

QUÍMICA ANALÍTICA QUALITATIVA

Prof.^a Ananda Guarda



2019

1ª Edição



Copyright © UNIASSELVI 2019

Elaboração:

Prof.^a Ananda Guarda

Revisão, Diagramação e Produção:

Centro Universitário Leonardo da Vinci – UNIASSELVI

Ficha catalográfica elaborada na fonte pela Biblioteca Dante Alighieri
UNIASSELVI – Indaial.

G914q

Guarda, Ananda

Química analítica qualitativa. / Ananda Guarda. – Indaial: UNIASSELVI,
2019.

218 p.; il.

ISBN 978-85-515-0325-6

1. Química analítica. - Brasil. II. Centro Universitário Leonardo Da Vinci.

CDD 544

APRESENTAÇÃO



Olá, acadêmico. Seja bem-vindo ao Livro Didático sobre essa maravilhosa parte da química analítica: a **qualitativa**!

A química analítica é a área da química que se dedica ao estudo da composição, identificação, quantificação de espécies químicas ou moléculas presentes em inúmeros tipos de amostras. Esta área é de fundamental importância para diversos segmentos industriais, como o controle de qualidade de alimentos, medicamentos, cosméticos, produtos industriais, entre muitos outros.

Esta área da química pode ser subdividida em dois segmentos de análise química: a química analítica qualitativa e a quantitativa. A quantitativa se dedica a identificar (verificar a presença ou ausência) e quantificar (determinar a quantidade) uma determinada espécie. Já a química analítica qualitativa (objetivo deste material) dedica-se somente a identificação das espécies, ou seja, a determinação da presença ou ausência das mesmas em uma determinada amostra, sem se preocupar em determinar a quantidade.

Para que o conteúdo seja abordado de maneira clara, este material foi dividido em três tópicos. No primeiro, veremos conceitos introdutórios que se baseiam no conhecimento sobre tipos de análise realizados, cálculos envolvidos e conceitos sobre equilíbrio químico.

Já no Tópico 2, abordaremos conceitos importantes sobre reações de ácidos e bases, complexação, oxirredução e solubilidade. Além dos conceitos, abordaremos também suas constantes de equilíbrio, juntamente com cálculos apropriados.

No terceiro e último tópico é que estudaremos os métodos de separação e identificação de espécies catiônicas e aniônicas, utilizando reações químicas específicas para cada espécie. Além disso, verificaremos como realizar a análise contendo uma mistura de sólidos e teste da chama.

Este material foi preparado com bastante carinho e dedicação e esperamos que você tenha uma excelente leitura e compreensão desta área maravilhosa da química.

Boa leitura e bons estudos!
Prof.^a Ananda Guarda



Você já me conhece das outras disciplinas? Não? É calouro? Enfim, tanto para você que está chegando agora à UNIASSELVI quanto para você que já é veterano, há novidades em nosso material.

Na Educação a Distância, o livro impresso, entregue a todos os acadêmicos desde 2005, é o material base da disciplina. A partir de 2017, nossos livros estão de visual novo, com um formato mais prático, que cabe na bolsa e facilita a leitura.

O conteúdo continua na íntegra, mas a estrutura interna foi aperfeiçoada com nova diagramação no texto, aproveitando ao máximo o espaço da página, o que também contribui para diminuir a extração de árvores para produção de folhas de papel, por exemplo.

Assim, a UNIASSELVI, preocupando-se com o impacto de nossas ações sobre o ambiente, apresenta também este livro no formato digital. Assim, você, acadêmico, tem a possibilidade de estudá-lo com versatilidade nas telas do celular, tablet ou computador.

Eu mesmo, UNI, ganhei um novo layout, você me verá frequentemente e surgirei para apresentar dicas de vídeos e outras fontes de conhecimento que complementam o assunto em questão.

Todos esses ajustes foram pensados a partir de relatos que recebemos nas pesquisas institucionais sobre os materiais impressos, para que você, nossa maior prioridade, possa continuar seus estudos com um material de qualidade.

Aproveite o momento para convidá-lo para um bate-papo sobre o Exame Nacional de Desempenho de Estudantes – ENADE.

Bons estudos!



Olá acadêmico! Para melhorar a qualidade dos materiais ofertados a você e dinamizar ainda mais os seus estudos, a Uniasselvi disponibiliza materiais que possuem o código *QR Code*, que é um código que permite que você acesse um conteúdo interativo relacionado ao tema que você está estudando. Para utilizar essa ferramenta, acesse as lojas de aplicativos e baixe um leitor de *QR Code*. Depois, é só aproveitar mais essa facilidade para aprimorar seus estudos!



BATE SOBRE O PAPO ENADE!



Olá, acadêmico!

Você já ouviu falar sobre o **ENADE**?

Se ainda não ouviu falar nada sobre o ENADE, agora você receberá algumas informações sobre o tema.

Ouviu falar? Ótimo, este informativo reforçará o que você já sabe e poderá lhe trazer novidades. ✓✓



Vamos lá!

Qual é o significado da expressão ENADE?

EXAME NACIONAL DE DESEMPENHO DOS ESTUDANTES

Em algum momento de sua vida acadêmica você precisará fazer a prova ENADE. ✓✓



Que prova é essa?

É **obrigatória**, organizada pelo INEP – Instituto Nacional de Estudos e Pesquisas Educacionais Anísio Teixeira.

Quem determina que esta prova é obrigatória... O **MEC – Ministério da Educação**.

O objetivo do MEC com esta prova é o de avaliar seu desempenho acadêmico assim como a qualidade do seu curso. ✓✓



Fique atento! Quem não participa da prova fica impedido de se formar e não pode retirar o diploma de conclusão do curso até regularizar sua situação junto ao MEC.

Não se preocupe porque a partir de hoje nós estaremos auxiliando você nesta caminhada.

Você receberá outros informativos como este, complementando as orientações e esclarecendo suas dúvidas. ✓✓



Você tem uma trilha de aprendizagem do ENADE, receberá e-mails, SMS, seu tutor e os profissionais do polo também estarão orientados.

Participará de webconferências entre outras tantas atividades para que esteja preparado para #mandar bem na prova ENADE.

Nós aqui no NEAD e também a equipe no polo estamos com você para vencermos este desafio.

Conte sempre com a gente, para juntos mandarmos bem no ENADE! ✓✓



SUMÁRIO

UNIDADE 1 – INTRODUÇÃO À QUÍMICA ANALÍTICA QUALITATIVA.....	1
TÓPICO 1 – CONCEITOS INTRODUTÓRIOS.....	3
1 INTRODUÇÃO.....	3
2 ANÁLISE QUÍMICA QUALITATIVA E QUANTITATIVA.....	4
3 CLASSIFICAÇÃO DOS MÉTODOS ANALÍTICOS.....	5
4 ESTEQUIOMETRIA E CÁLCULOS ESTEQUIOMÉTRICOS.....	15
RESUMO DO TÓPICO 1.....	20
AUTOATIVIDADE.....	22
TÓPICO 2 – SOLUÇÕES.....	23
1 INTRODUÇÃO.....	23
2 CONCEITOS E TIPOS DE SOLUÇÃO.....	24
3 SOLUÇÕES ELETROLÍTICAS.....	26
4 ELETRÓLITOS FORTES E FRACOS.....	29
RESUMO DO TÓPICO 2.....	34
AUTOATIVIDADE.....	36
TÓPICO 3 – EQUILÍBRIO QUÍMICO.....	37
1 INTRODUÇÃO.....	37
2 CONCEITOS INTRODUTÓRIOS.....	38
3 CONSTANTE DE EQUILÍBRIO QUÍMICO.....	41
4 PRINCÍPIO DE LE CHATELIER.....	50
LEITURA COMPLEMENTAR.....	61
RESUMO DO TÓPICO 3.....	63
AUTOATIVIDADE.....	65
UNIDADE 2 – REAÇÕES ÁCIDO-BASE, SOLUBILIDADE, OXIRREDUÇÃO E COMPLEXAÇÃO.....	67
TÓPICO 1 – EQUILÍBRIO QUÍMICO ÁCIDO-BASE.....	69
1 INTRODUÇÃO.....	69
2 TEORIAS ÁCIDO-BASE.....	70
2.1 TEORIA ÁCIDO-BASE DE ARRHENIUS.....	70
2.2 TEORIA ÁCIDO-BASE DE BRÖNSTED-LOWRY.....	71
2.3 TEORIA ÁCIDO-BASE DE LEWIS.....	74
3 REAÇÕES DE NEUTRALIZAÇÃO.....	76
4 EQUILÍBRIO QUÍMICO ÁCIDO-BASE.....	78
5 CÁLCULO, ESCALA DE pH E INDICADORES ÁCIDO-BASE.....	83
6 SOLUÇÃO TAMPÃO.....	88
RESUMO DO TÓPICO 1.....	92
AUTOATIVIDADE.....	94

TÓPICO 2 – EQUILÍBRIO QUÍMICO DE PRECIPITAÇÃO	95
1 INTRODUÇÃO	95
2 TIPOS DE SOLUÇÕES	95
3 EQUILÍBRIO DE PRECIPITAÇÃO (OU DE SOLUBILIDADE)	98
4 SOLUBILIDADE E PRODUTO DE SOLUBILIDADE	99
5 ANÁLISE GRAVIMÉTRICA	106
RESUMO DO TÓPICO 2	110
AUTOATIVIDADE	112
TÓPICO 3 – EQUILÍBRIO QUÍMICO DE OXIRREDUÇÃO E COMPLEXAÇÃO	113
1 INTRODUÇÃO	113
2 PARTE I: REAÇÕES DE OXIRREDUÇÃO	114
2.1 CONSTANTE DE EQUILÍBRIO QUÍMICO E O VALOR DE POTENCIAL PADRÃO (E°)	124
3 PARTE II: REAÇÕES DE COMPLEXAÇÃO	125
LEITURA COMPLEMENTAR	133
RESUMO DO TÓPICO 3	135
AUTOATIVIDADE	137
UNIDADE 3 – IDENTIFICAÇÃO E SEPARAÇÃO DE CÁTIONS E ÂNIONS E DE MISTURA DE SÓLIDOS	139
TÓPICO 1– IDENTIFICAÇÃO E SEPARAÇÃO DE CÁTIONS	141
1 INTRODUÇÃO	141
2 SEPARAÇÃO POR GRUPOS E SUAS REAÇÕES	142
2.1 REAÇÕES DO GRUPO I	143
2.2 REAÇÕES DO GRUPO II	147
2.3 REAÇÕES DO GRUPO III	157
2.4 REAÇÕES DO GRUPO IV e V	167
RESUMO DO TÓPICO 1	176
AUTOATIVIDADE	178
TÓPICO 2– IDENTIFICAÇÃO E SEPARAÇÃO DE ÂNIONS	179
1 INTRODUÇÃO	179
2 SEPARAÇÃO POR GRUPOS E SUAS REAÇÕES	180
2.1 TESTE PRÉVIO 1: ÁCIDO SULFÚRICO (H ₂ SO ₄) CONCENTRADO	181
2.2 TESTE PRÉVIO 2: PRESENÇA DE REDUTORES	186
2.3 TESTE PRÉVIO 3: PRESENÇA DE OXIDANTES	189
2.4 REAÇÕES DE IDENTIFICAÇÃO	191
RESUMO DO TÓPICO 2	196
AUTOATIVIDADE	198
TÓPICO 3 – MISTURAS DE SÓLIDOS E TESTE DA CHAMA	199
1 INTRODUÇÃO	199
2 MISTURA DE SÓLIDOS	200
2.1 OBSERVAÇÕES FÍSICAS DA MISTURA	200
2.2 TESTE DE SOLUBILIDADE E COLORAÇÃO	201
3 TESTE DA CHAMA	204
LEITURA COMPLEMENTAR	208
RESUMO DO TÓPICO 3	214
AUTOATIVIDADE	215
REFERÊNCIAS	217

INTRODUÇÃO À QUÍMICA ANALÍTICA QUALITATIVA

OBJETIVOS DE APRENDIZAGEM

A partir do estudo desta unidade, você deverá ser capaz de:

- conhecer conceitos sobre análise química;
- identificar os tipos de análise química;
- aprender alguns cálculos básicos envolvidos em equações químicas;
- identificar tipos de soluções;
- conhecer os conceitos básicos sobre equilíbrio químico.

PLANO DE ESTUDOS

Esta unidade está dividida em três tópicos. No decorrer da unidade você encontrará autoatividades com o objetivo de reforçar o conteúdo apresentado.

TÓPICO 1 – CONCEITOS INTRODUTÓRIOS

TÓPICO 2 – SOLUÇÕES

TÓPICO 3 – EQUILÍBRIO QUÍMICO



CONCEITOS INTRODUTÓRIOS

1 INTRODUÇÃO

O interesse do homem pela composição da matéria que o rodeia é registrado em muitos documentos antigos. Os alquimistas sempre buscavam, além da transformação de um material em outro, a purificação do material final ou até mesmo sua identificação. Uma aplicação histórica dos conhecimentos da área é o método desenvolvido provavelmente pelo matemático grego Arquimedes para o Rei Hieron II, de Siracusa. O método buscava a identificação de fraude na confecção de sua coroa devido à suspeita de que os ourives da época haviam misturado prata ao ouro da coroa. O desafio se fundamentava em realizar a análise sem danificar o material, uma vez que a coroa seria utilizada em uma importante cerimônia.

Arquimedes solucionou o problema ao comparar a quantidade de água deslocada pela coroa pela mesma massa da coroa em ouro puro. Na época, esta foi uma importante descoberta que possibilitou a identificação de uma fraude de fabricação. Diz a história que Arquimedes teve a ideia a partir da sua entrada em uma banheira cheia de água. Ao entrar na banheira e perceber o fenômeno exclamou: “Eureka!”, sendo esta expressão utilizada e associada a descobertas e inovações científicas (ATKINS; JONES, 2012).

Por muitos anos, o estudo na área foi visto como uma ferramenta e não como área de estudo propriamente dita. Isso foi modificado no final do século XVIII quando Torbern Bergman organizou os métodos existentes de análise química de acordo com a espécie química a ser analisada. A medida que a organização se popularizou, livros e artigos sobre o tema começaram a surgir, bem como vários estudos na área (HAGE; CARR, 2012).

As aplicações atuais da análise química são partes fundamentais de muitos aspectos de nossa vida, pois estão presentes em produtos farmacêuticos, desenvolvimento de novos produtos, alimentos, meio ambiente, agroquímicos, petroquímicos, química de polímeros, análises clínicas, cosméticos e produtos de cuidado pessoal, produtos de limpeza, tintas, material de construção, entre tantos outros (HARRIS, 2012).

A partir disso, abordaremos com maior profundidade os princípios básicos da química analítica qualitativa nos itens a seguir. Vamos lá?

2 ANÁLISE QUÍMICA QUALITATIVA E QUANTITATIVA

Antes de iniciarmos nossos estudos sobre os tipos de análise química, estudaremos de forma rápida alguns termos comumente utilizados nesta área. Esta introdução permitirá a melhor compreensão deste e dos seguintes tópicos.

Imagine que você, acadêmico, trabalha em um laboratório de análise química e é necessário realizar a análise de metais em determinado alimento. Não é recomendado nem prático recolher e analisar todo o material da empresa. Para tal, recolheremos uma fração que representa a composição total para o estudo. Uma analogia poderia ser feita para análise de sangue, quando um enfermeiro ou outro profissional da saúde recolhe somente uma parcela do sangue para realizar a análise. Esta porção recolhida é chamada de **amostra**.

A grande maioria das amostras é composta por mais de uma substância. A substância que nos interessa dentro desta mistura é chamada de **analito**. O analito pode ser um átomo, um íon, uma molécula, um polímero, uma célula, um vírus, entre outros. O restante das substâncias, ou seja, todas as substâncias que compõem a amostra, menos o analito, é chamado de **matriz**.



- **Amostra:** uma fração daquilo que se deseja analisar.
- **Analito:** espécie química que se deseja analisar. Está contido na amostra.
- **Matriz:** outras substâncias presentes na amostra que não são o analito.

Podemos ainda classificar o analito em relação a sua quantidade presente na amostra. Chamamos o analito de **componente majoritário** (componente principal) quando ele está presente em mais de 1% da amostra. Componentes com percentual de 0,01 a 1% são chamados de **componentes minoritários**. Substâncias presentes em percentual inferior a 0,01% são chamados de **componentes residuais**. Dependendo da toxicidade da substância, sua presença mesmo em composição próxima a residual pode ser um problema grave (BACCAN *et al.*, 2001; HARRIS, 2012).

Agora que aprendemos alguns termos importantes estamos prontos para aprender mais sobre os tipos de análise química. Podemos dividir a análise química em duas importantes partes: **qualitativa e quantitativa**.

A **análise química qualitativa** tem como objetivo único a identificação da presença de um determinado analito em uma amostra, sem se preocupar com a

quantidade do analito. Por exemplo, a identificação de mercúrio em amostras de peixe, ou ainda a identificação de defensivos agrícolas em amostras de tomate. Apesar de haver uma quantidade mínima do analito para que a análise permita a identificação, só estamos interessados se ele estiver presente acima deste limite mínimo. Ensaios deste tipo permitem rápida identificação e segregação de amostras, muito utilizados em ensaios chamados de triagem.

Agora, quando quisermos saber exatamente quanto do analito está presente, deveremos realizar uma **análise química quantitativa**. Esta análise tem como objetivo quantificar a porção do analito na amostra, ou seja, identificar um valor numérico que nos proporciona noções reais de sua quantidade (OHLWEILER, 1982; VOGEL, 2002; VOGEL, 1981).



Análise qualitativa: Análise que busca conhecer somente a identidade de uma determinada espécie - IDENTIFICAÇÃO.

Análise quantitativa: Análise que busca conhecer a identidade e a quantidade de uma determinada espécie - QUANTIDADE.

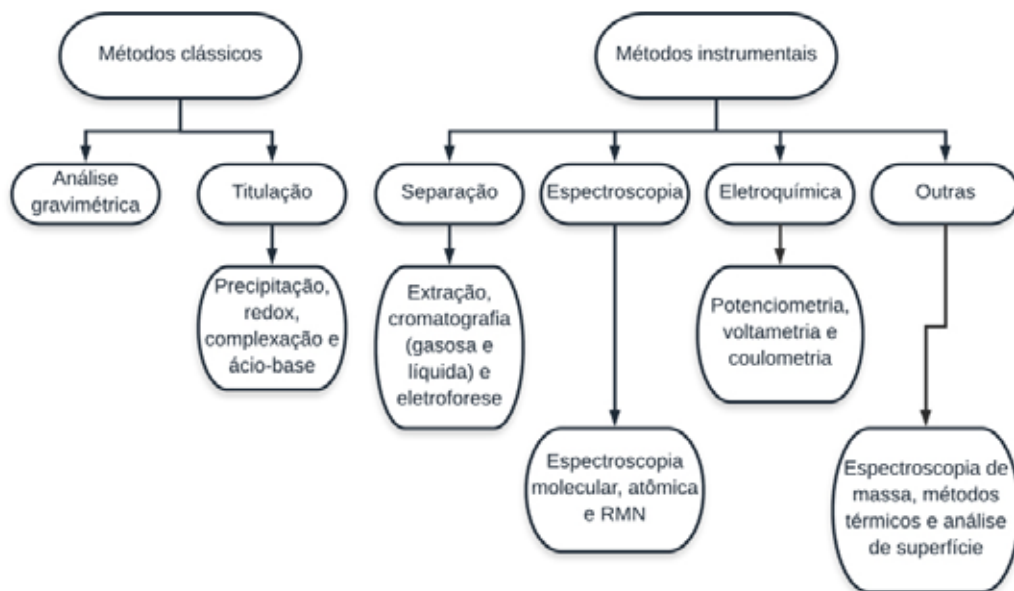
3 CLASSIFICAÇÃO DOS MÉTODOS ANALÍTICOS

Vimos anteriormente que as análises podem ser classificadas como análises qualitativas (identificação) e quantitativas (quantidade). Mas como funcionam estes tipos de análise? Como são desenvolvidos os métodos para elas?

