione amônia – formação de complexos de amônia:



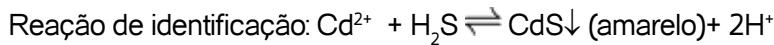
Nota: A formação de solução azul confirma a presença de Cu^{2+} .

2.5. Teste para a identificação de cádmio (II):

À solução 7 (Cu^{2+} e Cd^{2+}), adicione ditionito de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$) para destruir o complexo de cobre, pela redução deste a Cu^0 (centrifugue rapidamente para que o cobre não dissolva novamente). Se a solução ainda estiver azul, adicione mais $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$. Repetir o tratamento enquanto a solução estiver azul.



Na solução 8 ($\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+}$), adicione HCl e TA em pH = 4,0 e aquecer para a formação de H_2S .



Nota: A formação de precipitado amarelo confirma a presença de Cd²⁺.

3. Seção do arsênio – proceda as instruções apresentadas no fluxograma Análise Sistemática de Cátions – 2º Grupo (Secção Arsênio) – Esquema III, apresentado na Figura 8.4.

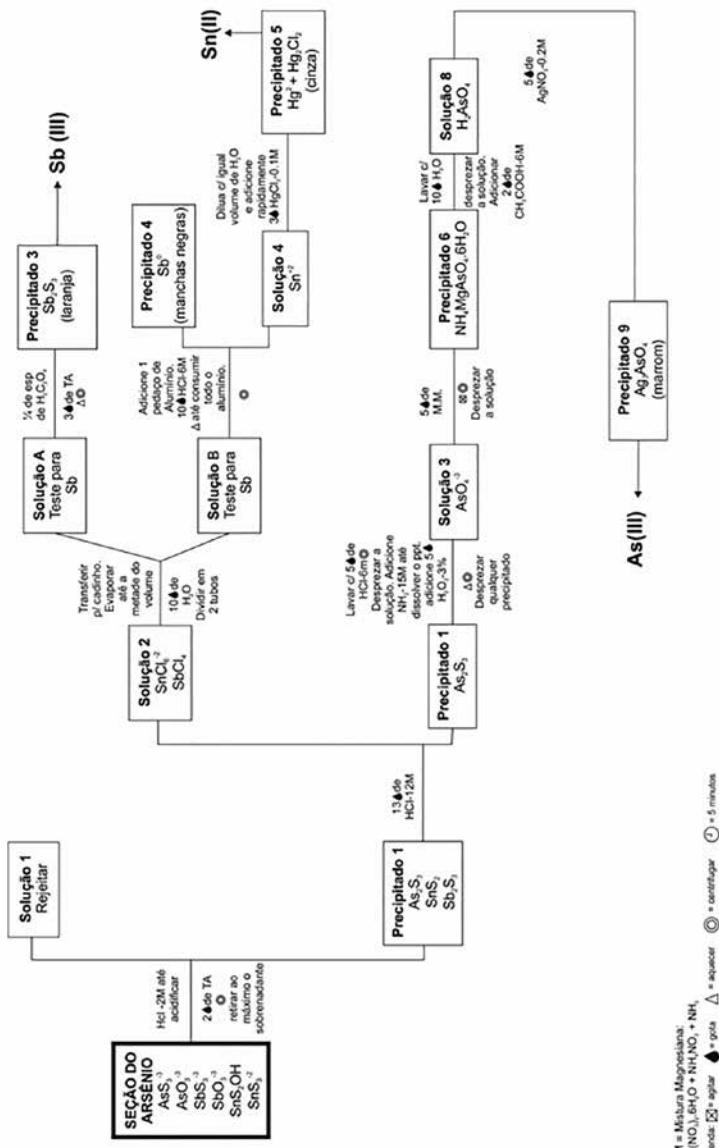
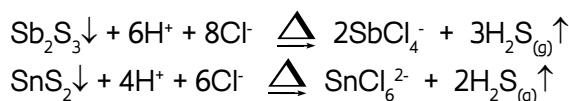


Figura 8.4: Fluxograma para Análise Sistemática de Cátions - 2º Grupo (Secção Arsénio) - Esquema III

Relembrando: A seção do arsênio (As) são os sulfetos ácidos, ou seja, são aqueles que foram dissolvidos pelo KOH na subdivisão do 2º Grupo de cátions formando tio e óxidos-anions de As, Sb, Sn.

Pegue 1 mL da amostra, acidifique com HCl para neutralizar o KOH usado na subdivisão até pH ácido. O pH ácido catalisa a hidrólise da TA e mantém baixa a concentração de íons sulfetos. Aquecer por 5 minutos até a solução passar de incolor para laranja. A hidrólise da TA vai produzir H₂S para a precipitação dos As, Sb, Sn.

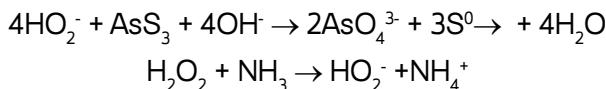
Após a precipitação dos íons As, Sb, Sn, retire toda a água mãe (solução sobrenadante) para evitar a dissolução do precipitado 1. A este precipitado, adicione HCl concentrado (12 mol L⁻¹) para separar o As, uma vez que os sulfetos de estanho e antimônio são solúveis em HCl concentrado.



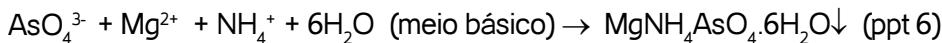
O AsS₂ é praticamente insolúvel em HCl concentrado, porém não aquecer demais para não solubilizá-lo (deixe no aquecimento por aproximadamente 7 min)

3.1. Teste para identificação do Arsênio (III):

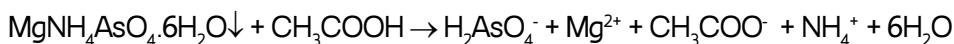
O precipitado 02 (As₂S₃) pela adição de NH₃, oxidando-se de sulfeto a enxofre (S²⁻ → S⁰) e As³⁺ → As⁵⁺ usando-se peróxido de hidrogênio em solução amoniacal:



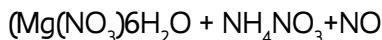
A solução 3 (AsO₄³⁻ – arsenato) é então precipitada na forma de arsenito de amônio e magnésio, usando-se uma mistura magnesiana (MM).



Lavar bem o precipitado 6 com água para remover íons indesejáveis; em seguida, adicionar CH₃COOH para solubilizar o precipitado e formar o íon dihidrogênio arsenato (H₂AsO₄⁻).



A mistura magnesiana – MM – é uma solução amoniacal de nitrato de magnésio:



À solução 8 (H_2AsO_4^-) adicione AgNO_3 para a precipitação do arseniato de prata.

Reação de identificação:



Nota: A formação de um precipitado marron avermelhado ou vermelho amarelado confirma a presença de As^{3+} .

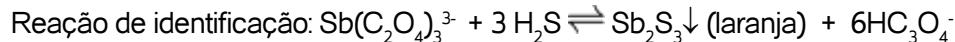
3.2. Teste para a identificação do antimônio (III):

Pegue a solução 2 (SnCl_6^{2-} ; SbCl_4^-), transfira para um cadiño e evapore até a metade do volume para eliminar Cl^- e H_2S . Na sequência, após a evaporação e a eliminação desse íons, adicione 10 gotas de água e divida a solução em dois tubos de ensaio.

Na solução “A”, adicione $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ para formar complexos com Sb, acidificar o meio e para inibir a precipitação de SnS_2 .



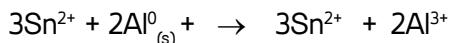
Adicionalmente, coloque TA para gerar H_2S pela hidrólise desta e posterior precipitação de Sn como sulfeto de estanho.



Nota: A formação de um precipitado amarelo confirma a presença de Sb^{3+} .

3.3. Teste para a identificação do estanho (II):

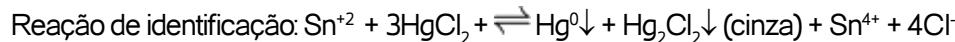
A solução “B” contém Sn na forma de clorocomplexos que devem ser reduzidos a Sn^{2+} antes da identificação. Para esse processo (redução), utiliza-se um pedaço de alumínio, e o estanho é reduzido de Sn^{4+} a Sn^{2+} , conforme reações:



Adicionar HCl para dissolver Sn, depois que o Al estiver sido consumido (o Sb não se dissolve): $\text{Sn}_{(s)} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{H}_{2(g)} + \text{Sn}^{2+}$.

À solução 4 (Sn^{2+}) adicionar HgCl_2 para a oxidação de Sn^{2+} a Sn^{4+} .

Essa etapa deve ser feita rapidamente porque o Sn^{2+} é instável ao ar formando óxido de estanho (II): $\text{Sn}^{2+} \dots + \text{O}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow \text{SnO}_2$



Nota: A formação de precipitado cinza confirma a presença de Sn^{2+} .

8.2.3 Terceiro grupo de cátions (grupo iii)

Os cátions deste grupo formam hidróxidos ou sulfetos insolúveis em meio amoniacal. O reagente precipitante H₂S gerado da hidrólise da TA em solução amoniacal (NH₄OH + NH₄Cl)

Constituintes do grupo: cobalto (II), níquel (II), ferro (III), cromo (III), alumínio (III), zinco (II) e manganês (II).

Amônia (NH₃) só existe em forma gasosa. Quando falamos de amônia em meio aquoso, estamos falando de hidróxido de amônio (NH_{3(g)} + H₂O ⇌ NH₄OH)

Algumas propriedades deste grupo:

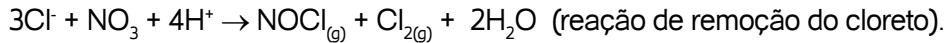
- Deste grupo somente os cátions Al³⁺ e Zn²⁺ são incolores. Os demais cátions são coloridos.
- Os cátions deste grupo apresentam tendência de formar complexos e hidrolisam-se, gerando soluções ácidas.
- Os K_{ps} dos sulfetos, formados com os cátions desse grupo, são maiores que os do 2º grupo, portanto necessitam de maior concentração de íons sulfetos para precipitarem. Assim, usa-se tampão alcalino (NH₄OH + NH₄Cl) para elevar o pH do meio e aumentar a concentração de sulfetos.