Há um grande número de analitos e amostras disponíveis para se realizar análises químicas, seja ela qualitativa ou quantitativa. Dessa maneira, existem muitos métodos desenvolvidos para garantir a adequada análise química.

Iniciaremos a classificação pelos métodos quantitativos. Eles podem ser classificados como mostra a figura a seguir.

FIGURA 1 – MÉTODOS DA ANÁLISE QUÍMICA QUANTITATIVA



FONTE: A autora

Os métodos analíticos quantitativos são primeiramente divididos em métodos clássicos e métodos instrumentais.

Os **métodos clássicos** foram as primeiras técnicas de análise quantitativa, nos quais valores de volume ou massa do analito eram utilizados juntamente com informações das equações químicas balanceadas e valores de massa atômica e molecular. Podemos classificar os métodos clássicos de análise como sendo os métodos que envolvem algum tipo de reação química, nos quais monitoramos a massa ou volume dos compostos utilizados na análise.

Dentro dos métodos clássicos, temos a análise gravimétrica e a titulação:

Análise gravimétrica: está baseada na medição da massa de um determinado composto que contém o analito. Isso quer dizer que realizaremos experimentos para o surgimento de uma molécula que contenha entre seus átomos o analito para efetuarmos cálculos indiretos da massa deste analito. Por exemplo, para análise de cálcio, realizaremos experimentos para o surgimento da molécula de CaO, que a partir de sua massa molecular (massa do cálcio + massa do oxigênio), podemos indiretamente saber quanto de cálcio está presente na massa de CaO pesada.

Análise titulométrica: está baseada no monitoramento do volume de uma substância de concentração conhecida (contida em uma bureta) que reagirá estequiometricamente (em proporções conhecidas) com o analito. As reações envolvidas neste tipo de método são normalmente as de precipitação, redox, complexação e ácido-base.

Os procedimentos para a realização destes dois métodos clássicos (gravimetria e titulação) envolvem materiais e reagentes de baixo custo e procedimentos manuais (em alguns casos automatizado). Uma desvantagem em relação à escolha deste método é a sensibilidade, ou seja, o analito deve estar em concentração relativamente elevada na amostra para que seja possível sua quantificação.

Já os métodos instrumentais, utilizam propriedades físicas dos analitos (como capacidade de gerar calor, corrente elétrica, medida de densidade, tamanho, entre outras) para gerar um sinal elétrico enviado a um computador. Este computador registra o sinal elétrico de acordo com sua intensidade, relacionando essa intensidade com a quantidade de analito presente em determinada solução. Por exemplo, quando colocamos uma solução que contenha uma quantidade pequena de analito, sua propriedade física gerará um sinal elétrico menor do que quando analisamos uma solução com uma concentração maior de analito.

Existem vários métodos instrumentais nos quais a diferença entre eles se dá na propriedade física que está sendo analisada. Veja a seguir os métodos instrumentais e suas características:

Métodos de separação (cromatografia e eletroforese): a cromatografia e a eletroforese são métodos de separação, ou seja, são métodos analíticos que permitem a separação e identificação de espécies químicas contidas em misturas complexas. A cromatografia utiliza os princípios de equilíbrio químico para a separação dos analitos. A separação cromatográfica ocorrerá através da interação do analito, contido no que chamamos de fase móvel (solvente + analito, que se movimenta), com uma outra substância, que está contida no que chamamos de fase estacionária (que não se movimenta). A fase móvel (que se movimenta e que contém o analito) é arrastada através de um sólido ou líquido estacionário (fase estacionária). O analito interage tanto com a fase móvel (que contém algum solvente), quanto com a substância da fase estacionária. Quanto maior for essa interação, maior é o tempo que o analito leva para sair do sistema e, quanto menor for essa interação, mais rápido ela consegue sair, permitindo a separação de diferentes substâncias. Ao sair do sistema, as substâncias são identificadas por uma parte do equipamento que se chama detector. O detector monitorará alguma propriedade física do analito, como a densidade, absorção ou emissão de luz, corrente elétrica, entre outras.

A eletroforese é uma técnica de separação que se fundamenta na separação de substâncias a partir de um campo elétrico aplicado. Os fatores que determinam a separação por eletroforese são o tamanho e carga da molécula ou íon. Moléculas maiores levam mais tempo para percorrer a mesma distância que moléculas menores, podendo assim chegar ao detector em tempos distintos, permitindo a identificação e separação. A carga é outro fator importante, uma vez que moléculas carregadas negativamente (ânions) serão atraídas pelo polo negativo, enquanto as carregadas positivamente (cátions) serão atraídas pelo polo positivo." Deve-se efetuar a troca dos polos para: "A carga é outro fator

importante, uma vez que moléculas carregadas negativamente (ânions) serão atraídas pelo polo positivo, enquanto as carregadas positivamente (cátions) serão atraídas pelo polo negativo.

Métodos espectroscópicos (espectroscopia molecular, atômica e RMN): os métodos espectroscópicos estão baseados na interação (absorção, emissão ou reflexão) de algum tipo de radiação com o analito. A espectroscopia molecular analisa a interação da radiação com moléculas, a espectroscopia atômica analisa a interação da radiação com átomos isolados (necessário processo de atomização) e a ressonância magnética nuclear (RMN) analisa a interação da radiação com o núcleo atômico. A quantidade de radiação que interage (absorve, emite ou reflete) com a substância a ser analisada é utilizada na quantificação do analito. Quanto maior a quantidade de analito presente na amostra, maior é a absorção, emissão ou reflexão da luz.

Métodos eletroquímicos (potenciometria, voltametria e coulometria): os métodos eletroquímicos compreendem um grupo de métodos analíticos que se baseiam nas propriedades elétricas da solução para realizar a quantificação. A potenciometria é um método eletroquímico que se baseia na medida da diferença de potencial na ausência de corrente elétrica.

A voltametria é a medida da corrente elétrica do analito quando aplicado um determinado potencial, ou ainda, o registro da corrente elétrica frente a aplicação de uma varredura (sequência) de potenciais.

A coulometria se baseia na quantidade de corrente elétrica necessária para reduzir ou oxidar uma determinada substância.

Outros métodos (espectroscopia de massas, métodos térmicos e análise de superfície): a espectroscopia de massas é uma técnica que separa e mede (em fase gasosa) a relação massa/carga de um determinado analito. Para tal, a amostra deve ser levada ao estado gasoso e ionizada. A relação massa/carga faz com que o analito tenha trajetórias diferentes ao passar por um campo elétrico e/ou magnético, permitindo sua separação e identificação.

Os métodos térmicos compreendem um grupo de técnicas que monitoram alguma propriedade física da substância (massa, condutividade, entre outras) em função da variação da temperatura controlada.

Os métodos de análise de superfície podem ser definidos como métodos que utilizam a interação de fótons, elétrons, íons ou átomos com as superfícies de determinados materiais para que seja gerada alguma imagem e, com isso, maiores informações sobre a aparência e constituição desta.

Os métodos instrumentais exigem profissionais qualificados para o trabalho com equipamentos mais sofisticados (e mais caros), bem como manutenção e compra de reagentes mais dispendiosos, o que eleva o custo dos processos. Porém sua análise permite a quantificação de analitos residuais, permitindo também a análise em batelada, tornando-se ideal para a indústria (HARRIS, 2012; HAGE; CARR, 2012).

Até agora recebemos informações sobre os métodos envolvidos na análise química quantitativa. Para avaliarmos os métodos envolvidos na análise qualitativa, que é o foco deste livro didático, devemos ter em mente que este tipo de análise normalmente precede a quantitativa, podendo ser utilizada para minimizar o número de amostras a serem levadas para o laboratório, diminuindo custos e tempo de trabalho.

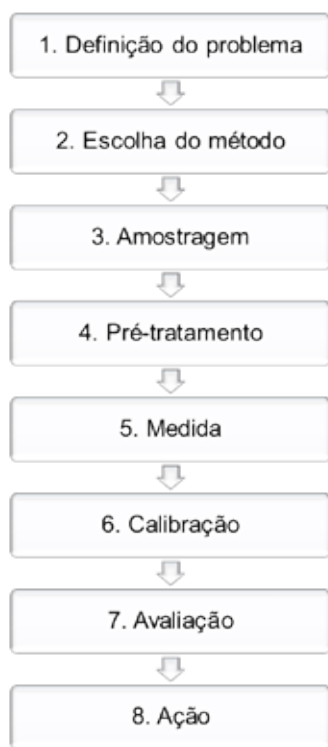
Os métodos qualitativos de análise envolvem a formação de reações químicas, nas quais o analito e outras substâncias estão presentes. Dessa maneira, é preciso realizar o que chamamos de marcha analítica para que possamos separar os componentes das amostras em grupos e, posteriormente, com uma reação específica, identificar a presença do analito.

Estes grupos previamente separados reagem de forma igual frente a um determinado reagente, como por exemplo todos os componentes de um determinado grupo precipitam em contato com ácido clorídrico. Sabemos que se houver precipitação na amostra, existe a possibilidade de haver algum componente do grupo. No sobrenadante, que normalmente é separado por centrifugação, ficam todas as demais substâncias que não pertencem ao determinado grupo. Uma vez segregado, no grupo que precipitou com ácido clorídrico (chamado de reagente precipitante ou agente precipitante), podem-se realizar reações específicas para os componentes, em que normalmente o surgimento de uma determinada coloração evidenciará a presença do analito. Este processo segue até que todos os grupos sejam testados e se esgotem as possibilidades de identificação dos cátions ou ânions presentes (VOGEL, 1981; VOGEL, 2002).

Dessa maneira, podemos observar que as análises qualitativas envolvem grandes quantidades de reagentes, pois é necessária a visualização da separação, bem como um grande conhecimento sobre as reações químicas envolvidas na separação e identificação dos componentes (VOGEL, 1981).

Independentemente do tipo de análise (qualitativa ou quantitativa) devemos seguir uma sequência de etapas chamada de sequência analítica. As etapas dessa sequência podem ser vistas na figura seguinte.

FIGURA 2 – SEQUÊNCIA ANALÍTICA



FONTE: A autora

Há oito passos em uma análise química, seja ela qualitativa ou quantitativa. Veremos agora mais detalhes de cada uma:

- **Definição do problema:** conhecer qual é o analito (se é um átomo, íon, molécula ou biomolécula), quais as quantidades encontradas normalmente na amostra, quais os interferentes, que tipo de amostra, qual a quantidade necessária de amostra.
- **Escolha do método:** verifica-se se a análise é qualitativa ou quantitativa. De acordo com as respostas do item 1, escolhe-se o método mais adequado para a quantidade de analito presente na amostra.
- **Amostragem:** esta é uma etapa muito importante do processo e compreende a coleta da amostra. Imagine, por exemplo, que se deseja analisar chumbo em grãos de soja provenientes de uma plantação com suspeita de contaminação. Obviamente, não podemos coletar todos os grãos da plantação para a realização da análise. Devemos coletar uma pequena quantidade (suficiente para a realização da análise) para que esta fração coletada seja representante de toda a plantação. Para tal, primeiramente coletamos o que chamamos de **amostra bruta**. Esta é realizada retirando-se pequenas frações do lote a ser analisado, sendo que o número de frações a serem retiradas é determinada pelo nível de homogeneidade do lote, ou seja, quanto mais homogêneo (partículas semelhantes entre si), menor é o número de frações. A amostra bruta pode ainda

ser muito grande (gramas a quilogramas) quando comparada a quantidade de amostra necessária para a realização da análise (miligramas). Para tal, a amostra passa por uma série de procedimentos para a redução do seu volume e de suas partículas, obtendo-se um material com grande homogeneidade. Essa amostra é chamada de **amostra de laboratório**. Após essa obtenção, uma quantidade de amostra (depende de cada técnica de análise escolhida) é segregada e levada para análise.

- **Pré-tratamento:** alguns métodos precisam que a amostra esteja na forma adequada para que eles funcionem apropriadamente. Imagine o mesmo exemplo anterior: análise de grãos de soja. A maioria dos equipamentos analíticos não permitem que um grão de soja, mesmo que triturado, seja inserido de forma direta (inserido dentro do equipamento). Isso não acontece, pois é necessário que o analito seja inserido no equipamento de forma unificada, ou seja, de uma vez só. Para compreender melhor essa situação, imagine o grão de soja sendo inserido em um cromatógrafo (equipamento da técnica de cromatografia). Primeiro problema: entupimento de tubulações pelas partículas pequenas do sólido. Segundo problema: os grãos da soja serão solubilizados de forma não unificada, ou seja, os grãos serão solubilizados aos poucos, injetando continuamente moléculas ao equipamento, impedindo adequada separação. Na grande maioria dos casos, é necessário que um pré-tratamento seja realizado nesta amostra, a fim de torná-la líquida (homogênea), solubilizada em solvente adequado ao equipamento. Esta etapa é a mais dispendiosa de tempo e a mais susceptível a erros. Imagine, por exemplo, que para realizarmos a dissolução da amostra, seja necessário aquecimento. Se o analito se decompõem com aquecimento ou ainda volatiliza (passa ao estado gasoso) na temperatura utilizada, estaremos indisponibilizando o analito para a análise e ela estará comprometida antes mesmo de ter começado. Para prever tais erros, devemos observar alguns aspectos, como: se o analito é estável ou instável termicamente (moléculas orgânicas podem degradar-se com o calor, formando outras substâncias), se é solúvel no solvente envolvido no processo, se não será transformado em outra espécie ou molécula, se não precipitará ou qualquer outra reação que o torne indisponível para a análise. Devemos ter cuidado especial com a contaminação proveniente de outras substâncias utilizadas nesta etapa. É comum a utilização de ácidos inorgânicos (como ácido nítrico ou clorídrico) para a decomposição da matéria orgânica. Estas substâncias, quando não possuem elevado grau de pureza, são fontes contaminadoras da amostra. Por exemplo, ácidos ou outras substâncias usadas nesta etapa, contaminadas com chumbo (ou qualquer outro analito), aumentarão a quantidade de chumbo naturalmente presente no grão de soja, podendo gerar um falso positivo na amostra. Apesar de não parecer muito sério, uma análise equivocada pode gerar graves consequências. Podem ocorrer fechamento de empresas, demissão de funcionários, descarte indevido de lotes de medicamentos, alimentos etc. Além disso, quando analisadas do ponto de vista médico, as consequências são ainda mais graves. Muitas análises químicas são utilizadas no diagnóstico médico e o erro associado a este tipo de análise pode fazer com que o diagnóstico e tratamento do paciente possa ser equivocado.

- **Medida:** é realizada a medida instrumental do analito.
- **Calibração:** esta etapa é realizada somente em métodos instrumentais, em que soluções de concentrações conhecidas do analito (padrões analíticos) são previamente analisadas para que se conheça a resposta do equipamento frente a concentrações crescentes do analito. Ao realizarmos essa etapa, podemos construir um gráfico, que relacione a concentração do analito conhecida (eixo x) com a resposta do equipamento (eixo y). A curva obtida é chamada de **curva de calibração**. Posteriormente, ao analisarmos a amostra, comparamos o sinal obtido ao obtido com os padrões analíticos e estimamos, matematicamente, sua concentração. Para melhorar a compreensão, imagine, acadêmico, se nesta curva de calibração (com soluções de concentração conhecida) para a solução de 2 ppm obtivermos uma resposta de 2 μV e para a de 4 ppm obtivermos 4 μV . Ao passarmos a amostra (de concentração desconhecida) obtivermos uma resposta de 3 μV . Isso quer dizer que a concentração da amostra, nestas condições experimentais, é de 3 ppm.
- **Avaliação:** com os resultados obtidos, verifica-se a lógica dos valores. Caso necessário, ocorre a repetição da análise pelo mesmo ou outro método analítico.
- **Ação:** após a confirmação dos resultados, emite-se o laudo técnico com os resultados da análise (HARRIS, 2012; SKOOG *et al.*, 2006).

No entanto, como vamos saber se devemos realizar uma análise qualitativa ou quantitativa? Para tal, devemos ter em mente alguns pontos que devem ser respondidos para ajudar na escolha do método mais adequado à análise:

- **Quais os tipos de analitos que devem ser analisados?**

Ao conhecer o analito ou os analitos que deverão ser analisados, temos ideia de seu comportamento e suas possíveis reações químicas. Dessa maneira, podemos identificar se ele pertence a algum grupo da análise qualitativa ou ainda se tem alguma propriedade que pode facilitar sua identificação através da análise quantitativa, seja ela análise instrumental ou para análise clássica (VOGEL, 2002).

- **Qual a concentração prévia do analito na amostra?**

Obviamente não temos como saber a quantidade de um determinado analito com exatidão em uma determinada amostra, mas podemos ter uma ideia. Imagine que chega ao laboratório de análises químicas uma amostra de peixe para a determinação de mercúrio, proveniente de um rio com suspeita de contaminação de uma indústria da vizinhança. Normalmente, espera-se que estas amostras contenham pequenas quantidades do metal. Caso seja escolhido o método qualitativo para a identificação de mercúrio, é muito provável que a análise apresente ausência do metal na amostra, ainda que ela apresente quantidades pequenas do mercúrio, gerando um falso negativo. Por que isto acontece? Os métodos qualitativos envolvem reações químicas, nas quais seus produtos devem ser observados a olho nu, indicando a precipitação, mudança de coloração ou desprendimento de gás. Para tal, são necessárias quantidades

maiores de analito para que este comportamento possa ser visualizado. Dessa maneira, o melhor caminho seria a análise quantitativa instrumental, que permite através do uso de equipamentos e instrumentos avançados, a detecção de analitos em quantidades muito pequenas. Porém, ao verificarmos a presença de chumbo em conteúdo de baterias automotivas, é de se esperar que o conteúdo do analito esteja presente em grande quantidade, sendo recomendada a análise qualitativa (caso não seja necessária a verificação da quantidade exata de chumbo).

- **Quais são as propriedades deste analito?**

Caso o analito seja uma molécula orgânica, como por exemplo um defensivo agrícola, a análise qualitativa fica comprometida na maioria das situações. Para estes casos, é recomendada a análise química quantitativa envolvendo métodos instrumentais. Nesta situação, devemos verificar ainda qual a propriedade dentre aquelas citadas anteriormente é mais adequada para análise. Por exemplo: se esta molécula conduz corrente elétrica, se possui carga, interação com a luz, entre outras. Estas propriedades nos ajudarão a escolher o método instrumental adequado. Porém, quando o analito é inorgânico, como cátions ou ânions e estes estão presentes em grandes quantidades, a análise química qualitativa é recomendada caso não haja interesse de quantificação. Caso haja, a análise quantitativa clássica permite o adequado resultado e deve ser escolhida.

- **Outras substâncias podem interferir no método escolhido?**

Algumas substâncias podem atuar como interferentes, modificando o modo como a reação química acontece ou como o instrumento faz a leitura do analito, interferindo no resultado verdadeiro. Vamos imaginar, por exemplo, a determinação de uma substância X que é identificada pela precipitação de um sólido de coloração vermelha. Nesta amostra hipotética não existe a substância X. Porém, se outra substância, por exemplo Y, também formar um composto desta coloração nas mesmas condições reacionais, o analista poderá confirmar erroneamente a presença do componente X. Esta condição também é válida para instrumentos, uma vez que algumas espécies podem absorver ou emitir radiação no mesmo intervalo de comprimento de onda, podem possuir o mesmo potencial de redução ou oxidação entre outras propriedades semelhantes.

Para garantir a exatidão do método, existem ferramentas analíticas de calibração, como o método da adição do padrão que nos ajuda a minimizar o efeito da matriz (componentes que não são o analito presentes na amostra) sobre a análise (BACCAN *et al.*, 2001; HARRIS, 2012).

- **Quantas amostras serão analisadas? O método é rápido o suficiente?**

Deve-se levar em conta o número de amostras e o número de replicatas (números de vezes que a medida é repetida) de acordo com o número de

profissionais disponíveis, equipamentos e tipo de análise. A análise deve ser rápida o suficiente para que o resultado seja entregue dentro de um intervalo adequado para cada situação. Sabemos também que mais de um método permite a identificação e quantificação de um determinado analito. A diferença entre eles será a disponibilidade dos equipamentos no laboratório, a presença de pessoal capacitado em operá-lo, o custo da análise (reagentes, padrões, energia, manutenção, entre outros), a rapidez da análise e ainda a quantidade de analito e outras substâncias possivelmente presentes. Alguns métodos diferem bastante em relação a sensibilidade (quantidade mínima que consegue detectar) e, também, na presença de outras substâncias que podem interferir no método, alterando os resultados da análise. Por exemplo, a presença de cloro (como na água do mar) é um forte interferente na análise por espectrometria de absorção atômica para muitos metais. Já os métodos eletroquímicos, como a voltametria, não sofrem com o mesmo tipo de interferência.

- **A quantidade de amostra é suficiente para a análise e suas replicatas?**

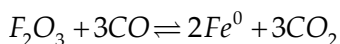
Cada análise requer uma quantidade em massa de uma determinada amostra. Deve-se levar também em consideração o número de replicatas e o armazenamento de porções como contraprova (amostra armazenada para possível análise posterior). Caso a massa seja insuficiente para uma determinada análise, deve-se considerar a troca para uma metodologia que utilize menor massa. Por exemplo, análise quantitativa instrumental utiliza menos amostra para análise de analitos presentes em pequenas quantidades. Já a análise quantitativa clássica ou qualitativa requer uma massa maior de amostra, pois analisa quantidades maiores de analitos, uma vez que seu resultado necessita da visualização do analista. Por exemplo, para análise de chumbo em grãos de soja (normalmente presente em menor quantidade) pelo método quantitativo clássico ou qualitativo, para que o analista consiga ver o resultado da reação, é necessária uma grande quantidade de chumbo e, portanto, uma grande quantidade de amostra. Quando não é possível obter uma grande quantidade de amostra, como em amostras de sangue, os métodos quantitativos instrumentais são escolhidos.

Outras situações devem ser observadas:

- se o laboratório possui estrutura, profissionais, equipamentos e reagentes adequados à análise;
- se o custo da análise é adequado à realidade regional;
- caso a concentração do analito não for a esperada (muito alta ou muito baixa) serão possíveis outras alternativas de análise? (BACCAN *et al.*, 2001; VOGEL, 2002).

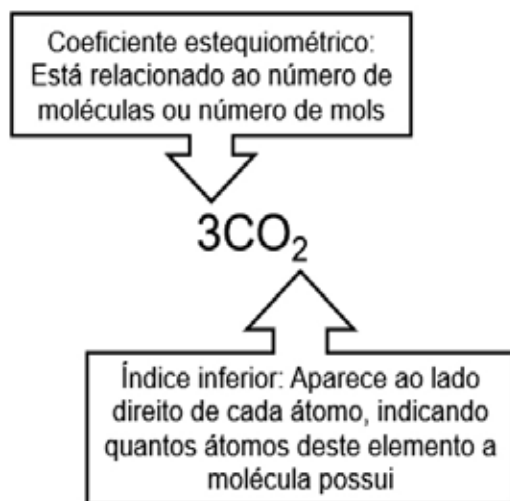
4 ESTEQUIOMETRIA E CÁLCULOS ESTEQUIOMÉTRICOS

Para compreendermos de maneira mais adequada o funcionamento das equações envolvidas tanto em análise qualitativa quanto quantitativa, precisamos conhecer as informações que uma equação química balanceada pode fornecer. Considere a equação a seguir:



Você sabe o que os números na frente e abaixo de cada molécula ou átomo significam? Vamos lembrar com o auxílio da próxima figura:

FIGURA 3 – SÍMBOLOS ESTEQUIOMÉTRICOS



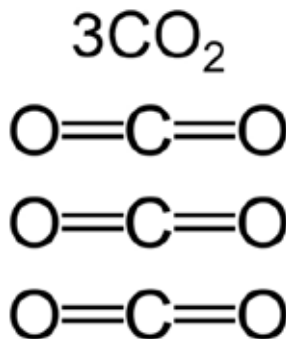
FONTE: A autora

Ao escrevermos uma equação química balanceada, indicamos dois tipos de números: o coeficiente estequiométrico e o índice inferior (não deve ser alterado durante o balanceamento). O coeficiente estequiométrico é o número que aparece em frente as moléculas de uma equação química (quando não aparece nenhum número, subentende-se que é o número um). Este valor indica quantia de moléculas ou quantia de mols que aquela substância contribui para a reação. Na figura anterior observamos que temos três moléculas ou três mols de CO_2 .

Já o índice inferior aparece ao lado direito de cada símbolo atômico (quando o símbolo não possui número, subentendemos o número um) de forma subscrita (mais abaixo do símbolo). Este índice indica a quantia de elementos que temos por molécula. Por exemplo, a molécula de CO_2 , possui um átomo de carbono (pois não tem nenhum número após o símbolo de C) e dois átomos de oxigênio (BROWN *et al.*, 2005).

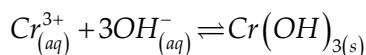
Dessa forma, quando escrevemos 3CO_2 , estamos dizendo que possuímos três moléculas (ou mols) de CO_2 , em que cada uma possui um carbono e dois átomos de oxigênio, totalizando três átomos de carbono e seis de oxigênio.

FIGURA 4 – EXPLICAÇÃO SÍMBOLOS ESTEQUIOMÉTRICOS

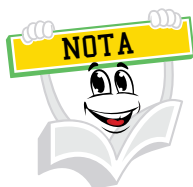


FONTE: A autora

Uma vez entendido o que significa cada símbolo, vamos compreender quais informações esses valores são capazes de fornecer. Considere a equação a seguir:



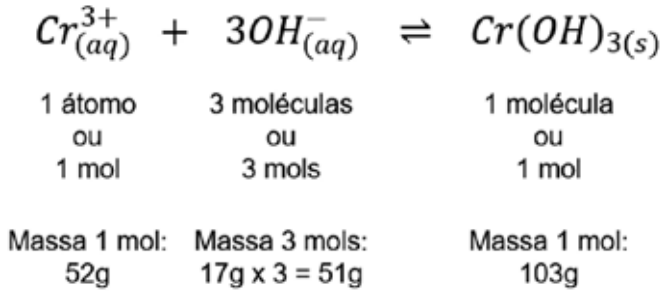
Pelas informações vistas anteriormente, sabemos que um íon (ou um mol de íons) Cr^{3+} reage com três moléculas (ou com três mols) de OH^{-} para produzir uma molécula (ou um mol) de $\text{Cr}(\text{OH})_3$ na forma de sólido (precipitação). Porém, é somente esta a informação possível de ser retirada desta equação? Claro que não!



Lembre-se: Na simbologia $\text{Cr}^{3+}_{(aq)}$, a abreviação “aq” significa que a substância se encontra em meio aquoso e o número 3+ sobrescrito significa que o cromo está na forma iônica, ou seja, perdeu (sinal positivo) três elétrons. O mesmo acontece em $\text{Ca}^{2+}_{(aq)}$, o cálcio está em meio aquoso e na forma iônica (cátion, perda de elétrons), em que ele perdeu dois elétrons. O ganho de elétrons (formação de ânions) é representado pelo símbolo de menos (-) em seguida do número de elétrons. O $\text{Cl}^{-}_{(aq)}$ significa que o cloro está em meio aquoso e ganhou (símbolo negativo) apenas um elétron (quando não aparece número, subentende-se que é o número um) e assim por diante.

Esta informação descrita anteriormente nos ajudará a ter uma ideia de proporção. Esta proporção nos guiará para os futuros cálculos, em que usaremos valores de massa ou volume. Observe novamente a equação anterior, agora acompanhada das informações estequiométricas, descrita na figura seguinte.

FIGURA 5 – INFORMAÇÕES ESTEQUIOMÉTRICAS

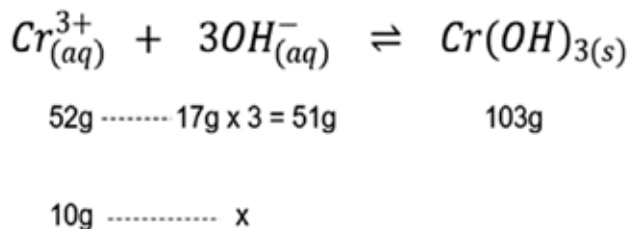


FONTE: A autora

Podemos dizer que a cada 52g de íons Cr^{3+} (valor em gramas para um mol) são necessários 51g de íons OH^{-} para formar 103g de $\text{Cr}(\text{OH})_{3(s)}$. E quando não possuímos essa quantidade exata? A reação não acontece? Lembre-se sempre de que esses valores nos fornecem ideia de **proporção!** Quando temos menos que 52g de Cr^{3+} , precisaremos menos de OH^{-} e, portanto, formaremos menos que 103g de $\text{Cr}(\text{OH})_3$. O mesmo vale para quando temos uma massa maior que 52g.

Considere que em nosso laboratório temos apenas 10g de Cr^{3+} . Qual é a massa necessária de OH^{-} que precisaremos? Quanto de $\text{Cr}(\text{OH})_3$ poderá ser formado com essa quantidade? Para isso, usamos uma regra de três simples, indicando abaixo de cada átomo e molécula suas respectivas massas obtidas pelas informações estequiométricas, conforme apresentado na figura anterior. Em seguida, inserimos o valor de massa de Cr que temos no laboratório (10g) logo abaixo do valor da massa de 1 mol de $\text{Cr}^{3+}_{(aq)}$ e chamaremos de X o valor que queremos descobrir. Veja a representação da estrutura da regra de três a seguir:

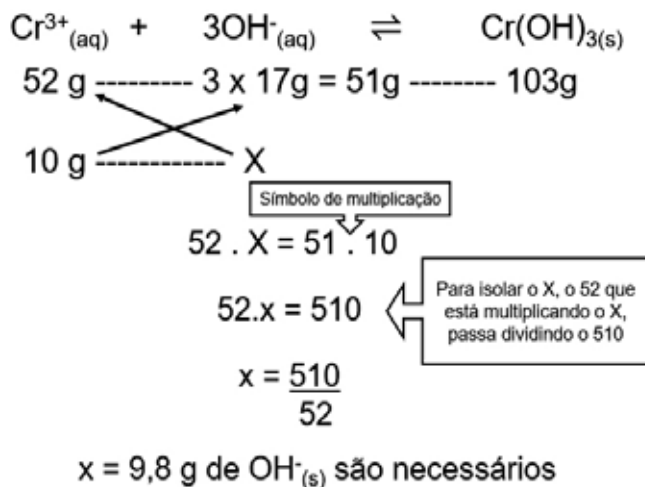
FIGURA 6 – INFORMAÇÕES ESTEQUIOMÉTRICAS



FONTE: A autora

Para resolvermos os cálculos da regra de três simples, devemos multiplicar de forma cruzada os valores obtidos (lembre-se de que o sinal de multiplicação pode ser representado por um símbolo de ponto final), ou seja, devemos multiplicar o valor de x por 52 e devemos multiplicar 10g por 52g. Igualamos os resultados obtidos (colocamos os valores entre um sinal de igual) e isolamos o valor de x. Veja a seguir:

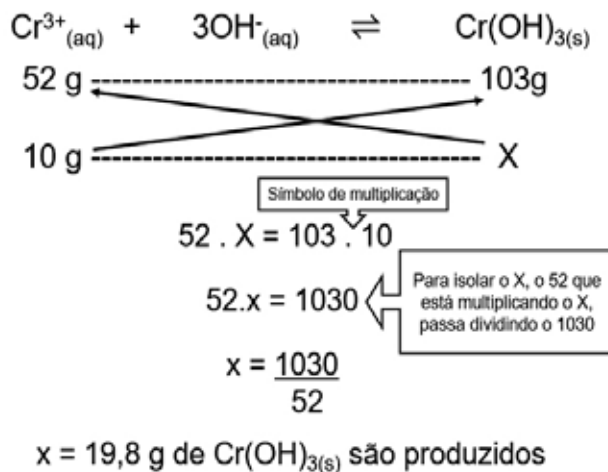
FIGURA 7 – INFORMAÇÕES SOBRE CÁLCULOS DE REGRA DE TRÊS SIMPLES



FONTE: A autora

Qual é a massa de Cr(OH)₃ formado a partir desta massa disponível? Fazemos a mesma relação (com qualquer um dos reagentes) e descobrimos qual a quantidade de produto formada, seguindo o mesmo raciocínio da figura anterior. Veja a representação a seguir:

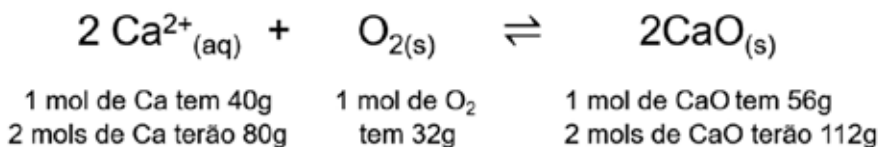
FIGURA 8 – INFORMAÇÕES ESTREQUIOMÉTRICAS – 2



FONTE: A autora

E quando estamos trabalhando com soluções gasosas? Neste caso, devemos considerar que cada mol de qualquer substância produza cerca de 22,4 L dela. Considere a seguinte equação com suas respectivas informações estequiométricas:

FIGURA 9 – INFORMAÇÕES ESTREQUIOMÉTRICAS SOLUÇÕES GASOSAS

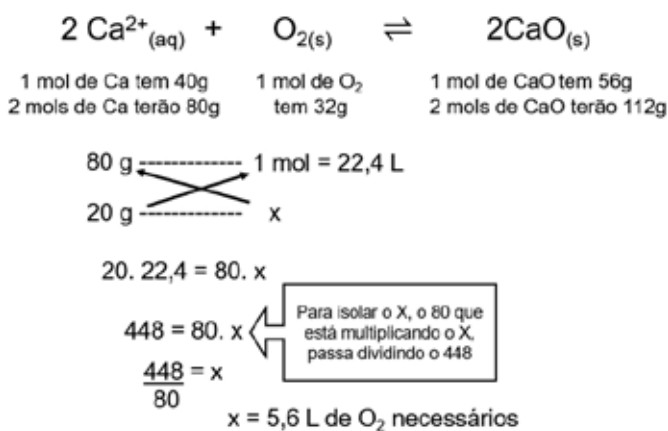


FONTE: A autora

Observe na equação anterior que temos dois mols de íons cálcio em solução aquosa (líquida) misturados com um mol de gás oxigênio (O₂). Essa mistura produzirá dois mols de óxido de cálcio (CaO) no estado sólido. Como não podemos pesar na balança a quantidade de oxigênio, pois é um gás, os valores estequiométricos usados para ele serão expressos em litros (volume), em que somente para substâncias gasosas, cada mol de substância, produz o total de 22,4l.

Consideramos agora que temos em laboratório 20 g de íons Ca²⁺. Qual o volume em litros de O₂ que será necessário para a reação completa? Para tal, usamos uma regra de três simples, indicando abaixo de cada átomo e molécula suas respectivas massas obtidas pelas informações estequiométricas, conforme apresenta a figura anterior. Em seguida, inserimos o valor de massa de Ca²⁺ que temos no laboratório (20g) logo abaixo do valor da massa de dois mols de Ca²⁺_(aq) e chamaremos de X o valor que queremos descobrir. Sabemos também, que cada mol de uma substância gasosa produz 22,4 litros (volume), como é o caso do oxigênio do exemplo (MAHAN; MYERS, 1995; RUSSEL, 1994). Sendo assim, temos:

FIGURA 10 – INFORMAÇÕES ESTREQUIOMÉTRICAS SOLUÇÕES GASOSAS - 2



FONTE: A autora

RESUMO DO TÓPICO 1

Neste tópico, você aprendeu que:

- São termos importantes em química analítica:
 - o **Amostra**: porção representativa do total.
 - o **Analito**: a substância que nos interessa dentro desta mistura.
 - o **Matriz**: o restante das substâncias, ou seja, todas as substâncias menos o analito, é chamado de matriz.
 - o **Componente majoritário**: componentes com teor maior que 1% da amostra.
 - o **Componente minoritário**: componentes com percentual de 0,01 a 1%.
 - o **Componentes residuais**: componentes com percentual inferior a 0,01%.
- A análise química **qualitativa** tem como objetivo único a identificação da presença de um determinado analito em uma amostra, sem se preocupar com a quantidade do analito.
- A análise química **quantitativa** tem como objetivo quantificar a porção do analito na amostra, ou seja, identificar um valor numérico que nos proporciona noções reais de sua quantidade.
- Os métodos analíticos quantitativos são primeiramente divididos em métodos clássicos e métodos volumétricos.
 - o **Métodos clássicos**: os métodos clássicos de análise foram as primeiras técnicas de análise quantitativa, nas quais valores de volume ou massa eram utilizados juntamente com informações das equações químicas balanceadas e valores de massas atômica e molecular.
 - o **Métodos instrumentais**: utilizam um sinal elétrico gerado por um determinado instrumento que detecta a presença e determina a quantidade do analito, quando comparado aos sinais de padrões (soluções de quantidade conhecida do analito).
- Os métodos **qualitativos** de análise envolvem a formação de reações químicas nas quais o analito e outras substâncias estão presentes. Dessa maneira, é preciso realizar o que chamamos de marcha analítica, para que possamos separar os componentes das amostras em grupos e posteriormente, com uma reação específica, identificar a presença do analito.
- A sequência analítica é:
 - o Definição do problema: conhecer qual é o analito (se é um átomo, íon, molécula ou biomolécula), quais as quantidades normalmente encontradas na amostra, quais os interferentes, que tipo de amostra, qual a quantidade necessária de amostra.

- o Escolha do método: verifica-se se a análise é qualitativa ou quantitativa. De acordo com as respostas do item um, escolhe-se o método mais adequado para a quantidade de analito presente na amostra.
 - o Amostragem: deve-se coletar quantidade de amostra suficiente para a análise que seja representativa ao todo. Além disso, verifica-se a necessidade de coletar amostra para armazenamento como contraprova.
 - o Pré-tratamento: alguns métodos precisam que a amostra esteja na forma adequada para que eles funcionem apropriadamente. Na maioria das vezes é requerido que a amostra esteja solubilizada em solvente aquoso (solubilizada em água). Esta etapa é a mais dispendiosa de tempo e a mais susceptível a erros. Pode ocorrer perda por volatilização, decomposição ou ainda contaminação proveniente de outras substâncias.
 - o Medida: é realizada a medida pelo método escolhido.
 - o Calibração: esta etapa é concomitante à medida e é utilizada em métodos instrumentais. Utilizamos concentrações conhecidas do analito para que possamos calibrar o sinal elétrico do equipamento e compará-lo à medida da amostra.
 - o Avaliação: com os resultados obtidos, verifica-se a lógica dos valores. Caso necessário, ocorre a repetição da análise pelo mesmo ou outro método analítico.
 - o Ação: após a confirmação dos resultados, emite-se o laudo técnico com os resultados da análise.
-
- Nas relações estequiométricas, podemos obter informações através de uma equação química balanceada. O coeficiente estequiométrico informa o número de átomos (moléculas ou íons) ou ainda o número de mols e com este valor temos noção da proporção entre reagentes e produtos.