Procedimento para a separação e a identificação dos cátions do 3º grupo:

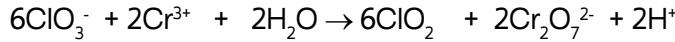
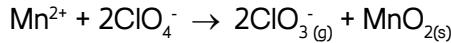
Proceda à análise do 3º grupo, segundo as instruções apresentadas no fluxograma para Análise Sistemática de Cátions – 3º grupo – Esquema I, mostrado na Figura 8.5.

Pegar 1 mL da amostra a ser analisada e adicionar, em um tubo de ensaio, NH₃ e NH₄Cl até pH alcalino. Acrescente TA para a precipitação dos cátions do grupo, como sulfetos formando o precipitado 1. Lavar esse precipitado com solução diluída de NH₄NO₃ para evitar a dissolução. Centrifugar e descartar a solução sobrenadante. Adicionar HNO₃ 16 mol L⁻¹ ao precipitado e aquecer até dissolver deste (HNO₃ reduz S²⁻ a S⁰).

A solução 3 – transfira para um cadinho e leve para a evaporação até a secura. Adicione novamente HNO₃ 16 mol L⁻¹ para remover todo o cloreto para que este não interfira na separação do MnO₂. Repita esse processo por mais 2 vezes.

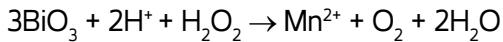


Adicione alguns cristais de KClO₃ à solução 3 para oxidar Mn²⁺ a MnO₂, em meio ácido, e Cr³⁺ a Cr₂O₇²⁻. O Mn²⁺ pode causar interferência na separação dos outros íons.



Teste para a identificação de manganês (II):

Precipitado 4 (MnO₄) adicione H₂O₂ para dissolver e reduzir o Mn⁴⁺ a Mn²⁺. Adicionar NaBiO₃ (bismutato de sódio) para oxidar o Mn²⁺ a MnO₄⁻.



Nota: A solução de coloração violeta indica a presença de MnO_4^- .

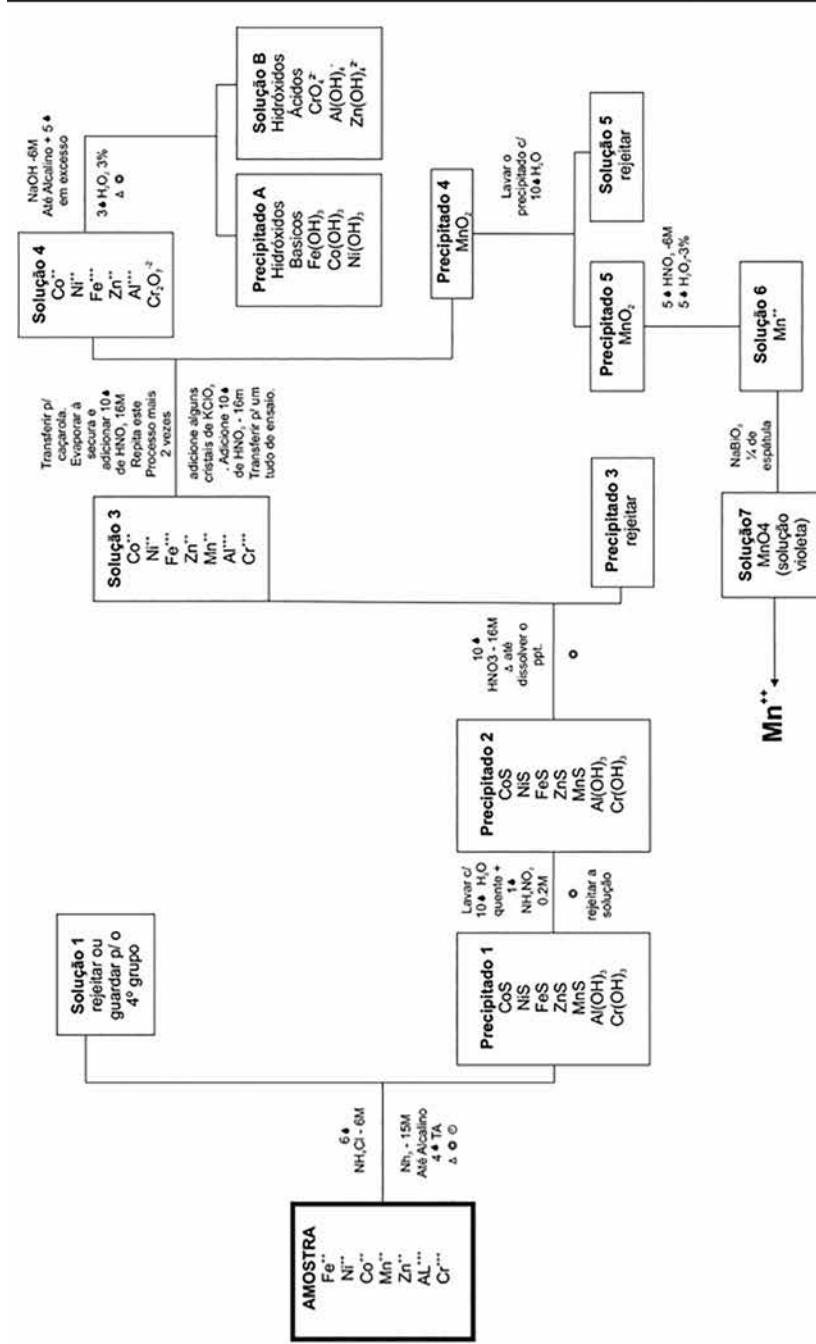


Figura 8.5: Fluxograma para Análise Sistemática de Cátions – 3º grupo – Esquema I.

2. Subdivisão do 3º grupo

Para a subdivisão deste grupo, utilize a Solução 4 – após a identificação do Mn, adicione NaOH para separar os hidróxidos básicos pela formação do precipitado (precipitado A) dos hidróxidos ácidos que permanecem em solução (solução B). Como o Co(OH)_2 é um tanto solúvel em excesso de base, então usa-se 3 gotas de H_2O_2 3% para oxidar Co^{2+} a Co^{3+} e garantir que ele precipite como Co(OH)_3 .

3. Identificação dos hidróxidos básicos [precipitado A - Fe(OH)_3 , Co(OH)_3 , Ni(OH)_3].

Para a identificação dos demais cátions deste grupo, siga as instruções mostradas no fluxograma para a análise sistemática de Cátions – 3º grupo – Esquema II apresentado na Figura 8.6. Adicionar HCl concentrado (12 mol L^{-1}) até dissolver o precipitado A [Fe(OH)_3 , Co(OH)_3 , Ni(OH)_3]. O HCl, além de dissolver o precipitado, também reduz o Co^{3+} a Co^{2+} .

3.1 Teste para a identificação de ferro (III) e cobalto (II):

3.1.1 Identificação de ferro (III)

Adicione alguns cristais de NH_4SCN à solução obtida após a dissolução do precipitado A.

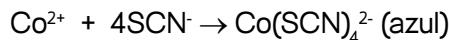
Reação: Solução (Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+}) + SCN \rightleftharpoons $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$ (vermelho sangue)

Nota: A solução vermelho sangue provocada pela formação do complexo $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$ confirma a presença de Ferro (Fe^{3+}).

3.1.2. Identificação de Cobalto (II)

Solução 10 – adicionar NaF até desaparecer o vermelho da solução; em seguida adicione NH_4SCN .

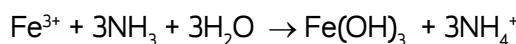
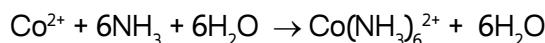
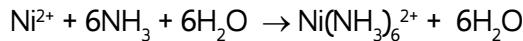
Reações envolvidas na identificação de cobalto:



Nota: A solução azul gerada pela formação do complexo $\text{Co}(\text{SCN})_4^{2-}$ indica a presença de cobalto (Co^{2+}).

3.2. Teste para a identificação de níquel (Ni^{2+}):

Adicionar amônia até pH alcalino para a formação de complexos amoniacais de níquel e cobalto e a separação do íon ferro na forma de precipitado.



À solução 8 $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$, $[Co(NH_3)_6]^{2+}$. adicione dimetilgioxima (DMG) para a precipitação de níquel.