AUTOATIVIDADE



1 A partir dos seus conhecimentos sobre análise química, verifique as sentenças a seguir:

- I- O tipo de análise química a ser escolhida está relacionada com o tipo de analito e sua possível quantidade na amostra.
- II- Matriz são todos os constituintes da amostra, incluindo o analito.
- III- Análise qualitativa está relacionada à identificação do analito e não a sua quantificação.
- IV- A etapa de pré-tratamento da amostra não possui influência no resultado da análise.

Agora, assinale a alternativa CORRETA:

- a) () Somente I.
- b) () I e IV.
- c) () I, II e III.
- d) () I e III.
- e) () II, III e IV.

2 Sobre química analítica, tipos de análises químicas e estequiometria, assinale a alternativa CORRETA:

- a) () Qualquer análise química não deve levar em consideração a pureza dos reagentes utilizados.
- b) () Quando desejamos descobrir a quantidade de um determinado elemento em uma amostra, devemos realizar uma análise do tipo quantitativa ou qualitativa.
- c) () Na análise química quantitativa, podemos optar pelos métodos clássicos ou instrumentais, de acordo com a quantidade do analito presente na amostra.
- d) () Análise química qualitativa envolve medidas instrumentais e não reações químicas.
- e) () Deve-se levar em consideração a quantidade de analito somente para métodos instrumentais.

3 Escreva V para verdadeiro ou F para falso:

- () A química analítica possui baixa aplicação industrial.
- () Dentro da análise química temos a análise qualitativa (identificação) e a quantitativa (quantidade).
- () Devemos, em análise química, preocupar-nos com a quantidade do analito e sua natureza para então decidir qual método de análise utilizar.
- () Não é necessária a utilização de reagentes puros em uma análise química.



1 INTRODUÇÃO

Você saberia dizer o que é uma solução? Dentro da área da química, solução pode ser definida como uma mistura homogênea de duas ou mais substâncias. No nosso cotidiano, é muito raro encontrarmos uma substância pura (que contenha somente um tipo de molécula ou átomo). Por exemplo, o ar que respiramos é composto por uma mistura de oxigênio, gás carbônico, gás nitrogênio etc. O sangue do nosso corpo possui água, hemoglobina, glicose, entre outros nutrientes. Até mesmo a água do mar é uma mistura de água, NaCl e outros sais. Isso sem falar em alimentos, água da torneira, medicamentos, roupas, perfumes, tintas, cosméticos, produtos de higiene pessoal e de limpeza, entre tantos outros... todos são misturas de substâncias!

Mas afinal, o que é uma mistura homogênea (solução)? Uma mistura homogênea ou solução pode ser definida como uma mistura de substâncias em que o resultado desta mistura possui apenas um aspecto visual. Isso quer dizer que visualmente não somos capazes de dizer onde estão os componentes da mistura. Por exemplo, em uma mistura de água e óleo, que não se misturam, somos capazes de dizer em qual porção está o óleo e em qual está a água. Agora, em uma mistura de água e cloreto de sódio (NaCl, sal de cozinha), como há dissolução completa do sal, não somos capazes de dizer em qual parte da mistura está o cloreto de sódio (NaCl) e em qual está a água, caracterizando uma mistura homogênea ou solução.

Algumas misturas aparentemente homogêneas são classificadas como heterogêneas. Como é o caso do leite e do sangue. No leite, ao ser aquecido, é possível identificarmos a porção de gordura (nata) que é formada, pois se separa do restante da composição, caracterizando uma solução heterogênea. O sangue, ao ser centrifugado (processo semelhante a roupa centrifugada em uma máquina de lavar), pode ser separado em sua parte líquida e sólida, caracterizando uma solução heterogênea.

O assunto de soluções é de grande importância para graduandos em química, uma vez que a maioria das substâncias do nosso cotidiano são soluções e cerca de 95% das reações químicas em um laboratório acontecem a partir de misturas homogêneas (soluções). Vamos iniciar os nossos estudos sobre este importante tema?

2 CONCEITOS E TIPOS DE SOLUÇÃO

Em uma mistura, cada substância que a compõe é chamada de componente. O componente que está em maior quantidade é chamado de **solvente** e o que está em menor quantidade é chamado de **soluto**. Quando o solvente é a água, dizemos que estamos lidando com uma solução aquosa. Quando por exemplo, temos uma pequena quantidade de sal de cozinha (NaCl) dissolvida em água, esta solução é uma solução aquosa, em que a água é o solvente e o sal de cozinha é o soluto (BROWN *et al.*, 2005; RUSSEL, 1994).

Misturas em que o solvente é a água são muito comuns no nosso cotidiano, porém existem misturas que o solvente utilizado não é este. Exemplo deste tipo de mistura com importante aplicação é utilizada na lavagem classificada como “a seco”. Neste tipo de lavagem, a sujeira ou manchas de gordura (insolúveis em água) são retiradas pela solubilização em solvente apolar percloroetileno (C_2Cl_4).

Mas afinal, qual a diferença entre uma mistura e uma reação química? Compostos misturados necessariamente reagem entre si?

Quando misturamos dois ou mais componentes, podemos ter duas opções: eles podem reagir entre si e formar novos compostos (mudança química, irreversível) ou podem apenas interagir fisicamente, sem mudança em sua estrutura química original (mudança física, reversível). Ao misturarmos água com um pouco de sal de cozinha temos apenas a mudança física dos componentes (sal passa de sólido para líquido), pois ao evaporarmos a água, o sal de cozinha volta a sua forma original (processo reversível). Ao assarmos um bolo, estamos mudando quimicamente a estrutura dos componentes da mistura (irreversível), sendo esta considerada uma transformação química. Nesta parte do livro didático iremos apenas trabalhar com misturas associadas à transformação física, ou seja, sem a modificação química dos componentes (ATKINS; JONES, 2012).

Em uma mistura, muitas vezes conseguimos distinguir, a olho nu ou com o auxílio de um microscópio, a localização de algum componente desta mistura. Por exemplo, ao misturarmos gelo e água é possível identificar a olho nu onde está o gelo e onde está a água no estado líquido. Quando essa situação acontece, esse tipo de mistura é classificado como **mistura heterogênea**. Muitas rochas que conhecemos são exemplos deste tipo de mistura.

Apesar de aparentemente ser difícil a localização dos componentes do leite e do sangue a olho nu, é classificado como mistura heterogênea. Ao se observar o leite em microscópio, é possível localizar partículas de gordura flutuando na água presente como solvente. Já o sangue, ao ser centrifugado, pode ser separada sua parte líquida da sólida, também sendo ele classificado como mistura heterogênea.

Cada aspecto homogêneo da mistura é chamado de **fase**. Por exemplo, em uma mistura de água e areia, podemos ver dois aspectos homogêneos que não se misturam (um é a água e o outro é a areia). Cada um destes aspectos homogêneos é chamado de fase. Cuidado! Não confunda fase com componente! Por exemplo, uma mistura de água com cubos de gelo, há duas fases (dois aspectos homogêneos separados), porém somente um componente (água e gelo são formados pela mesma substância, H_2O , em estados físicos distintos). Toda mistura heterogênea possui ao menos duas fases.

No entanto, quando não é possível a identificação de componentes a olho nu ou em microscópio, a mistura é classificada como **mistura homogênea**. Um exemplo deste tipo de mistura é o ar que respiramos, a água da torneira (mistura de água, cloro e outros nutrientes), melado (mistura de água e açúcar), anéis ou medalhas (ligas metálicas que contém mais de um metal em sua composição). **Toda mistura homogênea é chamada de solução e possui apenas uma única fase** (BROWN *et al.*, 2005).



Mistura: Mistura de dois ou mais componentes em que não há reação química entre eles. Processo reversível.

Mistura heterogênea: Mistura de dois ou mais componentes em que podemos visualizar a olho nu ou com a ajuda de microscópio um ou mais componentes. Exemplos: leite, sangue, rochas, água e gelo, água e areia. Possui mais de uma fase.

Mistura homogênea: Mistura de dois ou mais componentes em que não conseguimos visualizar a olho nu ou com a ajuda de microscópio um ou mais componentes. Exemplos: água da torneira ou mineral (sem gás), ar atmosférico, ligas metálicas. Possui uma única fase.

Solução: Toda mistura homogênea é uma solução.

Soluções podem apresentar qualquer solvente (componente em maior quantidade) e podem ser encontradas no estado sólido, líquido ou gasoso. O estado físico do solvente é que comandará o estado físico da solução. Observe o quadro a seguir no qual é possível ver exemplos de misturas e seus respectivos estados físicos. Observe que o estado físico do soluto pode ser igual ou diferente do estado físico final da solução, porém o estado físico do solvente sempre será igual ao estado físico final da solução.

QUADRO 1 – EXEMPLOS DE SOLUÇÕES

Estado físico da solução	Estado físico do solvente	Estado do soluto	Exemplo
Gás	Gás	Gás	Ar atmosférico
Líquido	Líquido	Gás	Oxigênio na água
Líquido	Líquido	Líquido	Álcool na água
Líquido	Líquido	Sólido	Sal na água
Sólido	Sólido	Gás	Hidrogênio no paládio
Sólido	Sólido	Líquido	Mercúrio na prata
Sólido	Sólido	Sólido	Prata no ouro

FONTE: Brown *et al.* (2005, p. 446)

Observando o quadro anterior podemos ver que é possível obter uma mistura homogênea (solução) tanto no estado sólido, líquido ou gasoso. Uma solução sólida é aquela em que dois ou mais sólidos, após processo adequado de mistura, não é possível distinguir seus componentes. Exemplo deste tipo de solução é um anel de ouro. Este tipo de material não é composto somente de ouro (tornaria o anel extremamente maleável) e sim de uma mistura de outros metais que proporcionam adequada rigidez. O mesmo vale para medalhas e outros artefatos metálicos rígidos.

Quando o soluto se separa de forma lenta do solvente na forma de cristais, dizemos que está ocorrendo o processo de **crystalização**. É o que acontece com os cristais de NaCl (sal de cozinha) que se formam na evaporação das salinas. Agora, quando o soluto se separa de forma rápida e, portanto, não há tempo de formação de cristais, temos uma **precipitação**. Normalmente o precipitado é composto de um fino pó e chamamos este sólido de precipitado (ATKINS; JONES, 2012; BROWN *et al.*, 2005).

3 SOLUÇÕES ELETROLÍTICAS

Podemos classificar os solutos (íons ou moléculas) em dois importantes grupos de acordo com seu comportamento ao passarmos uma corrente elétrica pela solução em que estão presentes. Devemos ter em mente que a corrente elétrica nada mais é do que fluxo de carga e somente substâncias carregadas, como os íons, permitem a adequada passagem dela. As substâncias que permitem a passagem de corrente elétrica pela solução sem a alteração de sua composição química são chamadas de **eletrólitos**.

Um eletrólito é uma substância iônica ou que ao entrar em contato com o solvente forma íons em solução. Você se lembra o que é um íon? Um íon é um elemento químico que perdeu ou ganhou elétrons.

Perda de elétrons (formação de cátions): Quando ocorre a perda de carga negativa, ou seja, perda de elétrons, o elemento fica mais positivo, recebendo a simbologia “+” subscrita e recebe o nome de cátion. Esta simbologia é acompanhada do número de elétrons perdidos, como por exemplo Ca^{2+} para o elemento cálcio que perdeu 2 elétrons ou ainda Na^+ , para o elemento sódio que perdeu um elétron.

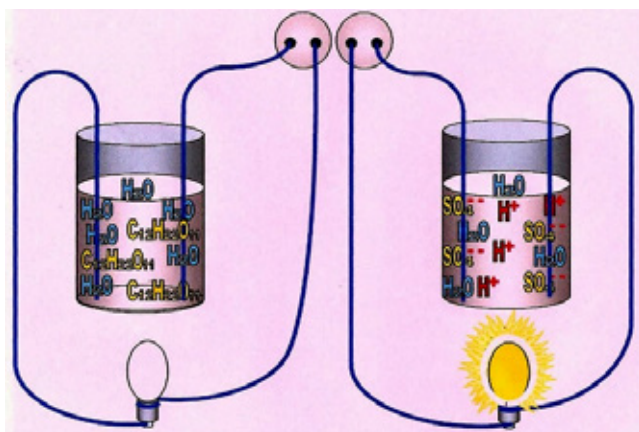
Ganho de elétrons (formação de ânions): Já no ganho de elétrons, ou seja, ganho de carga negativa, o elemento recebe o símbolo “-” subscrita e recebe o nome de ânion. Esta simbologia é acompanhada do número de elétrons ganhos, como por exemplo O^{2-} para o elemento oxigênio que ganhou 2 elétrons ou ainda Br^- , para o elemento bromo que ganhou um elétron.

Os sólidos iônicos solúveis em água (como NaCl) são exemplos deste tipo de compostos, pois ao entrar em contato com a água formam íons livres Na^+ e Cl^- separados pelas moléculas do solvente. Outras moléculas inorgânicas e orgânicas, como os ácidos minerais e orgânicos, somente formarão íons livres ao entrar em contato com o solvente. Em muitos livros é comum encontrar-se a expressão **solução eletrolítica** para enfatizar que a solução contém um eletrólito e, portanto, é capaz de conduzir eletricidade.

Um composto que ao entrar em contato com o solvente não forma íons é chamado de **não eletrólito** e a solução é chamada de **solução não eletrolítica**. Exemplos deste tipo de molécula são a acetona e a glicose em soluções aquosas. Com exceção dos ácidos orgânicos (que liberam íons H^+), a maioria das substâncias solúveis em água são do tipo não eletrolíticas (ATKINS; JONES, 2012; RUSSEL, 1994).

A figura a seguir ilustra este processo, em que solução eletrolítica composta por íons e carga é capaz de conduzir corrente elétrica e, portanto, acender uma lâmpada, enquanto a não eletrolítica, que não possui cargas em solução, não é capaz de conduzir carga e, portanto, não é capaz de acender a lâmpada.

FIGURA 11 – SOLUÇÕES ELETROLÍTICAS E NÃO ELETROLÍTICAS



FONTE: <http://1.bp.blogspot.com/-bFtNSFDqd9k/TntbZmoNUgl/AAAAAAAABT4/_Del1GV2EqQ/s640/Imagem+051.jpg>. Acesso em: 21 out. 2018.

Mas como ocorre a formação de íons em solução? Este processo se chama dissociação iônica e veremos agora mais detalhes.

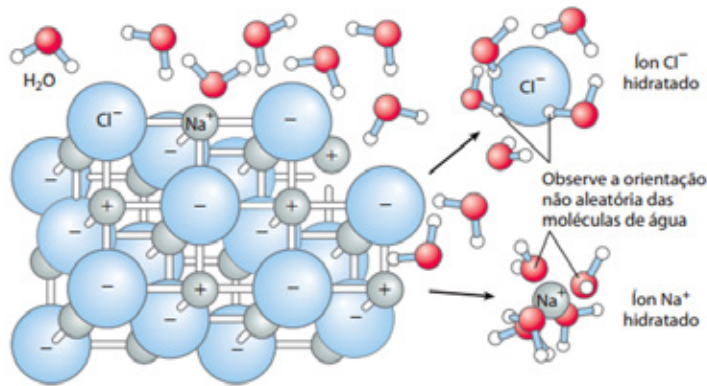
Vimos em química geral, que as substâncias possuem dois tipos de forças: intermoleculares e intramoleculares. Em soluções, as forças intermoleculares (entre as moléculas) são especialmente importantes, pois manterá a união (ou não) da mistura.

A solução (mistura homogênea se forma quando as forças atrativas entre soluto e solvente possuem intensidade compatível com aquelas que mantêm as partículas do soluto unidas ou entre as partículas do solvente. Por exemplo, o NaCl se dissolverá rapidamente em água, pois as forças atrativas entre os íons formados e as moléculas polares de água superam a energia que mantêm as substâncias separadas (energia intramolecular).

Quando eletrólitos entram em contato com solventes polares como a água, as moléculas de água orientam seus dipolos para a superfície do cristal de NaCl. A extremidade positiva do dipolo (pertencente ao hidrogênio) se aproxima do íon negativo Cl^- , enquanto a extremidade negativa do dipolo da água (pertencente ao oxigênio) se aproxima do íon positivo Na^+ . Essas interações são suficientemente fortes para que a água consiga retirar os íons da estrutura cristalina e levá-los até a solução.

Uma vez separados da estrutura original cristalina, os íons do sal são cercados por moléculas de água, como mostrado na figura a seguir. O processo em que o solvente cerca o soluto é chamado de **solvatação** e quando este solvente é a água, é chamado de **hidratação** (BACCAN *et al.*, 2001; BROWN *et al.*, 2005).

FIGURA 12 – PROCESSO DE DISSOLUÇÃO DO NaCl EM ÁGUA



FONTE: Nelson (2014, p. 51)

Quando um composto **não iônico** entra em contato com a água, sua estrutura atômica permanece intacta, ou seja, não há liberação de íons em solução e, portanto, caracteriza-se uma solução não eletrolítica. Porém, não esqueça que compostos ácidos e básicos (compostos moleculares) produzirão íons H^+ ou OH^- quando em contato com a água (BROWN *et al.*, 2005).

4 ELETRÓLITOS FORTES E FRACOS

Podemos classificar os eletrólitos em fortes e fracos. Essa classificação leva em consideração a extensão da condutividade elétrica, ou seja, o quanto estes compostos conseguem conduzir corrente elétrica em solução.

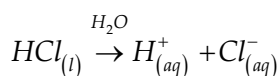
- **Eletrólitos fortes** são solutos que existem em solução quase que totalmente na forma de íons, como é o caso do NaCl ou ácidos e bases fortes.
- **Eletrólitos fracos** são solutos que existem em solução parcialmente na forma de íons, como por exemplo espécies ácidas ou básicas classificadas como fracos.



Devemos ter cuidado com a diferença entre solubilidade e condutividade. Um composto pode ser solúvel em água, pois ambos possuem polaridades semelhantes, mas não é sinônimo de condutividade. Por exemplo, a glicose é polar e, portanto, muito solúvel em água. Porém, não produz íons em solução aquosa e, portanto, não é um eletrólito.

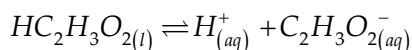
Para que possamos entender melhor o conceito de eletrólito forte e fraco, vamos analisar as equações químicas de dissociação envolvendo uma espécie forte e outra fraca.

Quando o ácido clorídrico, HCl (ácido forte), entra em contato com a água, a maioria de suas moléculas se dissocia formando íons H^+ e íons Cl^- , que são solvatados pela água. A equação que mostra esse comportamento pode ser vista a seguir:



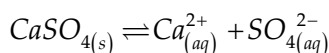
Conforme observamos na equação anterior, uma única seta em uma única direção. Isso significa que a molécula de ácido clorídrico (HCl), ao encontrar a água, tende a se dissociar completamente. Dificilmente os íons formados (H^+ e Cl^-) voltam a se unir para formar a molécula original.

Agora consideremos o ácido fraco, ácido acético ($HC_2H_3O_2$). Diferentemente do ácido clorídrico, esta molécula não se dissocia completamente. Dessa maneira, os íons formados: hidrônio (H^+) e acetato ($C_2H_3O_2^-$), podem voltar a se unir para formar a molécula do ácido acético original ($HC_2H_3O_2$). Representamos esse comportamento pela dupla seta, que pode ser vista na seguinte equação (BROWN *et al.*, 2005; SKOOG *et al.*, 2006):



Você sabia, acadêmico, que a solubilidade, ou seja, a massa que uma determinada substância consegue ser solubilizada em um volume de solvente pode ser modificada com a presença de eletrólitos em solução? Normalmente, a presença de eletrólitos inertes (que não participam de reação química) aumentam a solubilidade das espécies. Mas, por quê?

Para que possamos entender da melhor forma, considere a equação a seguir:



Quando adicionamos um sal, por exemplo o cloreto de sódio (NaCl), o ânion deste sal, o íon cloreto (Cl^-), irá se aproximar do íon Ca^{2+} , enquanto o cátion Na^+ irá se aproximar do íon sulfato (SO_4^{2-}). Dessa maneira, cria-se uma camada de cargas ao redor dos íons da equação acima, impedindo que estes se aproximem para voltar a formar o sulfato de cálcio ($CaSO_{4(s)}$) novamente, aumentando assim a solubilidade do composto.

Dessa forma podemos dizer que o aumento da **força iônica** (medida da concentração total de íons em solução) reduz a atração dos íons formadores do sólido, fazendo com que ele se torne mais solúvel quando comparado à ausência de eletrólitos (HARRIS, 2012).

A força iônica (μ) pode ser calculada da seguinte maneira:

$$\mu = \frac{1}{2} (c_1 \cdot z_1^2 + c_2 \cdot z_2^2 + \dots)$$

em que c_1 é a concentração da espécie 1 e z_1 é a sua carga elevada ao quadrado. Todas as espécies iônicas devem ser consideradas e somadas.

Considere, para melhor compreensão, o seguinte exemplo:

Calcule a força iônica da solução de nitrato de sódio (NaNO_3) $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$

Para resolver este problema, devemos recordar que:

- A concentração de Na^+ é igual a de NO_3^- que é de $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$
- A carga do íon é igual à simbologia que usamos para separa cátions e ânions, ou seja, a carga de Na^+ é igual a +1 e a carga do íon nitrato (NO_3^-) é igual a -1. Lembre-se de que, para íons, o número de oxidação (NOX) é igual à carga do íon.

Para isso, usamos a fórmula anterior:

$$\mu = \frac{1}{2} \left(([\text{Na}^+].(+1)^2) + ([\text{NO}_3^-].(-1)^2) \right) \rightarrow \mu = \frac{1}{2} \left(([0,1].(+1)^2) + ([0,1].(-1)^2) \right) = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$$

Agora vamos analisar um caso um pouco diferente. Calcule a força iônica para o composto sulfato de sódio (Na_2SO_4) $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$.

Neste caso, na molécula de sulfato de sódio, temos dois átomos de sódio (Na_2SO_4) para cada ânion sulfato (SO_4^{2-}). Dessa forma, a concentração de sódio que estará na fórmula será de $2 \times 0,01 = 0,02 \text{ mol.L}^{-1}$ e a concentração de ânion sulfato (SO_4^{2-}) será de $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$. Colocando os valores na fórmula:

$$\mu = \frac{1}{2} \left(([\text{Na}^+].(+1)^2) + ([\text{SO}_4^{2-}].(-2)^2) \right) \rightarrow \mu = \frac{1}{2} \left(([0,02].1) + ([0,01].4) \right) = 0,03 \text{ mol.L}^{-1}$$



Apesar de nos informar a presença dos íons em solução, a força iônica não nos ajuda a explicar a influência deles em uma reação química. Os químicos empregam um outro conceito, o de **atividade** para contabilizar os efeitos dos eletrólitos em uma solução.

Imagine que temos dois íons em solução: o Ag^+ e o Cl^- , que juntos formam um sólido de AgCl . Quando nós temos poucos eletrólitos presentes (solução diluída), os íons Ag^+ e o Cl^- são capazes de “se enxergar” e formar o sólido.

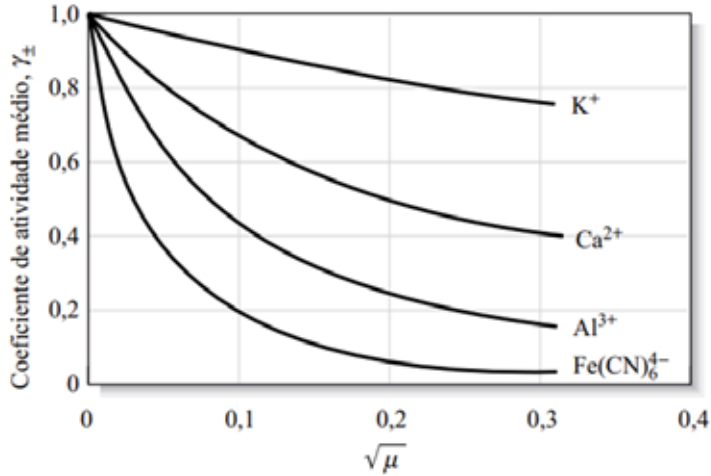
Agora, quando a concentração dos eletrólitos começa a aumentar, eles começam a solvatar os íons Ag^+ e o Cl^- ficando cada vez mais difícil de se unirem para formar o sólido, ou seja, o aumento da força iônica aumenta a solubilidade, mas diminui a atividade dos íons Ag^+ e o Cl^- . Quando isso acontece, pensamos que não há Ag^+ ou Cl^- em solução, pois não houve formação de AgCl . Isso não é verdade, e por estas razões devemos levar em consideração os valores de atividade dos compostos em concentrações elevadas de eletrólitos (ATKINS; JONES, 2012; HARRIS, 2012).

A atividade pode ser calculada a partir da fórmula:

$$A_c = [C] \cdot \gamma_c$$

em que A_c é a atividade da espécie C , $[C]$ é igual à concentração molar e γ_c é o coeficiente da atividade do composto C . O valor do coeficiente da atividade medirá o desvio do comportamento ideal. Em soluções diluídas, o valor de γ_c é igual a uma unidade, permitindo que a atividade da solução seja igual à concentração.

GRÁFICO 1 – EFEITO DA FORÇA IÔNICA SOBRE A ATIVIDADE



FONTE: Skoog *et al.* (2006, p. 240)

No gráfico anterior é possível observar que com o aumento da raiz quadrada da força iônica (eixo x) ocorre a diminuição do coeficiente de atividade das substâncias. Observe que quando a raiz quadrada da força iônica tende a zero, o valor do coeficiente da atividade tende a uma unidade, igualando o valor de concentração ao de atividade das espécies (HARRIS, 2012; SKOOG *et al.*, 2006).



Soluções eletrolíticas também salvam vidas! Eletrólitos e hemodiálise

O tratamento por hemodiálise é utilizado para doenças renais em estágios avançados. Este processo remove as impurezas do sangue através da passagem deste por uma membrana semipermeável. De um lado da membrana, passa o sangue do paciente e de outro, o que é chamado de dialisato, uma solução eletrolítica que se encontra em menor concentração do que aquelas normalmente presentes em um paciente que não possui atividade renal. Por diálise, os eletrólitos do sangue se movem da maior concentração (sangue) para o de menor concentração (dialisato), sendo removidos do corpo.

Este processo permite um aumento de vida para pacientes com insuficiência renal. Apesar de dolorido, repetitivo e demorado, o processo pode ser realizado por muitos anos até que o paciente consiga um transplante.

Para saber mais a respeito deste conteúdo, acesse: <https://repositorio.ufsm.br/bitstream/handle/1/10463/SCHNEIDER%2C%20ALEXANDRE%20BATISTA.pdf?sequence=1&isAllowed=y>. Acesso em: 13 maio 2019.

RESUMO DO TÓPICO 2

Neste tópico, você aprendeu que:

- Em uma mistura, o componente que está em maior quantidade é o **solvente** e os de menores quantidades são chamados de **solutos**.
- Quando a água é solvente, dizemos que a solução é aquosa.
- Misturas são mudanças físicas reversíveis. Não ocorre reação química.
- **Mistura heterogênea**: quando conseguimos distinguir mesmo a olho nu ou com o auxílio de um microscópio a localização de algum componente da mistura. Exemplos: rochas, leite, sangue, água e gelo, entre outros.
- Cada aspecto homogêneo da mistura é chamado de **fase**. A mistura heterogênea possuirá mais de uma fase.
- **Mistura homogênea**: quando não conseguimos distinguir, a olho nu ou com o auxílio de um microscópio, a localização de algum componente da mistura. Exemplos: ar atmosférico, água da torneira, água com um pouco de sal, entre outros. A mistura homogênea possui apenas uma única fase.
- **Solução**: Toda mistura homogênea é uma solução.
- Soluções podem apresentar qualquer solvente (componente em maior quantidade) e podem ser encontradas no estado sólido, líquido ou gasoso. O estado físico do solvente é que comandará o estado físico da solução.
- Quando o soluto se separa de forma lenta do solvente na forma de cristais, dizemos que está ocorrendo o processo de **crystalização**.
- Quando o soluto se separa de forma rápida e, portanto, não há tempo de formação de cristais, temos uma **precipitação**.
- As substâncias que permitem a passagem de corrente elétrica pela solução sem a alteração de sua composição química são chamadas de **eletrólitos**. Um eletrólito é uma substância iônica ou que ao entrar em contato com o solvente forma íons em solução.
- Em muitos livros é comum encontrar a expressão **solução eletrolítica** para enfatizar que a solução contém um eletrólito e, portanto, é capaz de conduzir eletricidade.

- Um composto que ao entrar em contato com o solvente não forma íons é chamado de **não eletrólito** e a solução é chamada de **solução não eletrolítica**. Exemplos deste tipo de molécula é a acetona ou ainda a glicose em soluções aquosas.
- A solução (mistura homogênea) se forma quando as forças atrativas entre soluto e solvente possuem intensidade compatível com aquelas que mantêm as partículas do soluto unidas ou entre as partículas do solvente. Quando eletrólitos entram em contato com solventes polares como a água, as moléculas de água orientam seus dipolos para a superfície do cristal de NaCl, por exemplo. A extremidade positiva do dipolo (pertencente ao hidrogênio) se aproxima do íon negativo Cl⁻, enquanto a extremidade negativa do dipolo da água (pertencente ao oxigênio) se aproxima do íon positivo Na⁺. Essas interações são suficientemente fortes para que a água consiga retirar os íons da estrutura cristalina e levá-los até a solução.
- O processo em que o solvente cerca o soluto é chamado de **solvatação** e, quando este solvente é a água, é chamado de **hidratação**.
- **Eletrólitos fortes** são solutos que existem em solução quase que totalmente na forma de íons, como é o caso do NaCl ou ácidos e bases fortes.
- **Eletrólitos fracos** são solutos que existem em solução parcialmente na forma de íons, como por exemplo espécies ácidas ou básicas classificadas como fracas.
- O aumento da **força iônica** (medida da concentração total de íons em solução) reduz a atração dos íons formadores do sólido, fazendo com que ele se torne mais solúvel quando comparado à ausência de eletrólitos.
- Força iônica pode ser calculada a partir de: $\mu = \frac{1}{2}(c_1 \cdot z_1^2 + c_2 \cdot z_2^2 + \dots)$ em que c_1 é a concentração da espécie 1 e z_1 é a sua carga elevada ao quadrado. Todas as espécies iônicas devem ser consideradas e somadas.
- **Atividade:** diminuição da atividade real dos íons em função da elevada concentração de eletrólitos no meio. A atividade pode ser calculada a partir da fórmula: $A_c = [C] \cdot \gamma_c$, em que A_c é a atividade da espécie C, $[C]$ é igual a concentração molar e γ_c é o coeficiente da atividade do composto C. O valor do coeficiente da atividade medirá o desvio do comportamento ideal. Em soluções diluídas, o valor de γ_c é igual a uma unidade, permitindo que a atividade da solução seja igual a concentração.



1 Escreva V para verdadeiro ou F para falso nas sentenças a seguir:

- () Solução é classificada como toda e qualquer mistura heterogênea.
- () Solute é o componente de menor quantidade e solvente é o de maior quantidade em uma solução.
- () Soluções são somente para substâncias líquidas.
- () Cada aspecto homogêneo em uma mistura é chamada de fase.
- () Misturas homogêneas apresentam somente uma fase, enquanto as heterogêneas apresentam duas ou mais.

2 Sobre soluções e eletrólitos assinale a alternativa CORRETA:

- a) () Eletrólitos fracos dissociam completamente em solvente aquoso.
- b) () Hidratação é sinônimo de adição de solvente apolar.
- c) () Solvatação está relacionada com a força do eletrólito.
- d) () As substâncias que permitem a passagem de corrente elétrica pela solução sem a alteração de sua composição química são chamadas de eletrólitos.
- e) () A força iônica de uma solução de uma molécula sem cargas como a glicose é maior do que uma com cargas, como o NaCl.

3 Sobre força iônica e atividade assinale a alternativa CORRETA:

- a) () A força iônica não produz influência na atividade dos analitos na solução.
- b) () Em concentrações elevadas de eletrólitos, a atividade da solução deve ser levada em consideração.
- c) () Aumento da força iônica diminui a solubilidade dos compostos.
- d) () Com a diminuição da força iônica, a concentração molar se distancia da atividade dos íons.
- e) () A força iônica é calculada levando em consideração somente a concentração molar dos íons e não sua carga.



EQUILÍBRIO QUÍMICO

1 INTRODUÇÃO

Você já deve ter tido a maravilhosa oportunidade de visualizar uma reação química acontecendo. Na maioria das vezes, adicionamos diferentes reagentes, fazemos uso de aquecimento, resfriamento, agitação, entre outras modificações que ajudam a formação do produto. Você ainda poderá ter calculado o quanto de produto foi formado e aprendido sobre reagente limitante, ou ainda sobre pureza de reagentes e produtos. Mas, por que essas e muitas outras reações não possuem rendimento de 100%? Ou seja, por que muitas reações não transformam todos os seus reagentes em moléculas dos produtos?

Além de não fornecerem rendimento de 100% após os primeiros resquíços de surgimento de produto, algumas reações aparentemente param de acontecer, resultando uma incompleta conversão de reagentes em produtos. Quando isso ocorre, dizemos que o sistema atingiu o **equilíbrio químico**.

Ao imaginarmos um sistema em equilíbrio químico é natural pensarmos um sistema em que existem quantidades iguais de reagentes e produtos, e que somente nestas condições o equilíbrio será alcançado. Este pensamento, apesar de possível de acontecer, está equivocado. Para que possamos compreender melhor este assunto, devemos ter em mente que o estado de equilíbrio químico pode ser alcançado com iguais ou diferentes quantidades de reagentes e produtos. Dizemos que um sistema está em equilíbrio químico quando as quantidades molares dos reagentes e produtos (sejam elas iguais ou diferentes) não variam com o tempo. No decorrer deste tópico entenderemos como isto é possível e como poderemos alterar esta situação de equilíbrio (BROWN *et al.*, 2005; ATKINS; JONES, 2012).

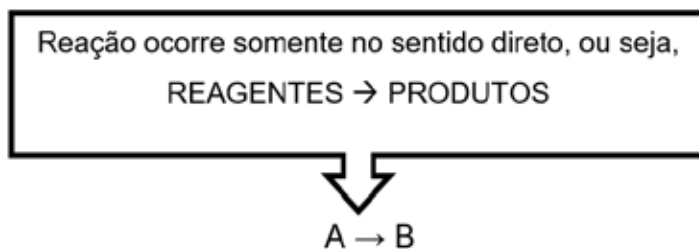
2 CONCEITOS INTRODUTÓRIOS

Para entendermos deste assunto tão importante na vida de um químico, devemos recordar como uma reação química acontece: para uma reação acontecer, as moléculas dos reagentes deverão sofrer uma colisão efetiva, em que ligações são rompidas e novas são formadas, dando origem a uma nova substância. Algumas reações apresentam extrema rapidez, como uma reação de combustão, e outras são extremamente lentas, podendo levar muitos anos, como a formação do diamante a partir do carbono ou a formação do petróleo pela degradação de matéria orgânica.

Podemos definir **equilíbrio químico** como um estágio da reação em que a variação na quantidade de reagentes e produtos não varia no decorrer do tempo. Mas, qual a explicação para este comportamento? Para entendermos melhor, devemos lembrar que temos dois tipos de reações: as reversíveis e as irreversíveis.

Reações irreversíveis: são aquelas em que, quando o produto é formado, ele não retorna a formar o reagente, sendo representada pela seta única (\rightarrow). Por exemplo: $A \rightarrow B$, em que a substância A se converte em B e B não volta a se converter em A.

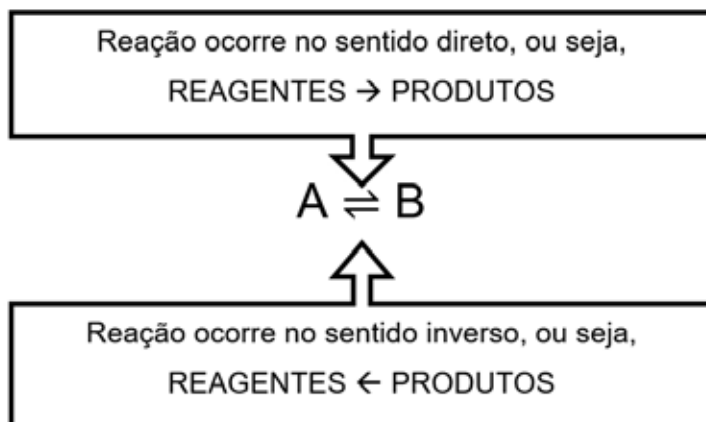
FIGURA 13 – SENTIDO DE REAÇÕES IRREVERSÍVEIS



FONTE: A autora

Reações reversíveis: são aquelas em que o reagente se transforma em produto, mas o produto formado pode voltar a se tornar o reagente, sendo representado pela dupla seta (\rightleftharpoons). Por exemplo: $A \rightleftharpoons B$, em que a substância A se converte em B (reação direta) e B pode se converter em A (reação inversa) (BROWN *et al.*, 2005).

FIGURA 14 – SENTIDO DE REAÇÕES REVERSÍVEIS



FONTE: A autora



LEMBRE-SE SEMPRE: uma reação em equilíbrio químico na qual temos a presença de reagentes e produtos simultaneamente só acontecerá em reações do tipo **irreversíveis**.

Podemos, ainda, adicionar mais um conceito importante: uma reação em equilíbrio químico não está “parada”, como pode parecer. A medida em que o reagente é gasto para formar o produto (reação direta), o produto formado é degradado em reagente (reação inversa). Como este mecanismo acontece com a mesma velocidade, temos a impressão equivocada de que a reação química está “parada”.

Dessa forma podemos ampliar a definição de equilíbrio químico: “Uma reação química, ao atingir o equilíbrio químico, possui velocidades iguais para a reação direta e inversa, fazendo com que quantidades iguais de reagentes e produtos sejam formadas e degradadas ao longo do tempo” (ATKINS; JONES, 2012; SKOOG *et al.*, 2006).

No equilíbrio, reagentes e produtos podem apresentar quantidades molares iguais ou distintas no momento de equilíbrio. Como a velocidade da formação de produtos é igual à velocidade de degradação dos reagentes, aparentemente temos uma reação “parada” e não há alteração na composição química. Dessa forma, dizemos que o equilíbrio químico é um estado **dinâmico** em que reagentes e produtos estão em constante conversão. Uma analogia eficiente é imaginarmos uma pessoa se exercitando em uma esteira: a pessoa se

desloca para frente na mesma velocidade em que a esteira se desloca em sentido contrário, fazendo com que quem visualize externamente pense que a pessoa não está se deslocando, pois não sai do mesmo lugar. Isso não é verdade, apenas ela está em equilíbrio com a esteira!

Este tipo de explicação pode nos ajudar a entender muitos fenômenos naturais e também presentes em diversos processos industriais. Por exemplo, imagine uma solução saturada com corpo de fundo de cloreto de sódio (NaCl) em água. Isso significa que foi adicionado ao solvente quantidade superior ao valor de solubilidade e o excesso de NaCl sólido se deposita ao fundo do recipiente. Ao observarmos externamente, temos a impressão de que a solubilização se encerrou, mas não é verdade. A medida em que uma determinada quantidade do sal que se encontra em excesso se solubiliza, a mesma quantidade do sal previamente solubilizado na água retorna ao estado físico sólido ($\text{NaCl}_{(s)}$) em um processo de recristalização e se deposita no fundo do recipiente, dando a impressão de que a solubilização está parada (BROWN *et al.*, 2005; HARRIS, 2012).