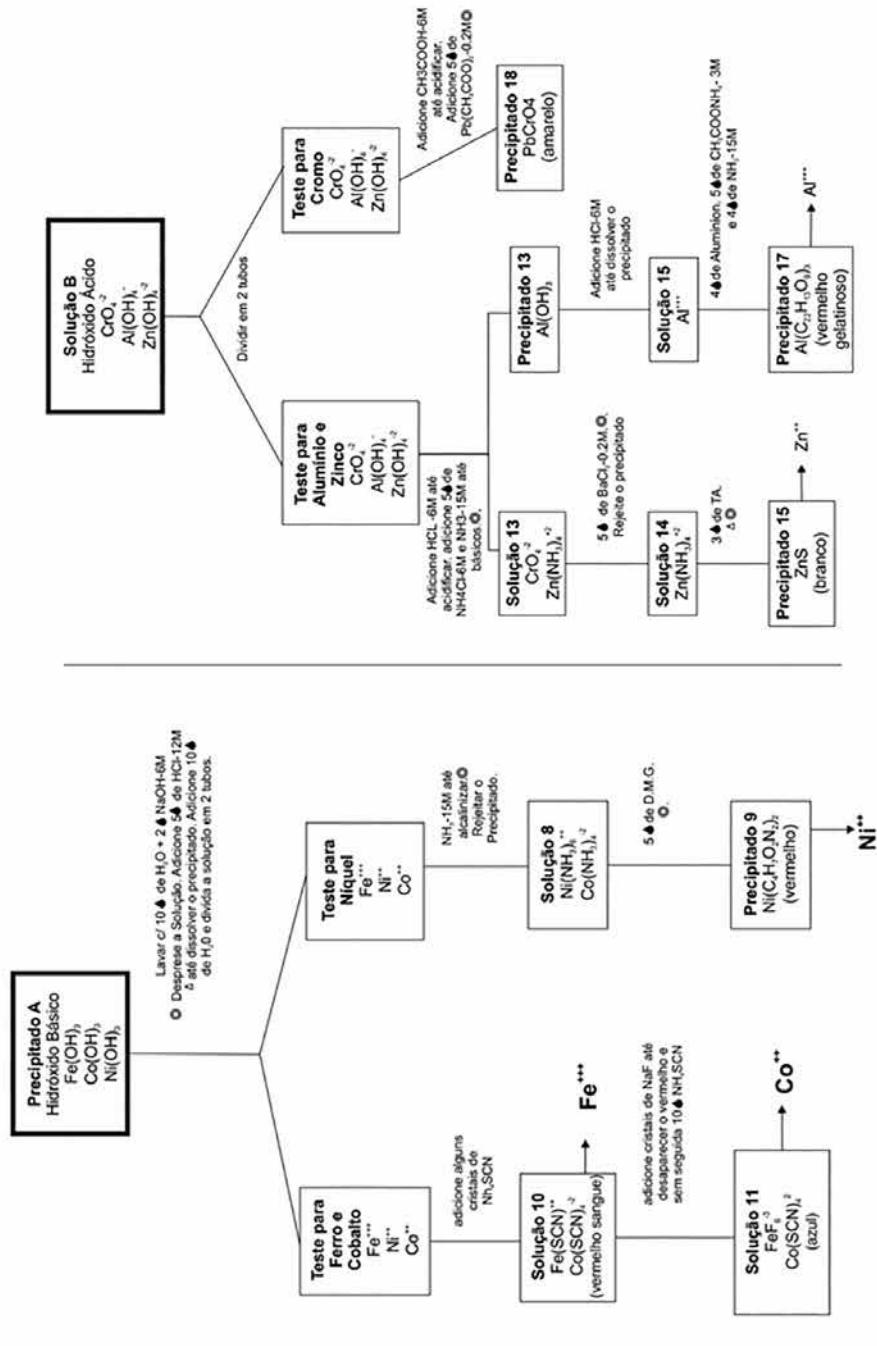


Figura 8.6: Fluxograma para Análise Sistemática de Cátions – 3º grupo – Esquema II, apresentado na Figura 8.6.



Nota: A presença de precipitado vermelho confirma a presença de Ni^{2+} .

4. Teste para a identificação dos cátions que formaram hidróxidos ácidos na subdivisão do 3º grupo [solução B = CrO_4^{2-} , $\text{Al}(\text{OH})_4^-$, $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$]. Divida a solução B em duas porções iguais. Uma parte será utilizada para a identificação de cromo, e a outra para a identificação de zinco e alumínio.

4.1. Teste de identificação do cromo (III):

Adicione ácido acético à solução B para acidificar o meio e prevenir a precipitação de outros cromatos que não seja o cromato de chumbo. Em seguida, adicione acetato de chumbo para a precipitação do CrO_4^{2-} .



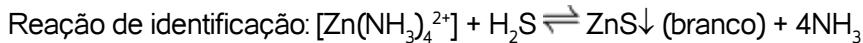
Nota: A formação de precipitado amarelo indica a presença de Cr^{3+} .

4.2. Teste de identificação de zinco (II):

Na segunda porção da solução B, adicione HCl 6 mol L⁻¹ até acidificar. O Al é separado do Zn e Cr por precipitação como hidróxido através da adição do tampão $\text{NH}_3 + \text{NH}_4\text{Cl}$. Os íons Zn^{2+} e CrO_4^{2-} permanecem em solução.

A concentração do tampão ($\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$) deve ser controlada para que precipite somente o cromo e o alumínio. Excesso do tampão poderá solubilizar os hidróxidos formados com esses cátions.

Adicione BaCl_2 à solução 13 para separar o cromo do zinco. O BaCl_2 precipita o cromo como cromato de bário. Descarte esse precipitado e utilize a solução 14 [$\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$] para a identificação do zinco. Na solução 14 [$\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$], adicione TA para precipitar o zinco como sulfeto de zinco.



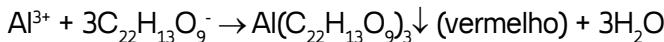
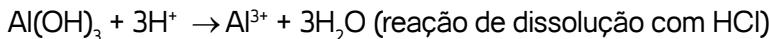
Nota: A formação de precipitado branco indica a presença de Zn^{2+} .

O pH do meio deve ficar em torno de 5,0 a 7,2. Se o meio ficar muito ácido, a reação não ocorre e, em meio mais alcalino, o próprio aluminon tem a cor vermelha

4.3. Teste de identificação de alumínio (III):

Adicione HCl ao precipitado 13 até dissolver para, em seguida, ser reprecipitado com aluminon (sal do ácido aurintricarboxílico – $\text{C}_{22}\text{H}_{13}\text{O}_9^-$).

Reações de identificação:



Nota: A formação de precipitado vermelho gelatinoso indica a presença de Al^{3+} .

8.2.4 Quarto grupo de cátions (grupo IV)

Os cátions deste grupo se caracterizam por formarem carbonatos insolúveis em meio alcalino e sulfetos solúveis em meio aquoso.

Constituintes do grupo: Este grupo é formado pelos metais alcalino-terrosos que não precipitam com os reagentes dos grupos anteriores. São eles: cálcio (II), estrôncio (II) e bário (II).

Algumas propriedades deste grupo:

- Os cátions deste grupo formam precipitados brancos.
- O reagente precipitante do grupo é o carbonato de amônio $[(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3]$, em meio tamponado com hidróxido de amônio (NH_4OH) e cloreto de amônio (NH_4Cl) para que seja controlada a concentração de íons carbonatos (CO_3^{2-}). O reagente precipitante do grupo, ou seja, o carbonato de amônio, é incolor e apresenta uma reação alcalina devido à hidrólise:



- Os íons deste grupo apresentam muita semelhança química entre si, tais como:

Solubilidade;

Ausências de reações redox (número de oxidação fixo);

Pouca formação de íons complexos, o que dificulta a separação entre eles.

- Os elementos magnésio, cálcio, estrôncio e bário pertencem ao grupo II A da tabela periódica, apresentando configurações eletrônicas similares, ou seja, propriedades periódicas semelhantes. O magnésio, porém, apresenta propriedades diferentes dos outros metais do grupo e, por essa razão, não é classificado junto com os outros elementos no procedimento de separação analítica.

Deve ser evitado o excesso de sais de amônio para que não ocorra a diminuição da concentração de íons carbonatos e prejudique a precipitação completa dos íons do grupo.

É importante sabermos que o carbonato de amônio comercial contém sempre hidrogenocarbonato de amônio NH_4HCO_3 (bicarbonato de amônio) e carbamato de amônio $\text{NH}_4\text{O}(\text{NH}_2)\text{CO}$. Esses compostos devem ser removidos antes de se iniciar as reações do grupo, pois os sais dos cátions em estudo são solúveis em água. Isso pode ser feito fervendo a solução reagente por algum tempo. O bicarboneto e o carbamato de amônio são convertidos em carbonato de amônio.

Procedimento para a separação e a identificação dos cátions do 4º grupo:

Proceda à análise do 4º grupo, seguindo as instruções apresentadas no fluxograma para Análise Sistemática de Cátions – 4º Grupo – Esquema I, apresentado na Figura 8.7. Na sequência, faremos um breve resumo do fluxograma.

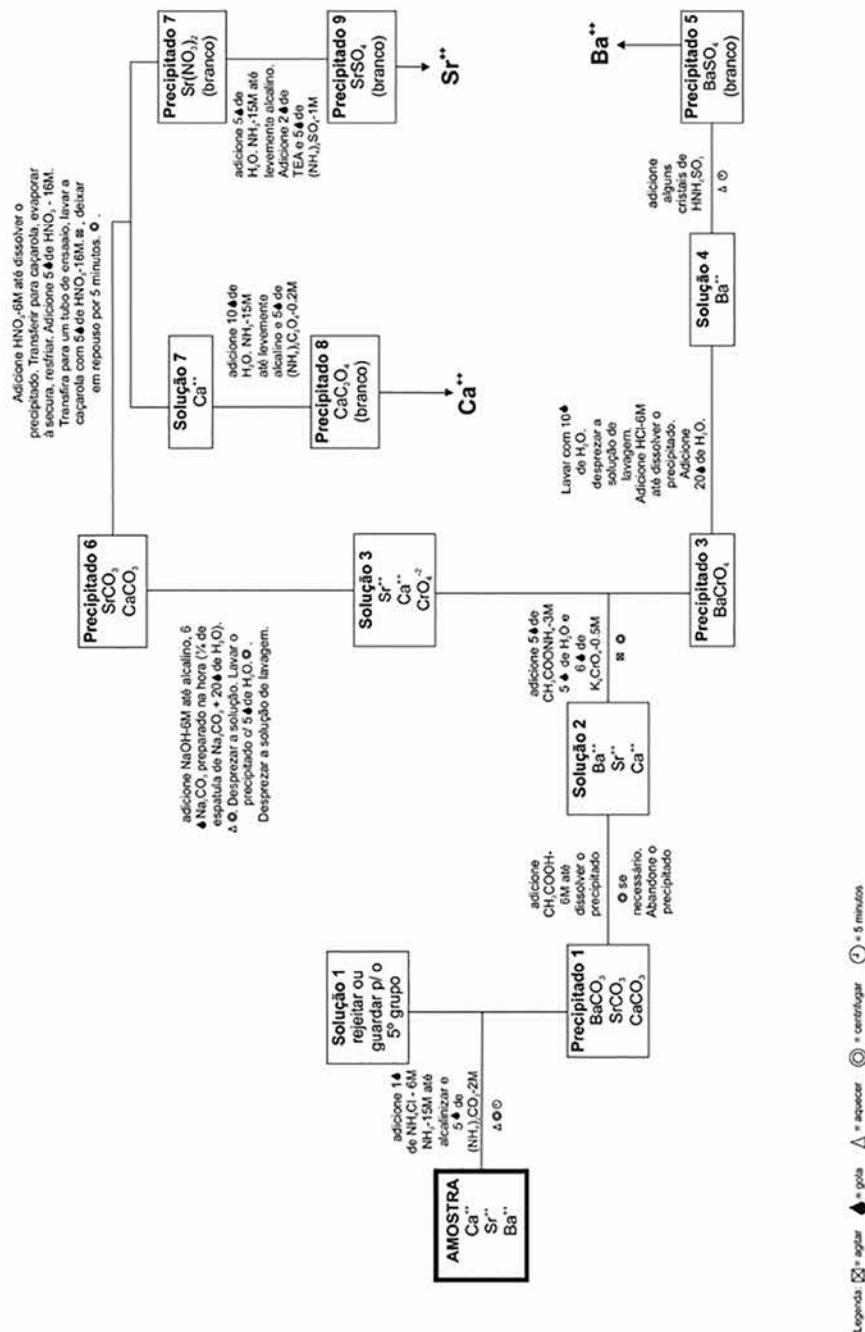
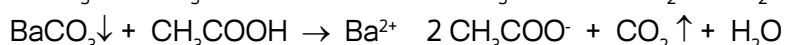
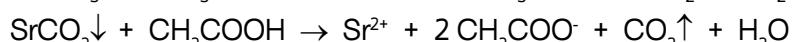
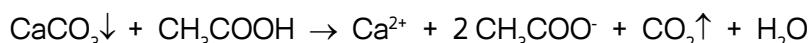