Podemos visualizar este comportamento analisando o gráfico a seguir, que representa o consumo e o surgimento de reagentes e produtos da equação:

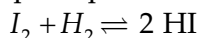
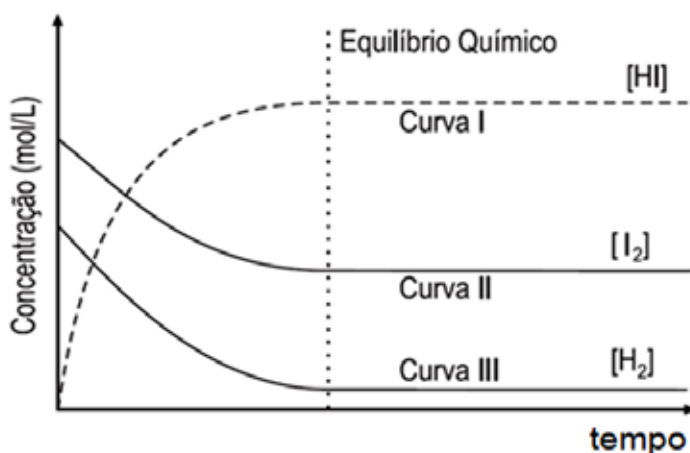


GRÁFICO 2 – CURVA DE EQUILÍBRIO QUÍMICO



FONTE: <<http://quimicaestibular.com.br/caderno-bom/lista-de-exercicios-quimica-prof-raimundo-1o-trimestre-3o-ens-medio-2017/>>. Acesso em: 21 out. 2018.

Podemos observar que inicialmente ocorre o aumento na concentração do produto (HI) ao mesmo tempo em que ocorre o consumo (diminuição das quantidades) dos reagentes (H_2 e I_2). Com o passar do tempo (eixo x), é possível visualizar que as quantidades de reagentes e produtos ficam constantes, ou

seja, a quantidade de produto para de aumentar e os reagentes param de serem consumidos. Este ponto é marcado por uma linha pontilhada vertical no gráfico, indicando o ponto onde a reação entra em equilíbrio dinâmico.

A seguir, veremos como expressar matematicamente a quantidade de reagentes e produtos envolvidos no equilíbrio por meio da constante de equilíbrio químico.

3 CONSTANTE DE EQUILÍBRIO QUÍMICO

Vimos até agora que o equilíbrio químico pode ser definido como estágio de reação em que a velocidade da reação direta é igual à velocidade da reação inversa. Para realizarmos esta igualdade, considere uma reação simples em equilíbrio entre o reagente hipotético A formando o produto B: $A \rightleftharpoons B$.

Pela lei da velocidade, sabemos que para qualquer reação, a velocidade se dá através da multiplicação de uma constante (k) pela concentração dos reagentes desta reação. Sendo assim, temos:



O subíndice das constantes está relacionado com o tipo de reação (d para direta e i para inversa).

Como no equilíbrio as velocidades da reação direta e inversa se igualam, temos a seguinte igualdade:

Velocidade da reação direta = Velocidade da reação inversa

$$k_d \times [A] = k_i \times [B]$$

Isolando as constantes em um lado da equação e as concentrações em outro, temos:

Lembre-se: O k_i está multiplicando [B], portanto passa para o lado oposto da equação dividindo o k_d , enquanto o mesmo ocorre com [A] e [B].

$$\frac{k_d}{k_i} = \frac{[B]}{[A]}$$

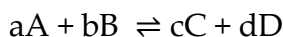
A divisão de duas constantes (k_d/k_i) gera uma nova constante, chamada de constante de equilíbrio. Quando trabalharmos com soluções (líquidos), usaremos o que chamamos de constante de equilíbrio (k_c), pois os valores dos reagentes e produtos são expressos em mol.L⁻¹. Quando trabalharmos com gases, os reagentes e produtos são expressos de acordo com os valores de pressão parcial, sendo a constante chamada de constante de equilíbrio (k_p).

$$k_c = \frac{[B]_{(aq)}}{[A]_{(aq)}} \quad \text{ou} \quad k_c = \frac{[B]_{(g)}}{[A]_{(g)}}$$

Seguiremos agora analisando a constante de equilíbrio que relaciona a concentração molar das espécies (mol.L⁻¹), ou seja, para líquidos. Posteriormente, analisaremos a dos gases. A constante de equilíbrio relaciona a quantidade molar dos produtos de uma reação, representada por B no numerador e pela quantidade molar dos reagentes, representada por A no denominador. Sendo assim, temos:

$$k_c = \frac{[\text{Produtos}]}{[\text{Reagentes}]}$$

Porém, devemos observar a proporção dos reagentes e produtos em uma reação em que os coeficientes estequiométricos de uma equação balanceada devem ser levados em consideração. Sendo assim, considere a seguinte equação química, em que as espécies A e B são reagentes e C e D são produtos. Os valores de a, b, c e d na frente dessas espécies representam os coeficientes estequiométricos.



A constante de equilíbrio para esta equação fica:

$$k_c = \frac{[C]^c \times [D]^d}{[A]^a \times [B]^b}$$

Observe que os coeficientes estequiométricos correspondem às potências de cada componente da reação e que quando há mais de um reagente ou produto realizamos a multiplicação entre eles (ATKINS; JONES, 2012).

Considere a seguinte equação balanceada: $I_2 + H_2 \rightleftharpoons 2 HI$

Como ficará a constante de equilíbrio para esta equação? Da seguinte maneira:

$$k_c = \frac{[HI]^2}{[I_2] \times [H_2]}$$

Como os índices estequiométricos de I_2 e H_2 são iguais a 1 e todo número elevado a 1 é igual a ele mesmo, esta potência não é apresentada nos cálculos da constante de equilíbrio.

Os valores de cada concentração dos reagentes e produtos devem ser expressos em mol.L^{-1} . Você poderá ser levado erroneamente a pensar que a unidade da constante de equilíbrio também seria mol.L^{-1} . **Porém, a constante de equilíbrio é adimensional**, ou seja, não possui unidade. Mas, por quê?

Cada componente da constante é dividido pela condição padrão (1 mol.L^{-1} ou 1 bar no caso de gases), resultando em uma constante adimensional, como pode ser demonstrado a seguir para a mesma equação anterior:

$$k_c = \frac{\frac{(HI \text{ em mol.L}^{-1})^2}{(1 \text{ mol.L}^{-1})^2}}{\frac{[I_2 \text{ em mol.L}^{-1}]}{(1 \text{ mol.L}^{-1})} \times \frac{[H_2 \text{ em mol.L}^{-1}]}{(1 \text{ mol.L}^{-1})}}$$

Cortando as unidades iguais, temos:

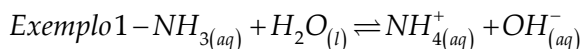
$$k_c = \frac{\frac{(HI \text{ em mol.L}^{-1})^2}{(1 \text{ mol.L}^{-1})^2}}{\frac{[I_2 \text{ em mol.L}^{-1}]}{(1 \text{ mol.L}^{-1})} \times \frac{[H_2 \text{ em mol.L}^{-1}]}{(1 \text{ mol.L}^{-1})}} = \text{constante adimensional}$$

Além disso, para escrevermos a constante de equilíbrio, devemos observar as seguintes regras (ATKINS; JONES, 2012; BROWN *et al.*, 2005):

- Os valores de concentração para reagentes e produtos devem estar em mol.L^{-1} e em bar para gases.
- A constante de equilíbrio é adimensional, ou seja, não possui unidade.
- Os valores de produtos devem ser colocados no numerador e devem conter como expoente os valores dos seus coeficientes estequiométricos. Caso haja mais de um produto, eles devem ser multiplicados no numerador da equação.
- Os valores de reagentes devem ser colocados no denominador e devem conter como expoente os valores dos seus coeficientes estequiométricos. Caso haja mais de um reagente, eles devem ser multiplicados no denominador da equação.

- Muito importante: sólidos e líquidos puros não devem aparecer na expressão matemática da constante de equilíbrio. Estes componentes vêm acompanhados da letra (s) para sólidos e (l) para líquidos puros.

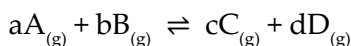
Como ficará a expressão da constante de equilíbrio para a seguinte equação?



Resposta:

$$k_c = \frac{[\text{NH}_4^+_{(aq)}] \times [\text{OH}^-_{(aq)}]}{[\text{NH}_{3(aq)}]}$$

Ao trabalharmos com gases, como dito anteriormente, devemos representar seus valores em relação à pressão parcial (P) de cada componente, conforme indica equação. A expressão da constante de equilíbrio (k_p) para gases é:



A constante de equilíbrio para esta equação, ficará:

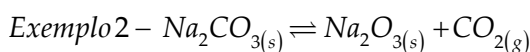
$$k_p = \frac{[P_C]^c \times [P_D]^d}{[P_A]^a \times [P_B]^b}$$

Podemos relacionar K_c e K_p através da seguinte expressão:

$$k_p = k_c \times (RT)^{\Delta n}$$

em que R é a constante universal dos gases $R = 0,082 \text{ atm.L.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ e T é temperatura em Kelvin. Δn é a diferença (subtração) entre a soma dos coeficientes estequiométricos dos produtos com a soma dos coeficientes estequiométricos dos reagentes (ATKINS; JONES, 2012).

Como ficará a expressão da constante de equilíbrio para a seguinte equação?



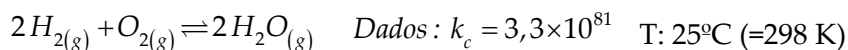
Resposta:

$$k_p = [\text{CO}_2]$$



K_c : Constante de equilíbrio para valores expressos em mol.L⁻¹ (para líquidos).
 K_p : Constante de equilíbrio para valores expressos em atm (para gases).

Por exemplo, considere a seguinte equação e informações, e calcule o valor de k_p :



Resposta:

Δn será: para calcularmos os valores de variação de mol, devemos identificar quantos mols cada um dos reagentes e produtos possui, indicados pelo coeficiente estequiométrico. Esse valor está informado como o número presente na frente de cada uma das moléculas (destacados em negrito na equação do exemplo). Esses valores são:

2 mols para $H_{2(g)}$
 1 mol para $O_{2(g)}$ → Quando não aparece nenhum número, inferimos que seja o número 1
 2 mols para $H_2O_{2(g)}$

Sendo assim, temos:

$\Delta n = 2$ (soma dos coeficientes estequiométricos dos produtos **2** H_2O) – 3 (soma dos coeficientes estequiométricos dos reagentes **2** H_2 + **1** O_2) = -1

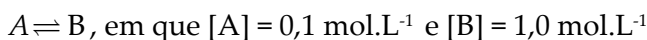
$$k_p = k_c \times (RT)^{\Delta n} = (3,3 \times 10^{81}) \times (0,082 \times 298)^{-1} = 1,35 \times 10^{80}$$

Mas, o que estes valores de constante de equilíbrio significam?

Para compreendermos melhor a ordem de grandeza da constante de equilíbrio, devemos entender a influência da grandeza do numerador e do denominador na constante.

Imaginemos os seguintes casos:

1º caso: numerador (produtos) com valor numérico grande (em maior quantidade) e denominador (reagentes) com valor numérico pequeno (em menor quantidade).



$$K_c = \frac{[B]}{[A]} = \frac{1,0}{0,1} = 10,0$$

Isso quer dizer que quando o valor da constante de equilíbrio é alto, temos maior presença dos produtos (numerador) e menor quantidade dos reagentes (denominador).

2º caso: numerador (produtos) com valor numérico pequeno (em menor quantidade) e denominador (reagentes) com valor numérico grande (em maior quantidade).

$A \rightleftharpoons B$, em que $[A] = 1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ e $[B] = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$

$$K_c = \frac{[B]}{[A]} = \frac{0,1}{1,0} = 0,1$$

Isso quer dizer que quando o valor da constante de equilíbrio é baixo, temos maior presença dos reagentes (denominador) e menor quantidade dos produtos (numerador) (HARRIS, 2012; VOGEL, 2002).



Quando a Constante de Equilíbrio (K_c) for elevada, o equilíbrio químico estará deslocado para os produtos, ou seja, a quantidade de produtos é maior que a de reagentes. A formação dos produtos é favorecida.

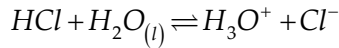
Quando a Constante de Equilíbrio (K_c) for baixa, o equilíbrio químico estará deslocado para os reagentes, ou seja, a quantidade de reagentes é maior que a de produtos. A formação dos reagentes é favorecida.

Para cada tipo de reação em equilíbrio, a constante de equilíbrio recebe um subíndice diferente que indica a natureza dela. Confira alguns exemplos:

- **Constante de equilíbrio de dissociação ácida (K_a)**

Veremos mais detalhes desta constante na unidade seguinte, mas para termos uma ideia geral, a constante de dissociação ácida (K_a) está relacionada a reações de dissociação de substâncias de natureza ácida. A dissociação ocorre tanto para ácidos fracos quanto para ácidos fortes, o que mudará é a extensão da dissociação. Ácidos fortes se dissociam praticamente por completo, enquanto ácidos fracos o fazem com menor proporção.

Considere a dissociação do seguinte ácido forte em água:



A constante de dissociação ácida será:

$$K_a = \frac{[H_3O^+] \times [Cl^-]}{[HCl]}$$

Como é um ácido forte, pouquíssimas moléculas estarão na forma de HCl, tornando o numerador um valor numérico extremamente pequeno. Ao dividirmos um valor numérico relativamente grande (numerador, relativo às espécies dissociadas) por um número muito pequeno (relativo às pouquíssimas moléculas não dissociadas), o valor de K_a tende a um valor infinito. **Sendo assim, não são atribuídos valores de constante de acidez para ácidos fortes.**

Já para ácidos fracos isto não ocorre, pois, os valores tanto de moléculas dissociadas e não dissociadas não são infinitamente pequenos. Os valores das constantes nos ajudam a prever o quanto um determinado ácido está dissociado em solução.

- **Constante de equilíbrio de dissociação básica (K_b)**

A constante de dissociação básica (K_b) está relacionada a reações de dissociação de substâncias de natureza básica. A dissociação ocorre tanto para bases fracas quanto para bases fortes, o que mudará é a extensão da dissociação. Da mesma forma que para as substâncias ácidas, bases fortes se dissociam praticamente por completo enquanto bases fracas o fazem com menor proporção.

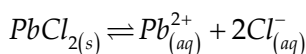
A constante de equilíbrio para bases fortes segue o mesmo raciocínio que para os ácidos fortes: elas tendem a valores infinitos por possuírem pouquíssimas espécies não dissociadas (denominador da expressão da constante de equilíbrio). Sendo assim, não são atribuídas constantes de equilíbrio para bases fortes.

Porém, para bases fracas isso não acontece. Teremos números significativos de espécies dissociadas e não dissociadas em solução, sendo possível assim a atribuição da constante de equilíbrio para bases fracas (SKOOG *et al.*, 2006). Veremos mais detalhes de exemplos e cálculos na Unidade 2.

- **Constante de equilíbrio do produto de solubilidade (K_{ps})**

No equilíbrio químico, substâncias novas podem ser formadas e possuírem uma fase diferente daquela em que originalmente se deu a reação, como por exemplo temos o surgimento de um sólido a partir da mistura de duas substâncias líquidas. Este tipo de equilíbrio é chamado de **heterogêneo**. Um

exemplo de equação que representa este equilíbrio e sua respectiva constante de equilíbrio podem ser observadas a seguir:

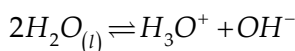


$$K_{ps} = [Pb_{(aq)}^{2+}] \times [Cl_{(aq)}^{-}]^2$$

Lembre-se de que sólidos não entram na expressão matemática do equilíbrio (HARRIS, 2012).

- **Constante de equilíbrio do produto iônico (K_w)**

Como sabemos, a água pode se dissociar em íons hidróxido e hidrônio, como mostra a seguinte equação:



A constante de equilíbrio para esta equação, em que a H_2O não entra na expressão por ser um líquido puro, será dada por:

$$K_w = [H_3O^+] \times [OH^-]$$

Sabemos que a 25°C o produto iônico da água (K_w) possui o valor de 10^{-14} . Dessa maneira, é possível calcular facilmente a quantidade de íons hidrônio e hidroxila em uma solução contendo somente água. Como a molécula de água se dissocia em dois íons (hidrônio e hidroxila), temos que a quantidade de hidroxila será igual à quantidade de íons hidrônio formados para cada molécula de água:

$$[H_3O^+] = [OH^-]$$

A partir desta igualdade, podemos afirmar que podemos obter:

$$K_w = [H_3O^+] \times [OH^-] = [H_3O^+] \times [H_3O^+] = [H_3O^+]^2$$

ou

$$K_w = [H_3O^+] \times [OH^-] = [OH^-] \times [OH^-] = [OH^-]^2$$

Resumindo:

$$[H_3O^+]^2 = [OH^-]^2 = K_w = 10^{-14}$$

Para isolar os valores elevados ao quadrado, tiramos a raiz quadrada de K_w :

$$[H_3O^+] = [OH^-] = \sqrt{K_w} = \sqrt{10^{-14}}$$

Dessa maneira temos que:

$$[H_3O^+] = [OH^-] = 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$$

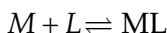
Isso quer dizer que em soluções de água pura, temos a mesma quantidade de íons hidrônio e hidroxila, com $10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$. Aplicando estes valores na expressão do pH, temos que o valor de pH para esta solução é de:

$$pH = -\log[H_3O^+] = -\log 10^{-7} = 7,00$$

Este valor faz sentido uma vez que possuímos quantidades iguais de íons hidrônio (responsáveis pela acidez) e hidroxilas (responsáveis pela basicidade). Quando a solução é ácida (temos mais íons hidrônio que hidroxila) os valores de pH são menores que 7,0 e quando a solução é básica (mais íons hidroxila que hidrônio) os valores de pH são superiores a 7,0 (ATKINS; JONES, 2012).

- **Constante de equilíbrio de formação (β)**

Estes tipos de equações envolvem sempre a formação de um complexo. Este se forma pela união de íon metálico (M) reagindo com um determinado tipo de ligante (L), conforme mostra a equação:

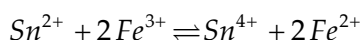


$$K_1 = \beta_1 = \frac{[ML]}{[M] \times [L]}$$

Normalmente as reações envolvendo a formação de complexos podem ocorrer em mais de uma etapa, sendo atribuída uma equação e uma constante de formação para cada etapa de formação do complexo. O subíndice da constante estará relacionado com a sequência de etapas de formação.

- **Constante de equilíbrio redox (K_{redox})**

A constante de equilíbrio redox estará relacionada a reações em que ocorrem troca de elétrons entre seus reagentes para que o produto seja formado. Por exemplo, considere a equação e a expressão de constante de equilíbrio para a reação redox a seguir:



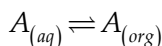
$$K_{\text{redox}} = \frac{[\text{Sn}^{2+}] \times [\text{Fe}^{3+}]^2}{[\text{Sn}^{4+}] \times [\text{Fe}^{2+}]^2}$$

- **Constante de equilíbrio de partição (K_d)**

Este tipo de constante nos ajuda a entender a extensão de determinado analito (orgânico ou inorgânico) se distribuir entre duas fases líquidas imiscíveis, como em uma extração líquido - líquido, por exemplo.

Este tipo de constante nos ajudará a prever o comportamento do analito e também nos auxiliará a escolher os solventes utilizados na separação.