Figura 8.7: Fluxograma para Análise Sistemática de Cátions – 4º Grupo.

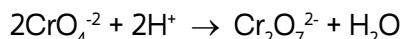
1. Coloque, em um tubo de ensaio, 1 mL da amostra a ser analisada. Adicione 1 gota de NH_4Cl 6 mol L⁻¹ e NH_4OH 15 mol L⁻¹ até alcalinizar (verifique o pH utilizando papel indicador). Para a precipitação dos cátions desse grupo, adicione 5 gotas de $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 2 mol L⁻¹. Agite bem a solução e aqueça por aproximadamente 2 minutos. Centrifugue e decante. Guarde o decantado para a análise do quinto grupo. Formação de precipitado branco. *Presença de cátions do 4º grupo.*

Ao precipitado formado na etapa anterior (precipitado 1), adicione (no mínimo 10 gotas) de CH_3COOH 6 mol L⁻¹ até dissolver o precipitado. Aqueça até a fervura. Nessa etapa, ocorre desprendimento de CO_2 e os cátions permanecem em solução.



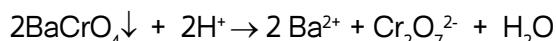
A esta solução, identificada como solução 2 (Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+}), adicione 5 gotas de $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 3 mol L⁻¹ para tamponar o meio e 6 gotas de K_2CrO_4 0,5 mol L⁻¹, para separar o bário pela precipitação como BaCrO_4 (precipitado 3). A solução sobrenadante (solução 3) deverá conter os íons Sr^{2+} , Ca^{2+} e CrO_4^{2-} .

Nessa etapa da identificação, o meio não pode ser muito ácido porque o cro-mato passa a dicromato e não ocorre a precipitação do íon bário na forma de BaCrO_4



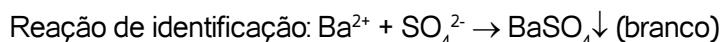
2. Teste de identificação de bário (II):

O precipitado 3 deverá ser lavado com 5 gotas de água destilada. Agite, centrifugue e despreze a solução de lavagem (faça esta operação duas vezes). Adicione HCl 6 mol L⁻¹ até dissolver o precipitado.



Após a dissolução do precipitado 3, você tem o bário em meio aquoso na solução 4. A esta solução, adicione alguns cristais de ácido sulfâmico (HNH_2SO_4). Este ácido se hidrolisa e fornece íons SO_4^{2-} , conforme reação:

Reação de hidrólise do ácido sulfâmico: $\text{HNH}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + \text{NH}_4^+$

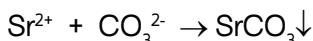
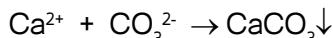


Nota: A formação de um precipitado branco confirma a presença de Ba^{2+} .

OBS.: Usa-se o ácido sulfâmico para evitar a precipitação do SrSO_4 , uma vez que os íons sulfatos compõem-se lentamente, permitindo que somente o sulfato precipite.

3. Teste de identificação dos íons cálcio (II) e estrôncio (II):

À solução 3, que contém os íons Sr^{2+} , Ca^{2+} e CrO_4^{2-} , adicione NaOH 6 mol L^{-1} até tornar a solução alcalina. Adicione 6 gotas de Na_2CO_3 preparado na hora (misture $\frac{1}{4}$ de espátula de Na_2CO_3 com 20 gotas de água destilada). Aqueça essa mistura e centrifugue, despreze a solução sobrenadante. Lave o precipitado com 5 gotas de água destilada. Centrifugue e despreze a solução de lavagem. O precipitado formado contém os compostos de carbonato de cálcio e carbonato de estrôncio, formados pela reação desses íons com o íon carbonato:



Ao precipitado 6, adicione HNO_3 6 mol L^{-1} até completar a dissolução dele. Transfira para uma caçarola, aqueça até a secura e deixe resfriar. Adicione 5 gotas de HNO_3 16 mol L^{-1} , agite e deixe em repouso por 5 minutos. Centrifugue. A solução sobrenadante (solução 7) contém o íon cálcio (II) e o precipitado o íon estrôncio (II) na forma de $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ (precipitado 7).

3.1. Identificação do íon cálcio (II)

À solução 7, adicione 10 gotas de água e NH_3 15 mol L^{-1} até levemente alcalino e 5 gotas de $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ 0,2 mol L^{-1} . O íon cálcio deverá precipitar na forma de oxalato de cálcio:

Reação de identificação: $\text{Ca}^{2+} + \text{C}_2\text{O}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{CaC}_2\text{O}_4 \downarrow$ (precipitado branco esfumaçado)

Nota: A formação de precipitado branco confirma a presença de Ca^{2+} .

3.2. Identificação do íon estrôncio (II)

Para dissolver o precipitado 7, adicione 5 gotas de água e NH_3 15 mol L^{-1} para neutralizar o HNO_3 adicionado anteriormente, até levemente alcalino e 2 gotas de trietanolamina (TEA). Este reagente tem como função sequestrar o Ca^{2+} presente em solução para não interferir na identificação de Sr^{2+} . Em seguida, adicione 5 gotas de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 1 mol L^{-1} para a precipitação do estrôncio.

Reação de identificação: $\text{Sr}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{SrSO}_4 \downarrow$ (precipitado branco)

Nota: A formação de precipitado branco indica a presença de Sr^{2+} .

A trietanolamina – TEA ($\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_3$) é utilizada para “sequestrar” íons cálcio, eventualmente presentes, impedindo sua precipitação na forma de CaSO_4 .

8.2.5 Quinto grupo de cátions (grupo V)

Não existe um reagente que precipite conjuntamente todos os cátions deste grupo. Os íons deste grupo quase não formam compostos insolúveis. Formam soluções aquosas incolores e a maioria de seus compostos é branca.

Constituintes do grupo: magnésio (II), sódio (I), potássio (I), amônio (I). O íon amônio foi incluído neste grupo por apresentar a mesma carga e quase o mesmo raio iônico que os íons sódio e potássio e por ser quimicamente similar a estes.

Algumas propriedades deste grupo:

- Não precipitam como cloreto, sulfeto, hidróxido ou carbonatos;
- Formam compostos incolores, a menos que o ânion seja colorido;
- Sódio e potássio são extremamente solúveis e formam poucos complexos;
- Magnésio é solúvel, porém forma mais complexos que os íons sódio e potássio;
- Os íons amônio são extremamente solúveis, formam complexos incolores e originam-se da protonação da amônia em solução: $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4\text{OH}_{(\text{aq})}$.
- Os sais de amônio se assemelham aos sais de potássio quanto a solubilidade, porém difere em outras propriedades que possibilitam a separação entre eles.

Procedimento para a separação e a identificação dos cátions do 5º grupo:

Proceda à análise do 5º grupo, seguindo as instruções apresentadas no fluxograma para a Análise Sistemática de Cátions – 5º Grupo – Esquema, apresentado na Figura 8.8.

A amostra deve ser dividida em três partes iguais, em diferentes tubos de ensaio, para que proceda a identificação dos íons do grupo.

1. Teste de identificação do íon amônio

O íon amônio pode ser identificado, convertendo-o em amônia com um excesso de base forte:



A amônia liberada é detectada através de um papel de indicador de pH que se torna azul devido à presença da amônia. Assim, papel de pH azul confirma a presença de NH_4^+ .

2. Teste de identificação do íon magnésio (II):

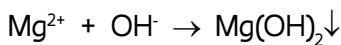
Adicione $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ para controlar a concentração de íons hidroxila (OH^-) para que esse não precipite na forma de $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Adicione Na_2HPO_4 para a precipitação do íon magnésio na forma de fosfato de amônio e magnésio. Em seguida, agite e fricione as paredes do tubo de ensaio com um bastão de vidro por 2 minutos para reduzir a supersaturação dos reagentes.



O precipitado formado na etapa anterior é solubilizado por ácido clorídrico:



Adicione reagente S.O. e NaOH 6 mol L⁻¹ até alcalinizar. Tem-se então um precipitado azul (precipitado 5), colorido pela adsorção do corante S.O. na superfície do precipitado.