Considere a seguinte equação, em que um determinado analito (A) se encontra parcialmente solubilizado na fase aquosa e parcialmente solubilizado na fase orgânica:



A constante de equilíbrio para esta equação será (RUSSEL, 1994):

$$K_d = \frac{[A_{(org)}]}{[A_{(aq)}]}$$

4 PRINCÍPIO DE LE CHATELIER

Você sabia que a maneira como alteramos o equilíbrio químico das reações teve seu maior desenvolvimento no século XX, na preparação para a Primeira Guerra Mundial? Isso se deve à necessidade de amônia, ingrediente indispensável para a fabricação de bombas.

A reserva natural deste tipo de substância encontra-se no Chile e, mesmo não suprimindo a demanda, era alvo de emboscadas e sabotagem pelos países em guerra. Dessa maneira, fez-se necessária a síntese do composto, de uma maneira rápida e com grande percentual de rendimento.

Os químicos da época sabiam que amônia (NH_3) poderia ser sintetizada a partir dos gases N_2 e H_2 . Ao misturar esses dois gases, o rendimento obtido era baixíssimo, não podendo ser aplicado ao objetivo. A busca por uma solução do problema continuou pelos dois lados dos países que estavam disputando a guerra, uma vez que tal descoberta poderia significar o ganho dela.

O químico alemão Fritz Haber trabalhou incansavelmente no tema e observou o seguinte: ao misturar os dois gases (N_2 e H_2) sob determinadas condições ocorre a pequena formação de amônia e a reação parece parar de formar produto. Sabemos que este estágio é chamado de **equilíbrio químico**. Para solucionar o problema, Haber deveria entender mais sobre como as reações químicas alcançam este estágio e como modificá-lo.

Haber concluiu que o equilíbrio químico é dinâmico e por conta disso se modifica quando condições externas são alteradas. Quando modificamos uma dessas condições, o equilíbrio é alterado, de forma a compensar a alteração realizada. Por exemplo, ao adicionar um determinado composto, ele ajustará o equilíbrio consumindo o excesso adicionado e formando mais produto, por exemplo (ATKINS; JONES, 2012).

Quem identificou as condições necessárias para alterarmos o equilíbrio foi o químico francês Henri Le Chatelier, que definiu o princípio geral: “Quando uma perturbação exterior é aplicada a um sistema em equilíbrio dinâmico, ele tende a se ajustar para reduzir ao mínimo o efeito da perturbação” (ATKINS; JONES, 2012 p. 405; BROWN *et al.*, 2005, p. 549).

Mas, afinal quais são as perturbações que podem ocorrer em um equilíbrio dinâmico?

- adição e remoção de substâncias (reagentes ou produtos);
- modificação da pressão (para substâncias gasosas);
- modificação da temperatura.

Veremos com mais detalhes cada uma destas perturbações:

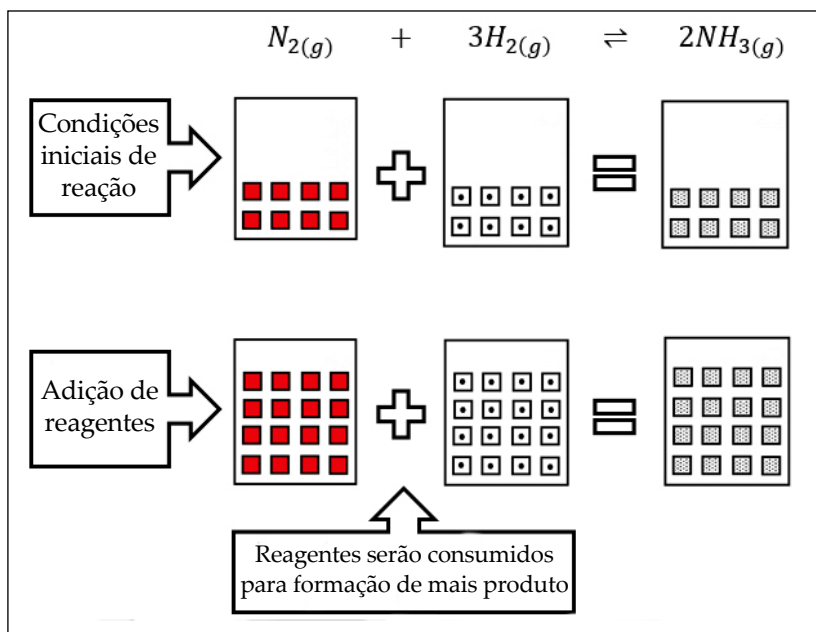
- **Adição e remoção de substâncias (reagentes ou produtos):**

Pensando ainda no sistema desenvolvido por Haber, ao adicionarmos mais gás H_2 e N_2 ao sistema reacional, obteremos mais produtos, uma vez que o equilíbrio tentará compensar a perturbação (acrécimo de reagente) com o gasto deste produzindo mais produto (NH_3).

Se no lugar de H_2 e N_2 tivéssemos adicionado mais NH_3 (produto) para compensar este acréscimo, o equilíbrio químico teria consumido o excesso e transformado a substância em mais moléculas de reagente (H_2 e N_2), o que não ajudaria o processo de síntese de Haber.

Para compreendermos melhor o efeito da adição de reagentes e produtos, vamos observar a figura a seguir que representa a equação de Haber e a adição de reagentes:

FIGURA 15 – MODIFICAÇÃO DO EQUILÍBRIO PELA ADIÇÃO DE REAGENTES



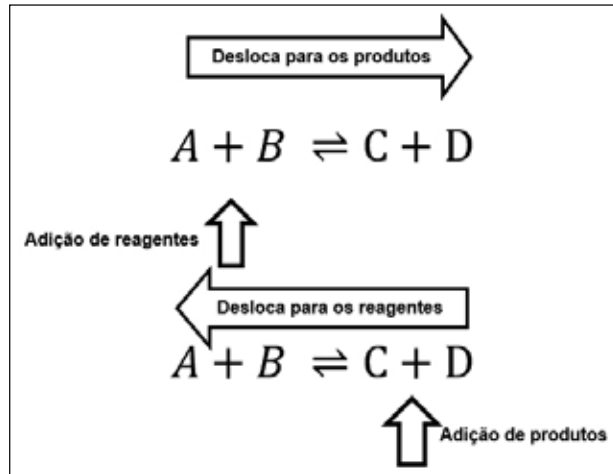
FONTE: A autora

A adição de reagentes faz com que o equilíbrio se desloque em direção à formação de produtos, uma vez que para compensar a perturbação realizada o equilíbrio gastará a adição realizada para a formação de mais moléculas de produto.

E quando ocorre a adição de produtos? O mesmo pensamento ainda é válido. Ao adicionarmos moléculas do produto, o equilíbrio irá se deslocar no sentido de formação dos reagentes, uma vez que o equilíbrio gastará a adição realizada de produtos para a formação de moléculas de reagentes como forma de compensar a perturbação realizada (ATKINS; JONES, 2012).

Para resumir, considere o esquema a seguir para a seguinte equação:

FIGURA 16 – DESLOCAMENTO DA REAÇÃO EM FUNÇÃO DA ADIÇÃO DE REAGENTES E PRODUTOS



FONTE: A autora

E a retirada de substâncias? Ao retirarmos alguma substância (reagente ou produto), o equilíbrio se ajustará a fim de compensar a retirada, formando mais da substância retirada em questão.

Retirada de reagentes

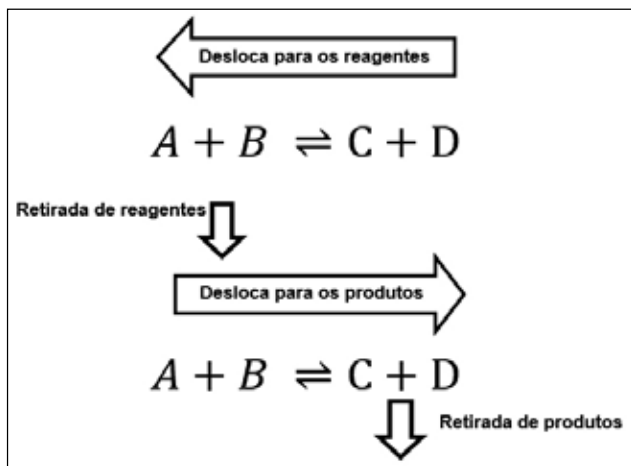
Quando retiramos reagentes, o equilíbrio se ajustará a fim de compensar a perturbação realizada, formando mais moléculas de reagentes, degradando as moléculas dos produtos.

Retirada de produtos

Quando retiramos produtos, o equilíbrio se ajustará a fim de compensar a perturbação realizada, formando mais moléculas de produtos, unindo as moléculas dos reagentes.

Para resumir, considere o esquema a seguir para a seguinte equação:

FIGURA 17 – DESLOCAMENTO DA REAÇÃO EM FUNÇÃO DA RETIRADA DE REAGENTES E PRODUTOS

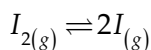


FONTE: A autora

• Modificação da pressão (para substâncias gasosas)

Quando trabalhamos com substâncias gasosas, a alteração na pressão e, conseqüentemente, no volume da reação, altera o espaço de confinamento dos gases, alterando também a velocidade com que as moléculas se chocam.

Ao aumentarmos a pressão de um sistema reacional, estamos diminuindo o volume. De acordo com o princípio de Le Chatelier, o equilíbrio deve ser alterado de forma que este efeito seja reduzido sobre a reação. Para entendermos este raciocínio para gases, veja a seguinte equação:

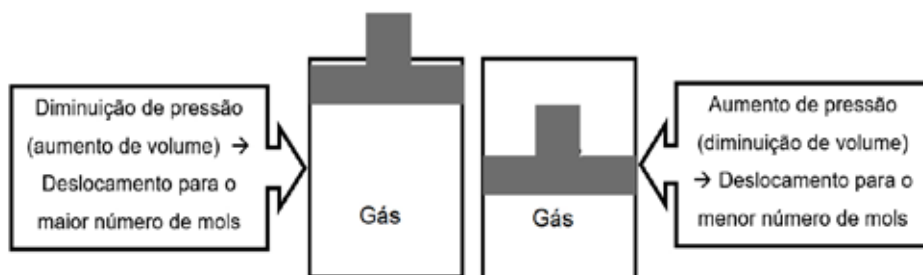


Observe que 1 mol de moléculas de I_2 se decompõe para formar 2 mols de iodo. A reação direta faz com que aumente o número de partículas (aumenta o número de mols), uma vez que a molécula se rompe. Quando comprimimos esta mistura (diminuimos seu volume), a composição do equilíbrio tende a se deslocar na direção do menor número de partículas, ou seja, neste caso em direção ao reagente. Isso faz com que o efeito do aumento da pressão seja reduzido.

Agora, quando diminuimos a pressão (aumentamos o volume), a composição do equilíbrio tende a se deslocar na direção do maior número de partículas, ou seja, neste caso em direção ao produto. Isso faz com que o efeito da diminuição da pressão seja reduzido e o maior volume seja ocupado (ATKINS; JONES, 2012; BROWN *et al.*, 2005).

Observe a figura seguinte que apresenta um cilindro contendo um pistão e mostra a compressão e descompressão das moléculas de um determinado gás:

FIGURA 18 – MODIFICAÇÃO DO EQUILÍBRIO PELA MODIFICAÇÃO DA PRESSÃO



FONTE: A autora

• Modificação da temperatura

As modificações que vimos até aqui (concentração e pressão) não alteram o valor numérico da constante de equilíbrio. O que muda é a quantidade de reagente e produto, mas a relação (divisão) entre os valores, que dá origem a constante, permanece igual.

Porém, a constante de equilíbrio será alterada quando mudarmos a temperatura de uma determinada reação. Vamos analisar a influência da modificação da temperatura para reações endotérmicas e exotérmicas.



Para lembrar:

Reações endotérmicas: reações que precisam absorver calor da vizinhança para formação do produto. O ΔH desta reação é maior que zero.

Reações exotérmicas: reações que precisam liberar calor para a vizinhança para a formação do produto. O ΔH desta reação é menor que zero.

o Reações endotérmicas ($\Delta H > 0$)

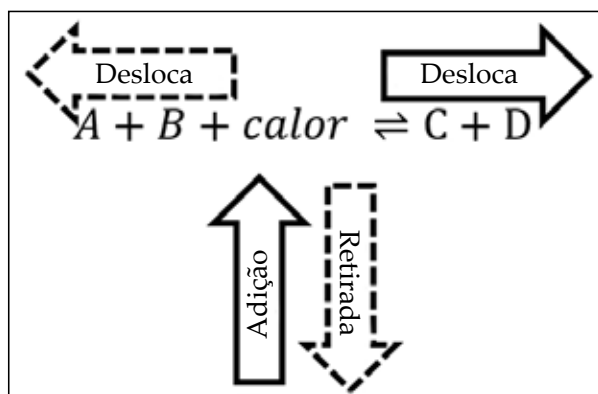
Este tipo de reação precisa ABSORVER calor da vizinhança para a formação do produto. Se ao aquecermos, adicionarmos calor a este sistema, estaremos favorecendo a condição de formação de produtos. Agora, se retirarmos calor colocando a reação em um banho de gelo, por exemplo, estamos retirando o calor que é a condição ideal para formar os reagentes. Ao retirarmos calor de uma reação endotérmica, estaremos favorecendo os reagentes. Ao adicionarmos, favorecemos os produtos.

Existe outra maneira de raciocinarmos o mesmo pensamento. Como dito antes, reações endotérmicas necessitam calor para a formação dos produtos. Sendo assim, podemos ver o calor como um requisito necessário para a reação formar os produtos. Podemos inseri-lo como um reagente, como mostra a equação a seguir:



Ao tratarmos o calor como um reagente, sabemos que adicionando mais calor (reagente), o equilíbrio se ajustará a fim de consumir a adição realizada formando mais produto. Da mesma maneira que a retirada de calor (reagente) fará com que o equilíbrio adicione mais do componente retirado, deslocando o equilíbrio em direção à formação de reagentes. Observe a figura a seguir que representa este processo para uma reação endotérmica:

FIGURA 19 – MODIFICAÇÃO DA TEMPERATURA PARA REAÇÃO ENDOTÉRMICA



FONTE: A autora

o Reações exotérmicas ($\Delta H < 0$)

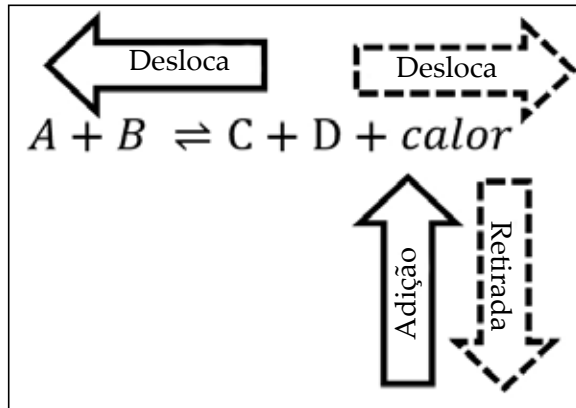
Este tipo de reação precisa LIBERAR calor para a vizinhança para a formação do produto. Se retirarmos calor deste sistema, ao colocarmos em um banho de gelo, estamos favorecendo a condição de formação de produtos. Agora, ao aquecermos, estamos fornecendo calor, condição ideal para formar os reagentes. Ao retirarmos calor de uma reação exotérmica, favorecemos os produtos. Ao aquecermos, favorecemos os reagentes.

Existe outra maneira de raciocinarmos o mesmo pensamento. Como dito antes, reações exotérmicas liberam calor para a formação dos produtos. Sendo assim, podemos ver a liberação do calor como um requisito necessário para a reação formar os produtos. Podemos inseri-lo como um produto, uma vez que ele é liberado, como mostra a equação a seguir:



Ao tratarmos o calor como um produto, sabemos que adicionando mais calor (produto), o equilíbrio se ajustará a fim de consumir a adição realizada, formando mais reagente. Da mesma maneira que a retirada de calor (reagente) fará com que o equilíbrio adicione mais do componente retirado, deslocando o equilíbrio em direção à formação dos produtos (ATKINS; JONES, 2012; MAHAN; MYERS, 1995). Observe a seguir a figura que representa este processo para uma reação endotérmica:

FIGURA 20 – MODIFICAÇÃO DA TEMPERATURA PARA REAÇÃO EXOTÉRMICA



FONTE: A autora

Como relacionamos agora o aumento da temperatura com a constante de equilíbrio?

Já estudamos que um elevado valor da constante de equilíbrio significa que os produtos são favorecidos, enquanto um pequeno valor da constante de equilíbrio significa que os reagentes são favorecidos. Sendo assim, temos:

Reações endotérmicas:

Aumento de temperatura (favorecimento de produtos) → aumento do valor de K_c

Diminuição da temperatura (favorecimento de reagentes) → diminuição do valor de K_c

Reações exotérmicas:

Aumento de temperatura (favorecimento de reagentes) → diminuição do valor de K_c

Diminuição da temperatura (favorecimento de produtos) → aumento do valor de K_c (ATKINS; JONES, 2012).

EXPERIMENTO – GALINHO DA CHUVA

Você conhece o galinho da chuva? Um objeto que muda sua coloração conforme a previsão de chuva para o período.

FIGURA 21 – GALINHO DA CHUVA



FONTE: <<https://abrilvejas.files.wordpress.com/2017/05/galinho-do-tempo.jpg?quality=70&strip=info&w=650&h=371>>. Acesso em: 21 out. 2018.

Como isso é possível? Neste experimento conheceremos como o galinho da chuva funciona através dos princípios do equilíbrio químico.

MATERIAIS E REAGENTES

- galinho da chuva;
- secador de cabelo;
- frasco borrifador de água;
- 2 frascos que caibam o galinho dentro.

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Colocar o galinho dentro de um dos frascos, borrifar água nele e observar sua cor.

Colocar o galinho dentro de outro frasco e, com auxílio do secador, assoprar ar quente sobre ele e observar a cor.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

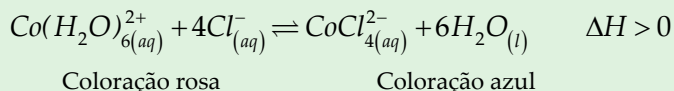
Ao borrifar água: coloração rosa.

Ao aquecer: coloração azul.

Mas, por que isso acontece?

O galinho da chuva normalmente é feito de material plástico recoberto com uma fina camada de tecido. Este tecido possui uma substância chamada de cloreto de cobalto (CoCl_4^{2-}).

A equação em equilíbrio desta substância com a umidade do ar é a seguinte:



Borrifar água sobre o galinho é como adicionar água à reação (localizada nos produtos). Para o equilíbrio reajustar esta perturbação, ele é deslocado em sentido à formação dos reagentes de coloração rosa. Assim, quando o tempo está para chuva (alta umidade do ar), o galo adquire esta coloração.

Quando aquecemos estamos retirando a água (localizada nos produtos). Dessa maneira, para o equilíbrio reajustar esta perturbação, ele é deslocado em sentido a formação dos produtos, de coloração azul. Assim, quando o tempo está seco (baixa umidade do ar), o galo adquire esta coloração.

FONTE: <http://bdm.unb.br/bitstream/10483/13855/1/2016_GustavodeQueirozCampos.pdf>. Acesso em: 28 out. 2018.