O reagente S.O., cujo nome segundo a IUPAC é p-nitrobenzeno-azo-resorcionol, recebe essa denominação em homenagem aos cientistas que o desenvolveram, Suitzu e Okuma.

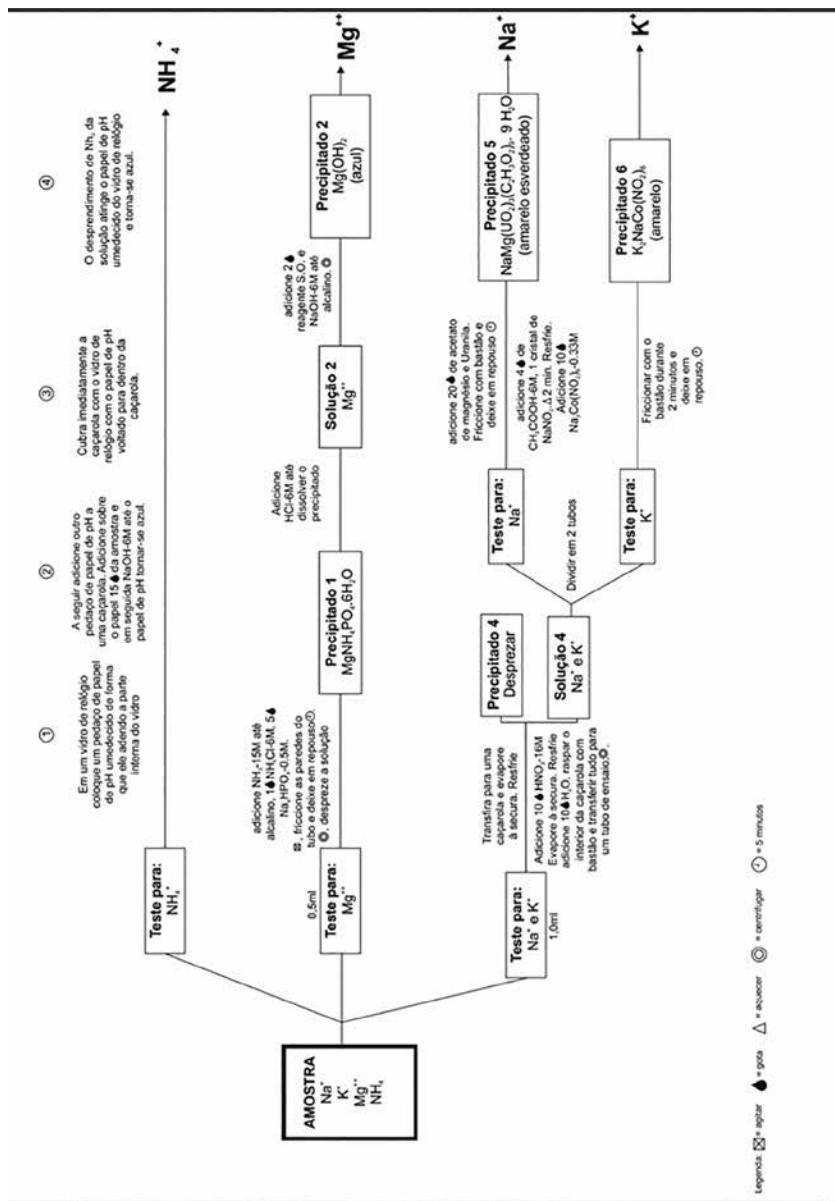


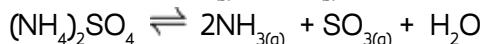
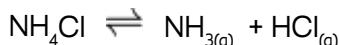
Figura 8.8: Fluxograma para Análise Sistemática de Cátions – 5º Grupo.

3. Identificação dos íons sódio (I) e potássio (I)

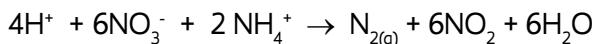
Adicione HNO_3 para eliminar os íons NH_4^+ que interferem no teste de identificação de potássio. Aqueça e deixe evaporar até a secura para a eliminação de amônia e de seus sais. Esta etapa é necessária porque $\text{Na}_3\text{Co}(\text{NO}_2)_6$, ao ser adicionado, forma um precipitado semelhante ao do potássio.

Reações de eliminação do NH_4^+ :

a) Decomposição térmica:

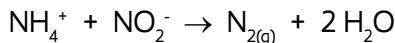


b) Oxidação - por meio da qual os sais de amônio são evaporados com HNO_3 . Esse método é mais eficiente porque a reação é irreversível:

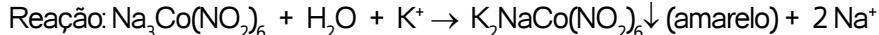


3.1. Teste de identificação para o íon potássio (I)

Adicione CH_3COOH e NaNO_2 para tornar o meio levemente ácido e garantir a eliminação do NH_4^+ .



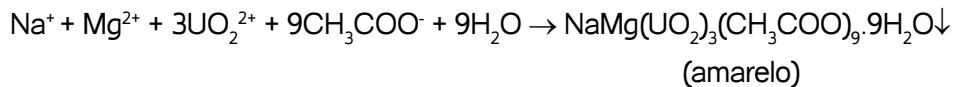
Adicione $\text{Na}_3\text{Co}(\text{NO}_2)_6$ para identificar o íon potássio:



Nota: A formação de precipitado amarelo confirma a presença de K^+ .

3.2. Teste de identificação para o íon sódio (I):

Adicione acetato de magnésio e uranila.



Nota: A formação de precipitado amarelo cristalino confirma a presença de Na^+ .

OBS.: Para a identificação de sódio, é necessário que este esteja em uma concentração maior que 0,5 mol L⁻¹. É preciso ter cuidado para não diluir demais a solução e o teste apresentar um resultado falso **negativo!**

Uranila ou uranilo é um cátion bivalente, UO_2^{2+} , que forma diversos sais ácidos. Neste íon, o urânio está em seu estado de oxidação +6. O íon uranilo é o mais comumente encontrado na química aquosa do urânio. Compostos sólidos de uranilo são frequentemente coloridos de vermelho, amarelo, laranja ou verde. Como todos os compostos de urânio, os compostos de uranilo são tóxicos. A toxicidade dos sais solúveis de uranilo é alta devido a sua alta incorporação pelos tecidos.

8.3 Análise dos ânions

Neste módulo serão apresentados 13 ânions: cloreto, brometo, iodeto, sulfeto, sulfito, sulfato, nitrito, nitrato, fosfato, carbonato, cromato, oxalato, tiocianato. Serão descritos procedimentos de testes preliminares e testes de identificação individual desses ânions bem como suas reações de identificação.

Ânions que serão analisados:

Cloreto (Cl^-), Brometo (Br^-), Iodeto (I^-), Sulfeto (S^{2-}), Sulfito (SO_3^{2-}), Sulfato (SO_4^{2-}), Nitrito (NO_2^-), Nitrato (NO_3^-), Fosfato (PO_4^{3-}), Carbonato (CO_3^{2-}), Cromato (CrO_4^{2-}), Oxalato ($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$), Tiocianato (SCN^-)

8.3.1 Testes preliminares

Serão realizados 7 testes preliminares, cujo objetivo é descartar alguns dos ânions por eliminação. Os resultados desses testes você deverá anotar em um caderno de laboratório, usando os seguintes códigos: **?** = provavelmente, **P** = presente, **A** = ausente.

Se nos resultados você obtiver um **P**, faça o teste de identificação individual apresentado no item 8.3.2 para a confirmação da presença do ânion em questão. Se o teste for positivo, fica confirmado o ânion da amostra em estudo. Adicionalmente, você poderá se deparar com diferentes situações de indícios de possíveis presenças. Ex.: Se obteve um resultado de **3 ?** e um **A** para ânions envolvidos em um dos testes preliminares, você deverá fazer o teste de identificação individual dos ânions envolvidos neste teste para descobrir o ânion presente na sua amostra.

Na sequência é apresentada uma relação de 7 testes preliminares para a identificação dos ânions.

Teste 1 – Teste para ânions fortemente básicos. A Tabela 8.1 apresenta os ânions que participam desse teste.

O procedimento experimental para este teste é muito simples. Se a amostra for uma solução ou foi completamente solubilizada em água e não tem íons de metais pesados, determine o pH de sua solução amostra com a ajuda de um bastão de vidro e um papel indicador de pH. Se o papel ficar azul, considere que a amostra tem $\text{pH} >$ que 10 e trata-se de ânions básicos.

Tabela 8.1

Ânions fortemente básicos	
Ânions	Resultados
Fósforo (PO_4^{3-})	
Sulfeto (S^{2-})	$\text{pH} >$ que 10 é significativo
Sulfito (SO_3^{2-})	
Carbonato (CO_3^{2-})	

Após a realização do teste, ou seja, após ver a coloração do papel indicador de pH, anote em seu caderno de laboratório os resultados obtidos neste teste. Se $\text{pH} >$ que 10 (papel indicador azul) coloque ? para PO_4^{3-} , S^{2-} , SO_3^{2-} , CO_3^{2-} . Se o pH da amostra for < 10 (papel indicador, amarelo ou vermelho), coloque A para esses íons.

Teste 2 – Teste para ácidos voláteis ou instáveis. A Tabela 8.2 mostra os ânions participantes deste teste.

Para a execução deste teste, pegue 0,5 mL da solução amostra e adicione 4 gotas de H_2SO_4 6 mol L⁻¹. Agite e cheire **levemente** o gás desprendido. Se não notar a ocorrência de nada, aqueça em banho-maria por 2 min. Observe.

Tabela 8.2

Ânions que formam substâncias voláteis ou instáveis	
Ânions	Reações envolvidas/ resultados
Carbonato (CO_3^{2-})	$\text{CO}_3^{2-} + 4\text{H}^+ \rightarrow \text{CO}_{2(\text{g})} + 2\text{H}_2\text{O}$ (incolor e inodoro)
Sulfito (SO_3^{2-})	$2\text{H}^+ + \text{SO}_3^{2-} \rightarrow \text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ (incolor, odor forte)
Sulfeto (S^{2-})	$\text{S}^{2-} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{S}$ (incolor, odor de ovo podre)
Nitrito (NO_2^-)	$\text{NO}_2^- + 4\text{H}^+ \rightarrow \text{HNO}_{2(\text{g})}$ $3\text{HNO}_{2(\text{g})} \rightarrow \text{HNO}_3 + 2\text{NO}_{(\text{g})} + \text{H}_2\text{O}$ $\text{NO} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{NO}_{2(\text{g})}$ (marrom, com odor forte)
Cromato (CrO_4^{2-})	$\text{CrO}_4^{2-} (\text{amarelo}) \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} (\text{laranja})$

Analizando os resultados obtidos no Teste 2, considere as possibilidades propostas nos itens abaixo e faça as anotações em seu caderno.

- Para as amostras com desprendimento de gás incolor e inodoro coloque ? para carbonato (esse teste é difícil de observar).
- Se foi observado um forte odor (podre), coloque ? para sulfeto e para sulfito.
- Se você viu o desprendimento de um gás marrom com odor semelhante ao do HCl, coloque ? para nitrito.
- Se notou que a solução passou de amarelo para laranja, então pode ser cromato, coloque ? para este íon.

Teste 3 – Teste para substâncias fortemente redutoras, tais como: iodoeto, sulfeto, sulfito, nitrito, brometo, oxalato, tiocianato. A Tabela 8.3 mostra os ânions envolvidos neste teste.

O teste baseia-se na formação do azul da Prússia por redução do ferrocianeto à ferrocianato na presença de ferro (III).





Nota: Se na amostra analisada não tiver ânions redutores, será observada, neste teste, uma coloração castanha resultante da reação com formação do complexo $\text{FeFe}(\text{CN})_6$.



Para a realização deste teste, proceda assim: acidifique uma alíquota (0,5 mL) da solução amostra com HCl 6 mol L⁻¹. Adicione uma gota de cloreto de ferro III (FeCl_3). Prepare na hora de usar um 1 mL de solução de ferricianeto de potássio ($\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$) e adicione uma gota desta solução a sua solução amostra. Agite, deixe em repouso por 5 minutos e identifique a cor da solução.

Observe os resultados obtidos no Teste 3 e registre no seu caderno, considerando as seguintes ocorrências:

- Formação de ppt ou solução de coloração azul, ou azul esverdeado, coloque ? para iodeto, sulfeto, sulfito, nitrito e A para SCN^- .
- Se for observada solução verde, coloque ? para os ânions Br^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, e A para SCN^- .
- Se for visualizada a formação de solução vermelho sangue, P para SCN^- .

Tabela 8.3

Ânions que formam substâncias redutoras	
Ânions	Resultados
Iodeto (I^-)	Azul esverdeado
Sulfeto (S^{2-})	Azul esverdeado
Sulfito (SO_3^{2-})	Azul esverdeado
Nitrito (NO_2^-)	Azul esverdeado
Brometo (Br^-)	Não é identificado, apesar de ser redutor
Oxalato ($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$)	Não é identificado, apesar de ser redutor
Tiocianato (SCN^-)	$\text{SCN}^- + \text{Fe}^{+3} \rightarrow \text{Fe}(\text{SCN})^2$

Nota: Se a solução apresentar cor de vermelho sangue puro, coloque A para todos os demais ângulos participantes do Teste 3. Porém, se a solução apresentar cor de vermelho sangue sujo, suspeite de todos eles e preencha a Tabela 8.8 colocando ?

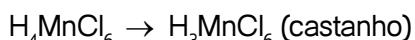
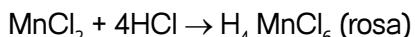
Teste 4 – Teste para substâncias oxidantes fortes, tais como: nitrato, cromato, nitrito. A Tabela 8.4 apresenta os ânions que participam neste teste.

Para a realização deste teste, adicione aproximadamente 0,5 mL de sua solução amostra a um tubo de ensaio seco. Acidifique com HCl concentrado. Na sequência, adicione 06 gotas da solução de MnCl_2 . Aqueça por 1 minuto e observe a cor da solução.

Tabela 8.4

Ânions que formam oxidantes fortes	
Ânions	Resultados
Nitrato (NO_3^{-2})	Cor castanha passando para amarela quando fria
Cromato (CrO_4^{2-})	Cor castanha passando para amarela quando fria
Nitrito (NO_2^{-})	Amarela ou castanha

Nota: mesmo que o resultado do teste 4 seja negativo (A), ou seja, não foram observadas as colorações sugeridas na Tabela 8.4, coloque ? para esses ânions porque a solução do MnCl_2 em meio de HCl é instável e esta pode se oxidar com o O_2 do ar e apresentar um resultado falso negativo.



Teste 5 – Teste para ânions que formam sais de prata insolúveis. Este teste é conclusivo para estes ânions, por isso faça em seguida o teste de identificação individual para o ânion suspeito. A Tabela 8.5 relata os ânions envolvidos neste teste.

Para a execução deste teste, pegue uma alíquota de aproximadamente 0,5 mL de solução amostra, adicione 1 gota de AgNO_3 0,2 mol L⁻¹. Se for observada a formação de precipitado, adicione mais um pouco até a precipitação se completar. Na sequência, adicione HNO_3 6,0 mol L⁻¹ gota a gota até a solução tornar-se ácida (teste com papel indicador de pH). Adicionalmente, coloque algumas gotas em excesso do ácido e observe. Se for observado a dissolução do precipitado, os ânions participantes deste teste estão ausentes.

Tabela 8.5

Ânions que formam sais de prata insolúveis	
Tiocianato (SCN^-)	Precipitado branco
Cloreto (Cl^-)	Precipitado branco
Brometo (Br^-)	Precipitado amarelo
Iodeto (I^-)	Precipitado amarelo
Sulfeto (S^{2-})	Precipitado preto

Nota: Cuidado para não confundir o precipitado amarelo obtido para AgI e para AgBr com o precipitado branco do AgCl . A ausência de Br^- e I^- deve ser provada para que o teste Cl^- seja conclusivo.

Analisando os resultados obtidos no Teste 5, considere as possibilidades propostas nos itens abaixo para fazer as anotações em seu caderno:

- Se adicionar até 3 gotas de AgNO_3 0,2 mol L⁻¹ e não precipitar, pare. Coloque A para todos os ânions deste teste.
- Se o HNO_3 6,0 mol L⁻¹ dissolver o precipitado, coloque A para os ânions deste teste (SCN^- ; Cl^- ; Br^- ; I^- ; S^{2-}).

- Se formar precipitado amarelo insolúvel em HNO_3 6,0 mol L⁻¹, coloque ? para os ânions, Br e I.
- Se formar precipitado preto insolúvel em HNO_3 6,0 mol L⁻¹, coloque ? para S²⁻.
- Se formar precipitado cinza insolúvel em HNO_3 6,0 mol L⁻¹, coloque ? para todos os ânions do teste.

Teste 6 – Teste para ânions que formam sais de cálcio insolúveis. Este teste também é um teste conclusivo na identificação destes ânions. A Tabela 8.3 mostra os ânions que tomam parte deste teste. Após a análise dos resultados obtidos, faça o teste de identificação individual para o provável ânion presente na sua amostra.

Para a realização deste teste, proceda assim: adicione aproximadamente 0,5 mL da solução amostra com HNO_3 16,0 mol L⁻¹ e adicione 4 gotas de solução nitrato de cálcio ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$) 0,2 mol L⁻¹. Agite e deixe em repouso por 5 minutos. Se houver precipitado, centrifugue e despreze-o. Adicione NH_3 15 mol L⁻¹ à solução até alcalinizar (utilize papel indicador de pH) e observe se há formação de um precipitado branco. Se formar precipitado branco, suspeite da presença de $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ e PO_4^{2-} .

Tabela 8.6

Ânions que formam sais de cálcio insolúveis	
Ânions	Resultados / reações
Oxalato ($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$)	Precipitou com base $\text{C}_2\text{O}_4^{2-} \rightarrow \text{Ca}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (branco)
Fosfato (PO_4^{2-})	Precipitou com base $\text{PO}_4^{2-} \rightarrow \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (branco)

Teste 07 - Teste para ânions que formam sais de Bário insolúveis. A Tabela 8.7 apresenta os ânions envolvidos neste teste.

O procedimento utilizado para a prática deste teste, inicia-se pegando de 0,5 mL da solução amostra e adicionando-se nitrato de bário ($\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$) 0,1 mol L⁻¹ até completa precipitação da amostra. Centrifugue e rejeite a solução. Adicione várias gotas de HCl 6 mol L⁻¹ ao precipitado.

Tabela 8.7

Ânions que formam sais de bário insolúveis	
Ânions	Resultados
SO_4^{2-}	Insolúvel ao HCl
SO_3^{2-}	Insolúvel ao HCl
CrO_4^{2-}	Solúvel ao HCl

Este teste também é um teste conclusivo na identificação destes ânions, assim, observe os resultados obtidos no procedimento experimental e, considerando as possibilidades descritas a seguir, anote suas observações:

Se houver formação de precipitado branco insolúvel em HCl, coloque ? para SO_3^{2-} , SO_4^{2-} .

- Se houver formação de precipitado amarelo solúvel em HCl, P para CrO_4^{2-} e A para SO_3^{2-} , SO_4^{2-} . Como este teste é conclusivo, faça o teste individual do CrO_4^{2-} para a confirmação do ânion de sua amostra.
- Se não formar precipitado, os ânions CrO_4^{2-} , SO_3^{2-} , SO_4^{2-} estão ausentes (A).
- Se o precipitado for solúvel em HCl, este teste não fornece nenhuma informação relevante.

8.3.2 Testes de identificação individual para ânions

Após a realização dos testes preliminares, a maioria dos ânions foi eliminada. Para os ânions que esses testes apresentaram resultados ?, = provavelmente, P = presente, faça o teste de identificação individual.

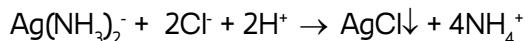
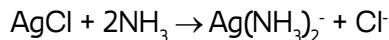
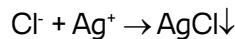
8.3.2.1 Identificação do íon cloreto (Cl^-)

O íon cloreto é identificado preliminarmente no Teste - 5, com a formação de um precipitado branco (cloreto de prata).

Se os íons interferentes estiverem ausentes, o cloreto pode ser identificado pela precipitação como cloreto de prata em meio ácido. O meio ácido previne a formação de sais de prata de ácidos fracos, tais como fosfato de prata e carbonato de prata, porque mantém a concentração desses ânions baixa.

Procedimento experimental: Acidifique 0,5 mL de sua solução amostra com HNO_3 6 mol L⁻¹ e adicione 5 gotas de AgNO_3 0,2 mol L⁻¹. A formação de um precipitado branco em forma de coágulos pode ser AgCl . Centrifugue e rejeite a solução sobrenadante. Adicione NH_3 6 mol L⁻¹ ao precipitado até ele se dissolver. Se isto ocorrer, adicione novamente HNO_3 6 mol L⁻¹ e observe. Se o precipitado voltar a se formar, confirma a presença de cloreto.

Reações de identificação:



Interferentes: São interferentes na identificação de cloreto os íons, brometo, iodeto, tiocianato e sulfito, pois estes ânions formam sais de prata insolúveis em HNO_3 .

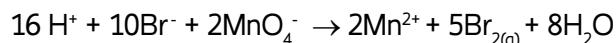
8.3.2.2 Identificação do íon brometo (Br^-)

A identificação preliminar do brometo foi obtida no Teste - 5 com a formação do precipitado branco ou amarelo pálido (brometo de prata).

A identificação do brometo é baseada na oxidação do bromo livre por um agente oxidante forte, tal como o permanganato de potássio em meio de ácido nítrico.

Procedimento experimental: Acidifique 0,5 ml de sua solução amostra com HNO_3 6 mol L⁻¹ e adicione 4 gotas em excesso. Acrescente 5 gotas de tetracloreto de carbono (CCl_4) e, em seguida, adicione gota a gota, permanganato de potássio (KMnO_4) 0,02 mol L⁻¹, agitando após cada adição, até ser obtida uma camada orgânica laranja ou a solução aquosa permanecer rosa durante pelo menos 1 minuto. A presença de brometo é indicada pela camada orgânica laranja.

Reação de identificação:



Interferentes: O iodeto pode interferir neste teste uma vez que ele é oxidado pelo permanganato, resultando no surgimento de uma camada orgânica violeta, o que mascara a camada laranja do brometo.

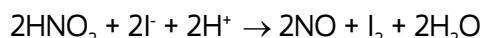
8.3.2.3 Identificação do íon iodeto (I^-)

A identificação preliminar do iodo é obtida no Teste – 3, com a formação do azul da Prússia e no Teste – 5 com a formação do precipitado (iodeto de prata) amarelo.

O íon iodeto é um agente redutor ativo, facilmente oxidado a iodo ou ao íon tri-iodeto pelo ácido nitroso, um reagente que não afeta o brometo ou o cloreto. O iodo molecular (I_2), por sua vez, é muito mais solúvel em tetracloreto de carbono (CCl_4) do que em água e confere uma cor violeta ao solvente orgânico.

Procedimento experimental: Acidifique 0,5 mL de sua solução amostra com H_2SO_4 6 mol L⁻¹. Acrescente alguns cristais de nitrito de sódio (NaNO_3) e 5 gotas de tetracloreto de carbono (CCl_4). Agite vigorosamente para extrair o iodo. A presença de iodo é indicada pela cor violeta na camada orgânica.

Reação de identificação:



Interferentes: os íons cromatos e sulfeto (CrO_4^{2-} e S^{2-}) podem interferir na identificação do brometo. Cromatos ou dicromatos em solução ácida oxidam o iodeto, por isso esses íons devem ser separados uns dos outros em solução básica ou neutra antes de proceder-se o teste para o iodeto.

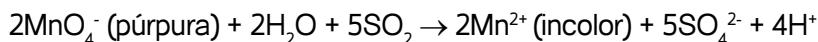
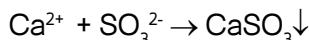
8.3.2.4 Identificação do íon sulfito (SO_3^{2-})

A identificação preliminar do sulfito é obtida nos Teste – 2: Evaporação de $\text{SO}_{2(\text{g})}$, com forte odor; Teste – 3: pela formação do azul da Prússia; e no Teste - 7: pela formação de precipitado branco (sulfato de bário).

O íon sulfito, em solução ácida, é um agente redutor e é oxidado a sulfato. Reduz o permanganato (cor púrpura) ao íon manganês (Mn^{2+} - incolor).

Procedimento experimental: Em 0,5 mL de sua solução amostra, adicione nitrato de cálcio ($Ca(NO_3)_2$) 0,2 mol L⁻¹. Agite a solução e continue adicionando até a completa precipitação. Centrifugue e lave o precipitado com 8 gotas de água. Rejeite a solução de lavagem. Ao precipitado, adicione 5 gotas de água e 1 gota de permanganato de potássio ($KMnO_4$) 0,02 mol L⁻¹. Na sequência, acidifique com HCl 6 mol L⁻¹. Se, ao adicionar o ácido, for observado o descoloramento do permanganato de potássio, o íon sulfito está presente. Para confirmar a presença de sulfito, adicione mais uma gota de permanganato de potássio e observe o descoloramento da solução para a confirmação. Assim, a formação de um precipitado branco e o descoloramento do permanganato de potássio confirmam a presença de sulfito.

Reações de identificação:



Interferentes: Os íons nitrito, nitrato e cromato podem destruir o sulfito levando-o a sulfato, o que interfere na identificação do sulfito.

8.3.2.5 Identificação de íon sulfato (SO_4^{2-})

A identificação preliminar do sulfato é obtida nos Teste – 1: se a solução for fortemente ácida; no Teste – 7: formação de precipitado branco (sulfato de bário)

Procedimento experimental: Acidifique 0,5 mL de sua solução amostra com HCl 6 mol L⁻¹ e adicione 5 gotas de $BaCl_2$ 0,2 mol L⁻¹. A formação de um precipitado branco indica a presença de sulfato.

Reação de identificação:



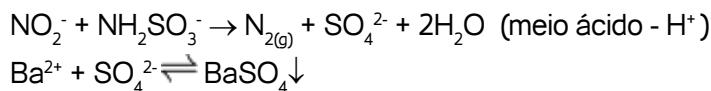
Interferentes: sulfito na presença de nitrito, nitrato e cromato. Os efeitos do nitrito e do nitrato podem ser eliminados pela precipitação do sulfato de bário em meio neutro ou básico e lavando-se o precipitado antes de adicionar o ácido.

8.3.2.6 Identificação do íon nitrito (NO_2^-)

A identificação preliminar do íon nitrito é obtida nos Teste – 2: evaporação de $NO_{2(g)}$ (gás marrom de odor forte); Teste – 3: formação do azul da Prússia; Teste – 4: pela formação de cor amarela ou marrom. Em soluções ácidas, o nitrito reage com o ácido sulfâmico formando o gás $N_{2(g)}$ e o íon sulfato.

Procedimento experimental: Adicione $\frac{1}{4}$ de espátula de ácido sulfâmico a aproximadamente 0,5 mL de sua solução amostra; mantenha o tubo de ensaio em pé e feche-o com o dedo indicador. Observe se há liberação vigorosa de bolhas. Após parar o desprendimento de bolhas, adicione algumas gotas de BaCl_2 0,2 mol L⁻¹. Observe. A presença de desprendimento de gás (bolhas) e a formação de um precipitado branco indicam a presença de nitrito.

Reações de identificação:



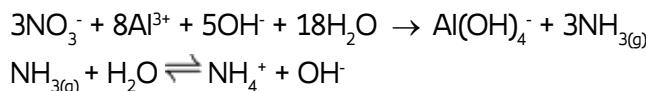
Interferentes: O íon carbonato pode atuar como interferente produzindo $\text{CO}_{2(\text{g})}$ levando à precipitação do sulfato, como sulfato de bário (BaSO_4).

8.3.2.7 Identificação do íon nitrato (NO_3^-)

A identificação preliminar do nitrato é obtida no Teste – 4: formação de cor castanha à marrom. Se este teste der positivo e os íons nitrito e cromato estiverem ausentes, certamente o nitrato está presente.

Procedimento experimental: Em um tubo de ensaio, adicione 10 gotas de sua solução amostra e 10 gotas de NaOH 6 mol L⁻¹. Transfira esta mistura com uma pipeta para um tubo de ensaio seco com cuidado para não molhar as paredes do tubo. Adicione um pedaço de alumínio a esta solução e um pedaço de algodão até $\frac{1}{2}$ da entrada do tubo para evitar eventuais salpicos. Aqueça ligeiramente em banho-maria para provocar uma reação vigorosa. Retire do banho-maria e rapidamente coloque, na boca do tubo, uma tira de papel de pH dobrada em "V", previamente umedecida com água. Deixe o tubo em repouso por alguns minutos. Se a ponta do papel ficar azul, a presença de nitrato estará confirmada. O nitrato em meio alcalino é reduzido à amônia por alumínio, conforme reação abaixo:

Reações de identificação:



Interferentes: O nitrito interfere na identificação do nitrato, por isso devem ser removidos com ácido sulfâmico.

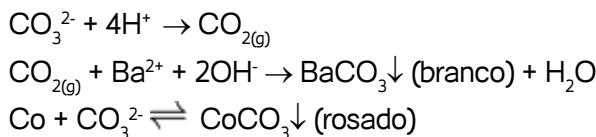
8.3.2.8 Identificação do íon carbonato (CO_3^{2-})

A identificação preliminar do carbonato é obtida nos Teste – 1: solução fortemente básica por causa da hidrolise do CO_3^{2-} ; Teste – 2: pela evaporação do $\text{CO}_{2(\text{g})}$, provocando formação de bolhas, incolor e inodoro.

Procedimento experimental: Em 0,5 mL de sua solução amostra adicionar 3 gotas de solução de H_2SO_4 6 mol L⁻¹. Encha um conta-gotas com

hidróxido de bário ($\text{Ba}(\text{OH})_2$) 0,2 mol L⁻¹ e, sem comprimir o bulbo do conta-gotas, introduza a ponta na sua solução amostra de um dos tubos de ensaio. A presença de carbonato é observada pela turbidez branca na ponta do conta-gotas. Em outro tubo de ensaio contendo 0,5 mL da solução amostra adicione 3 gotas de nitrato de cobalto [$\text{Co}(\text{NO}_3)_2$] saturado. Agite e espere aproximadamente 2 minutos. A formação de um precipitado lilás (rosado) indica a presença de carbonato.

Reações de identificação:



Interferentes: sulfitos dão a mesma reação com os carbonatos. Eles são removidos por oxidação com peróxido de hidrogênio antes de adicionar o ácido.

8.3.2.9 Identificação do ion cromato (CrO_4^{2-})

A identificação preliminar do cromato é obtida nos Teste – 2: CrO_4^{2-} (amarelo), passando para $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (laranja); Teste – 4: coloração castanha esmaecendo para amarela a temperatura ambiente; Teste – 7: precipitado amarelo (cromato de bário).

Procedimento experimental: Acidifique 0,5 mL de sua solução amostra com ácido acético (CH_3COOH) 6 mol L⁻¹ para evitar a precipitação de outros cromatos e adicione 5 gotas de $\text{Pb}(\text{CH}_2\text{COO})_2$ 0,2 mol L⁻¹ para a precipitação do cromato como cromato de chumbo. A formação de um precipitado amarelo indica a presença de cromato.

Reação de identificação:

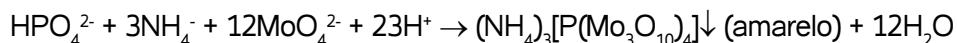


8.3.2.10 Identificação de íon fosfato (PO_4^{3-})

A identificação preliminar do fosfato é obtida nos Teste – 1: solução fortemente básica; Teste – 6: formação de precipitado branco (fosfato de cálcio) em meio básico.

Procedimento experimental: Acidifique 0,5 mL de sua solução amostra com HNO_3 16 mol L⁻¹ e aqueça por 5 minutos. Acrescente 10 gotas de molibdato de amônia e deixe em repouso por 5 minutos. A formação de um precipitado amarelo brilhante indica a presença de fósforo.

Reação de identificação:



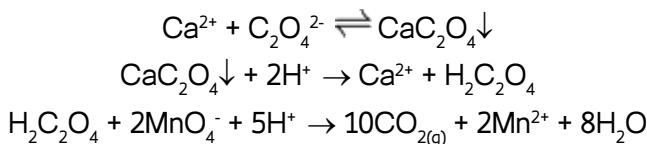
Interferentes: Os íons cloreto e sulfato podem retardar a precipitação.

8.3.2.11 Identificação de íon oxalato ($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$)

A identificação preliminar do oxalato é obtida no Teste – 6: formação de precipitado branco (oxalato de cálcio) em meio básico.

Procedimento experimental: Acidifique 0,5 mL de sua solução amostra com CH_3COOH 6 mol L⁻¹ e acrescente mais 10 gotas em excesso. Adicione 5 gotas de nitrato de cálcio ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$) 0,2 mol L⁻¹, agite e deixe a solução em repouso por 1 minuto para a formação de precipitado. Centrifugue, despreze a solução sobrenadante e lave o precipitado uma vez com água quente. Acrescente ao precipitado, 4 gotas de água e 1 gota de ácido sulfúrico (H_2SO_4) 18 mol L⁻¹. Aqueça brevemente em banho-maria para dissolver o precipitado. Adicione KMnO_4 0,02 mol L⁻¹. A presença de oxalato é indicada pelo descoloramento do permanganato.

Reações de identificação:



Interferentes: Os íons sulfeto, sulfito e nitrito descoloram o permanganato, atuando como interferentes na determinação do oxalato.

8.3.2.12 Identificação de íon tiocianato (SCN^-)

A identificação preliminar do tiocianato é obtida nos Teste – 3: formação de complexo de cor vermelha; Teste – 5: formação de precipitado branco (tiocianato de prata).

Em solução ligeiramente ácida, tiocianato reage com Fe^{3+} formando uma intensa coloração vermelha, devido à formação de um complexo não dissociado de tiocianato de ferro III.

Procedimento experimental: Como nos procedimentos anteriores, acidifique 0,5 mL de sua solução amostra com HCl 6 mol L⁻¹ e adicione 5 gotas de FeCl_3 . Em solução ligeiramente ácida, o íon tiocianato reage com Fe^{3+} formando uma solução de coloração vermelha intensa, devido à formação de um complexo não dissociado de tiocianato de ferro III, confirmando a presença deste ânion.

Reação de identificação:



Interferentes: São interferentes os íons iodeto oxidados pelo FeCl_3 para I_3^- que apresentam coloração vermelho escuro, o que pode ser confundido com o FeSCN^{2+} .

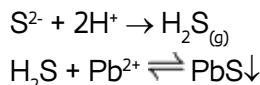
8.3.2.13 Identificação do íon sulfeto (S^{2-})

A identificação preliminar do sulfeto é obtida nos Teste – 1: solução fortemente alcalina; Teste – 5: formação de precipitado preto.

O íon sulfeto (S^{2-}) é o ânion do ácido sulfídrico, que é um ácido fraco. Os sulfetos de bases fortes têm em solução uma reação fortemente alcalina e formam sais insolúveis com a maioria dos cátions.

Procedimento experimental: para determinação deste íon, adicione aproximadamente 1 mL de sua solução amostra 3 gotas de H_2SO_4 6 mol L⁻¹ e agite. Cubra o tubo de ensaio com papel de filtro umedecido com $Pb(CH_3COO)_2$ 0,2 mol L⁻¹. A formação de um precipitado negro no papel de filtro indica a presença do sulfeto na amostra.

Reações de identificação:



Sugestões de leitura

"Uma proposta para o Ensino de Química Analítica Qualitativa", Química Nova, 17, 2006, 1381-1386.

Síntese do Capítulo



A análise qualitativa tem como objetivo identificar, reconhecer os constituintes de uma determinada substância. O procedimento para a identificação de uma espécie química consistem provocar nela uma variação em suas propriedades, de forma que ela possa ser facilmente observada. O agente que promove a variação chama-se reagente, pois reage quimicamente com o produto que se deseja reconhecer.

Dentro deste contexto, foram apresentados, neste capítulo, testes de identificação para os diferentes grupos de cátions e de ânions, envolvendo reações entre ácidos e bases, precipitação, complexação e redox. Ou seja, foram aplicados todos os diferentes equilíbrios químicos estudados na parte teórica do curso.

Tais conhecimentos possibilitam ao aluno o entendimento e a capacidade de identificar uma amostra desconhecida, por meio da utilização dos testes de análise sistemática apresentados.

Referências



KING, Edward J.; **Análise Qualitativa - Reações, Separações e Experiências**. Rio de Janeiro: Editora Interamericana, 1981, 269 p.

Manual de práticas de Química Analítica I, Departamento de Química Analítica e Físico Química da Universidade Federal do Ceará

VOGEL, Artur I.; **Química Analítica Qualitativa**. 1^a ed. São Paulo: Editora Mestre Jou, 1981, 665 p.

Sobre os autores

Cristiane Maria Sampaio Forte: é professora Assistente do Curso Licenciatura Plena em Química da Faculdade de Educação de Itapipoca da Universidade Estadual do Ceará - FACEDI/UECE. Possui graduação em Química Industrial pela Universidade Federal do Ceará e mestrado em Geociências (área de concentração Geoquímica Ambiental) pela Universidade Federal Fluminense. Atua na área de Química Analítica e Eletroanalítica. Atualmente está cursando Doutorado em Química Analítica na Universidade Federal do Ceará desenvolvendo metodologias eletroanalíticas para determinação de fármacos em medicamentos e em amostras de interesse ambiental.

Luisa Célia Melo Pacheco: é professora de Química Analítica da Universidade Estadual do Ceará no curso de Licenciatura em Química de Educação a Distância (UECE-EAD). Possui graduação em Química Industrial pela Universidade Federal do Ceará, onde também cursou Licenciatura em Química, mestrado em Química Inorgânica e doutorado em Química Analítica. Atua na área de Química Analítica e Eletroanalítica com ênfase em determinação eletroanalítica de pesticidas em amostras de alimentos e de águas naturais.

Zilvanir Fernandes de Queiroz: é professora Adjunta no Curso de Química – Licenciatura Plena da Faculdade de Filosofia Dom Aureliano Matos da Universidade Estadual do Ceará – FAFIDAM/UECE. Possui Graduação em Química Industrial pela Universidade Federal do Ceará, Mestrado e Doutorado em Ciências – Área de Concentração: Química Analítica pelo Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo – IQSC/USP. Atua na área de desenvolvimento de métodos de análise para determinação de metais em amostras de interesse ambiental.



Química

Fiel a sua missão de interiorizar o ensino superior no estado Ceará, a UECE, como uma instituição que participa do Sistema Universidade Aberta do Brasil, vem ampliando a oferta de cursos de graduação e pós-graduação na modalidade de educação a distância, e gerando experiências e possibilidades inovadoras com uso das novas plataformas tecnológicas decorrentes da popularização da internet, funcionamento do cinturão digital e massificação dos computadores pessoais.

Comprometida com a formação de professores em todos os níveis e a qualificação dos servidores públicos para bem servir ao Estado, os cursos da UAB/UECE atendem aos padrões de qualidade estabelecidos pelos normativos legais do Governo Federal e se articulam com as demandas de desenvolvimento das regiões do Ceará.



UNIVERSIDADE ESTADUAL DO CEARÁ