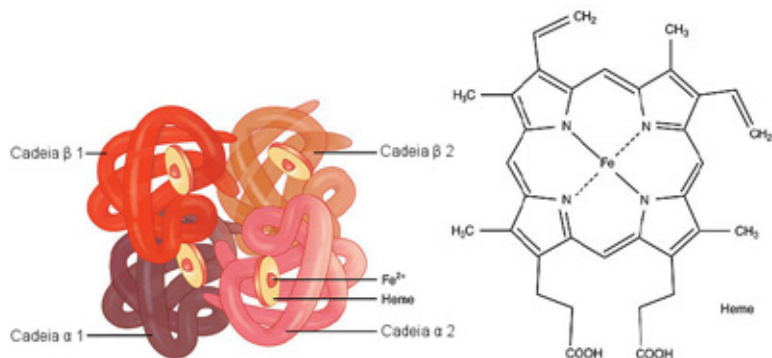
HEMOGLOBINA E RESPIRAÇÃO CELULAR

Você sabia que a sua respiração acontece somente pela presença de equilíbrio químico no sangue? Nossa respiração é proveniente da interação de uma proteína chamada hemoglobina com o oxigênio. Esta proteína "carrega" o oxigênio dos pulmões e leva para o restante dos tecidos através da corrente sanguínea.

Como dito anteriormente, a hemoglobina é uma proteína muito importante para a manutenção da vida. Ela é a responsável pela coloração vermelha do sangue, estando presente nas células do sangue de todos os vertebrados e poucos invertebrados.

A palavra hemoglobina está relacionada a sua estrutura, pois esta proteína possui uma estrutura globular, associada a 4 grupamentos chamados heme. O grupamento heme possui uma estrutura com anéis chamado porfirina e cada unidade possui um íon de ferro (Fe^{2+}). A estrutura e o grupamento heme podem ser visualizados na figura a seguir:

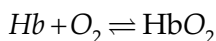
FIGURA – ESTRUTURA DA HEMOGLOBINA



FONTE: < <https://www.infoescola.com/wp-content/uploads/2008/06/hemoglobina.jpg>>. Acesso em: 21 out. 2018.

Esta molécula é sintetizada junto com a produção de hemácias, pela medula óssea. A ligação do oxigênio com a hemoglobina inicia nos pulmões, órgão responsável pela entrada de O_2 no nosso corpo. A ligação entre a molécula e o oxigênio se dá através da ligação da molécula de O_2 com o ferro presente no grupamento heme da molécula. Como cada molécula de hemoglobina possui 4 grupamentos *heme*, cada molécula é capaz de se ligar a 4 moléculas de O_2 .

Ao se ligar com o oxigênio, a hemoglobina (Hb) forma um complexo (hemoglobina + oxigênio) chamado de oxiemoglobina (HbO_2). Esta reação é do tipo reversível. Isso faz muito sentido, uma vez que este oxigênio ligado à estrutura da hemoglobina precisa ser liberado em tecidos que necessitam dele. Esta equação reversível pode ser vista a seguir:



Quando a hemoglobina chega aos pulmões, encontra um ambiente rico em O_2 . Podemos imaginar que estamos adicionando o reagente (O_2) e formando com facilidade o complexo oxiemoglobina (HbO_2), produto da equação.

Quando este complexo (hemoglobina + O_2) chega em tecidos com baixa concentração de O_2 , para restaurar o equilíbrio, o complexo é desfeito e ocorre a liberação do O_2 para a respiração celular e hemoglobina livre. O O_2 é aproveitado pelas células no processo de respiração celular e a hemoglobina livre retorna em direção aos pulmões, pela corrente sanguínea, para novamente repetir o processo.

Por conta de a hemoglobina possuir ferro em sua estrutura, uma vez que nosso organismo está deficiente dele, pode ocorrer anemia. Sentimos cansaço e sono ao apresentarmos anemia, pois o oxigênio não é transportado de maneira adequada.

FONTE: NELSON, D. L.; COX, M. M. **Princípios de bioquímica de Lehninger**. 6. ed. Porto Alegre: Artmed, 2014.



Caro acadêmico! Indicamos alguns links com conteúdos interessantes a respeito de Equilíbrio Químico, assunto deste tópico. Vale a pena conferir:

<http://qnesc.sbg.org.br/online/qnesc25/ccd02.pdf>

<http://clubedaquimica.com/wp-content/uploads/2016/08/equilibrio.pdf>

<http://qnesc.sbg.org.br/online/qnesc27/04-ibero-3.pdf>

LEITURA COMPLEMENTAR

CHUVA ÁCIDA: UM EXPERIMENTO PARA INTRODUIR CONCEITOS DE EQUILÍBRIO QUÍMICO E ACIDEZ

Daltamir J. Maia
Wilson A. Gazotti
Maria C. Canela
Aline E. Siqueira

“A chuva ácida já vem sendo bastante abordada e tem sido usada para introduzir os conceitos de acidez e basicidade no Ensino Médio, em uma tentativa de aproximar a Química do cotidiano do aluno. Considerado tema transversal obrigatório pelos PCN (Parâmetros Curriculares Nacionais), o meio ambiente passou a ser utilizado como tema de estudo para o ensino de várias disciplinas, principalmente a Química. Os conteúdos relacionados com o assunto são de grande interesse e permitem ao aluno conhecer e entender as transformações que ocorrem em seu meio, desenvolvendo o senso crítico da necessidade da conservação e preservação do meio ambiente. A chuva ácida é um fenômeno causado pela poluição da atmosfera. Ela pode acarretar muitos problemas para as plantas, animais, solo, água, construções e, também, às pessoas. A chuva ácida reage com metais e carbonatos, atacando muitos materiais usados na construção civil, como mármore e calcários. Os óxidos de enxofre (SO_2 e SO_3) e de nitrogênio (N_2O , NO e NO_2) presentes na atmosfera formam ácidos fortes, aumentando a acidez da água da chuva. No experimento aqui apresentado também podem ser exploradas as reações químicas em fase gasosa e a ação do ácido em compostos carbonatados, os aspectos dinâmicos e qualitativos do equilíbrio químico, além dos processos de mudança de estado físico. Finalmente, o aluno pode conhecer como se forma um dos componentes da chuva ácida e o que acontece com monumentos feitos de alguns materiais, como o mármore, quando expostos por vários anos a esse tipo de poluição atmosférica.

Quando uma reação reversível, isto é, aquela que se processa nos dois sentidos, acontece em um sistema fechado, depois de algum tempo, característico para cada reação, estabelece-se um equilíbrio químico. Isto quer dizer que, nesse ponto, as velocidades da reação direta (formação) e da reação inversa (decomposição) são iguais. Outra característica do equilíbrio é que as concentrações de todas as espécies presentes permanecem constantes (isto não significa que elas sejam iguais). É exatamente neste ponto que surgem as maiores dificuldades dos alunos entenderem o significado de um equilíbrio químico. Conforme já ilustrado muito bem em um artigo publicado em Química Nova na Escola (Machado e Aragão, 1996), os estudantes lidam satisfatoriamente bem com problemas quantitativos de equilíbrio, mas demonstram grandes dificuldades em analisar qualitativamente um equilíbrio. Isto demonstra claramente que os estudantes acabam sendo “treinados” a resolver problemas, mas não a entender o que está acontecendo. Talvez o maior problema encontrado pelo professor é fazer o aluno entender que o equilíbrio é dinâmico, isto é, que quando um equilíbrio é atingido as reações não param de acontecer, mas simplesmente acontecem com a mesma velocidade nos dois sentidos. Uma maneira simples e bastante eficiente para esclarecer esses conceitos é tentar encontrar exemplos que ilustrem as mudanças ocorridas num equilíbrio pela alteração da temperatura, pressão ou concentração. Neste caso, o exemplo mais utilizado pelos livros didáticos é o equilíbrio $2\text{NO}_{2(g)} \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_{4(g)}$ por uma razão muito simples: esses gases apresentam colorações diferentes: enquanto o NO_2 é castanho avermelhado, o N_2O_4 é incolor. Assim, quando “deslocamos” o equilíbrio em um sentido ou em outro, podemos verificar facilmente um aumento ou diminuição na intensidade da coloração avermelhada, “denunciando” para onde o equilíbrio está sendo deslocado. Este artigo apresenta um roteiro simples de obtenção desse equilíbrio, através do uso de dois reagentes relativamente simples de serem encontrados em laboratório: fio de cobre e ácido nítrico.

FONTE: Adaptado de: <<http://qnesc.sbq.org.br/online/qnesc21/v21a09.pdf>>. Acesso em: 17 maio 2019.

RESUMO DO TÓPICO 3

Neste tópico, você aprendeu que:

- **Reações irreversíveis:** são aquelas que quando o produto é formado ele não retorna a formar o reagente, sendo representada pela seta única (\rightarrow).
- **Reações reversíveis:** são aquelas em que o reagente se transforma em produto, mas o produto formado pode voltar a se tornar o reagente, sendo representado pela dupla seta (\rightleftharpoons).
- Uma reação em equilíbrio químico só irá acontecer em reações do tipo **irreversíveis**, na quais temos a presença de reagentes e produtos simultaneamente.
- Uma reação química, ao atingir o equilíbrio químico, possui velocidades iguais para a reação direta e inversa, fazendo com que quantidades iguais de reagentes e produtos sejam formadas e degradadas ao longo do tempo.
- O equilíbrio químico é dinâmico. As reações direta e inversa acontecem simultaneamente.
- Para uma determinada equação: $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$ a constante de equilíbrio é:

$$K_c = \frac{[C]^c \times [D]^d}{[A]^a \times [B]^b}$$

- A constante de equilíbrio é adimensional.
- Para a construção da constante de equilíbrio devemos observar as seguintes regras:
 - o os valores de concentração para reagentes e produtos devem estar em mol.L⁻¹ e em bar para gases;
 - o a constante de equilíbrio é adimensional, ou seja, não possui unidade;
 - o os valores de produtos devem ser colocados no numerador e devem conter como expoente os valores dos seus coeficientes estequiométricos. Caso haja mais de um produto, os mesmos devem ser multiplicados no numerador da equação;
 - o os valores de reagentes devem ser colocados no denominador e devem conter como expoente os valores dos seus coeficientes estequiométricos. Caso haja mais de um reagente, os mesmos devem ser multiplicados no denominador da equação;

o muito importante: sólidos e líquidos puros não devem ser aparecer na expressão matemática da constante de equilíbrio. Estes componentes vêm acompanhado da letra (s) para sólidos e (l) para líquidos puros.

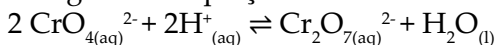
- Podemos relacionar K_c e K_p através da seguinte expressão: $k_p = k_c \times (RT)^{\Delta n}$
- Quando a Constante de Equilíbrio (K_c) for elevada, o equilíbrio químico estará deslocado para os produtos, ou seja, a quantidade de produtos é maior que a de reagentes. Isso quer dizer que a formação dos produtos é favorecida.
- Quando a Constante de Equilíbrio (K_c) for baixa, o equilíbrio químico estará deslocado para os reagentes, ou seja, a quantidade de reagentes é maior que a de produtos. Isso quer dizer que a formação dos reagentes é favorecida.
- Os tipos de constante de equilíbrio são: Constante de equilíbrio de dissociação ácida (K_a); constante de equilíbrio de dissociação básica (K_b); constante equilíbrio do produto de solubilidade (K_{ps}); constante de equilíbrio do produto iônico (K_w); constante de equilíbrio de formação (β); constante de equilíbrio redox (K_{redox}) e constante de equilíbrio de partição (K_d)
- O Princípio de Le Chatelier diz que quando o equilíbrio químico é perturbado, a reação se desloca no sentido de compensar a força atuante sobre o sistema. Podemos perturbar o equilíbrio adicionando ou removendo substâncias, alterando a pressão (para gases) e modificando a temperatura da reação.
- Ao adicionarmos reagentes, a formação de produtos é favorecida. Já na adição de produtos, a formação de reagentes é favorecida.
- Ao removermos os reagentes, a formação de reagentes é favorecida. Na remoção de produtos: a formação de produtos é favorecida.
- Ao aumentarmos a pressão (diminuição de volume), a reação desloca no sentido da formação do menor número de mols. Já na diminuição de pressão (aumento de volume), ocorre o deslocamento para o maior número de mols.
- Sobre a alteração do equilíbrio para **Reações Endotérmicas**: o aumento de temperatura para este tipo de equação leva a um favorecimento de produtos e proporciona um aumento do valor de K_c . Já uma diminuição da temperatura neste tipo de equação, leva a um favorecimento de reagentes e proporciona uma diminuição do valor de K_c .
- Sobre a alteração do equilíbrio para **Reações Exotérmicas**: o aumento de temperatura para este tipo de equação leva a um favorecimento de reagentes e proporciona uma diminuição do valor de K_c . Já uma diminuição da temperatura neste tipo de equação, leva a um favorecimento de produtos e proporciona um aumento do valor de K_c .



1 Sobre equilíbrio químico, assinale a alternativa CORRETA:

- a) () O equilíbrio químico pode ser definido como a igualdade da velocidade da reação direta e inversa. Além disso, dizemos que o equilíbrio químico é dinâmico, ou seja, as reações direta e inversa acontecem simultaneamente na mesma velocidade.
- b) () Em uma reação em equilíbrio químico, as quantidades de reagentes e produtos devem ser obrigatoriamente iguais.
- c) () No cálculo da constante de equilíbrio para substâncias expressas mol.L⁻¹, sua unidade também será mol.L⁻¹.
- d) () Independentemente do estado físico da matéria, toda substância deve ser incluída na constante de equilíbrio químico.
- e) () Quanto maior o valor da constante de equilíbrio, maior a presença de reagentes na reação.

2 (FUVEST-90) Em solução aquosa, íons cromato (CrO₄)²⁻, de cor amarela, coexistem em equilíbrio com íons dicromato (Cr₂O₇)²⁻, de cor alaranjada, segundo a equação:

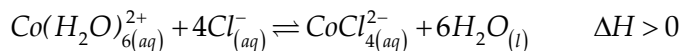


FONTE: <https://arquivo.fuvest.br/fuvest/1990/fuvest_1990_prova_primeira_fase.pdf>. Acesso em: 17 maio 2019.

A coloração alaranjada torna-se mais intensa quando se:

- a) () adiciona OH⁻.
- b) () diminui o pH.
- c) () aumenta a pressão.
- d) () acrescenta mais água.
- e) () retira H⁺.

3 (UFC-2003) A aplicação do princípio de Le Chatelier possibilita o controle da direção e da extensão de uma determinada reação química. Um exemplo típico é o equilíbrio entre as formas cor de rosa e azul dos íons cobalto.



Coloração rosa

Coloração azul

Assinale a alternativa que apresenta uma ação sobre o sistema, que favorece a formação da solução de cor azul:

FONTE: <<http://titan2.ccv.ufc.br/downlv03.php>>. Acesso em: 17 maio 2019.

- a) () Diminuição da concentração de Cl^- .
- b) () Diminuição da temperatura.
- c) () Diluição da solução.
- d) () Aumento da concentração de água.
- e) () Adição de cloreto de sódio aquoso

4 (UFPB-2006) O estudo da síntese da amônia, $\text{N}_{2(g)} + 3\text{H}_{2(g)} \rightleftharpoons 2\text{NH}_{3(g)}$, bem como o seu controle, é de fundamental importância, tendo em vista a crescente demanda de fertilizantes à base de nitrogênio, um nutriente essencial ao crescimento dos vegetais. Com respeito à síntese da amônia, é CORRETO afirmar:

FONTE: < <http://www.mat.ufpb.br/vestibular/> >. Acesso em: 17 maio 2019.

- a) () O aumento da pressão total aumenta a produção de nitrogênio.
- b) () A diminuição da pressão total aumenta a produção de amônia.
- c) () O aumento da pressão total desloca o equilíbrio para a produção de amônia.
- d) () O aumento da pressão total desloca o equilíbrio para o lado de maior volume.
- e) () A pressão não exerce nenhuma influência sobre o equilíbrio da reação.

REAÇÕES ÁCIDO-BASE, SOLUBILIDADE, OXIRREDUÇÃO E COMPLEXAÇÃO

OBJETIVOS DE APRENDIZAGEM

A partir do estudo desta unidade, você deverá ser capaz de:

- discutir os conceitos de reações químicas;
- conhecer as características dos diferentes tipos de equações químicas;
- identificar os tipos de reações químicas em equilíbrio;
- aprender alguns cálculos básicos envolvidos nestas equações;
- interpretar os valores da constante de equilíbrio.

PLANO DE ESTUDOS

Esta unidade está dividida em três tópicos. No decorrer da unidade você encontrará autoatividades com o objetivo de reforçar o conteúdo apresentado.

TÓPICO 1 – EQUILÍBRIO QUÍMICO ÁCIDO-BASE

TÓPICO 2 – EQUILÍBRIO QUÍMICO DE PRECIPITAÇÃO

TÓPICO 3 – EQUILÍBRIO QUÍMICO DE OXIRREDUÇÃO E
COMPLEXAÇÃO



EQUILÍBRIO QUÍMICO ÁCIDO-BASE

1 INTRODUÇÃO

Você sabe, acadêmico, como surgiu a classificação das substâncias como ácidas ou básicas? Através das propriedades organolépticas, ou seja, aquelas que podem ser identificadas através das sensações. A palavra “ácido” é proveniente do latim *acidus*, que significa azedo. Sendo assim, todas as substâncias que possuíam um sabor azedo ou ainda adstringente eram classificadas como ácidas. Uma substância muito comum desde o início da civilização que possui essas características é o vinagre. Sabemos hoje que o vinagre possui o ácido acético (CH_3COOH) responsável pelas propriedades ácidas da substância.

Já as substâncias básicas possuem um sabor mais amargo, são escorregadias ao tato (como em alguns produtos de limpeza) e podem causar uma sensação de “amarrar” a boca, como ao comer um caqui verde. A palavra “base” é proveniente do inglês arcaico *debase*, que significa abaixar, rebaixar o valor de algo. Algumas vezes podemos nos referir à substância básica como alcalina, em que esta palavra é derivada do árabe *al-qali*, que significa cinzas de plantas.

Porém, você deve imaginar que ingerir substâncias químicas para então classificá-las pode ser muito perigoso em um laboratório de química. Com o avanço da tecnologia e conhecimento científico, foi possível elaborar teorias, posteriormente comprovadas, na intenção de conhecer como essas substâncias existem em solução e como podemos identificá-las. As teorias mais utilizadas são de Arrhenius (1887), de Brønsted-Lowry (1923) e de Lewis (1923) (FILHO, 2016; HARRIS, 2012).

Uma vez definida cientificamente a composição de substâncias ácidas e básicas, deu-se início ao desenvolvimento dos estudos sobre o equilíbrio químico envolvido neste tipo de equação, ou seja, o equilíbrio de reações ácido-base. Este assunto será abordado com maior profundidade neste tópico. Vamos iniciar os nossos estudos?

2 TEORIAS ÁCIDO-BASE

Este assunto é também abordado em outras disciplinas na definição de substâncias ácidas e básicas. Porém, devemos relembrar as definições para que o conteúdo de equilíbrio ácido-base seja corretamente compreendido. Abordaremos as teorias sobre ácidos e bases de Arrhenius (1887), de Brønsted-Lowry (1923) e de Lewis (1923).

2.1 TEORIA ÁCIDO-BASE DE ARRHENIUS

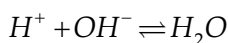
Svante August Arrhenius foi um químico sueco que, após muitos experimentos, definiu que uma substância para ser classificada como ácida deve conter pelo menos um hidrogênio em sua fórmula molecular e, que ao entrar em contato com a água, este hidrogênio presente na molécula se dissociaria em solução, ou seja, se desprenderia da molécula e ficaria livre na forma de íon (H^+).

Já as moléculas classificadas como bases deveriam conter o íon hidroxila (OH) em sua fórmula molecular. Ao entrarem em contato com a água, essas moléculas se dissociam e formam o íon OH^- livre em solução.

Os íons H^+ e os OH^- são responsáveis pelas características ácidas e básicas da solução, respectivamente. Podemos descrever em equações a dissociação ácida do HCl (ácido clorídrico) e do $NaOH$ (hidróxido de sódio), como mostra a seguir:



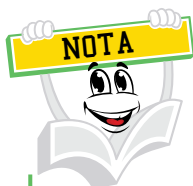
Arrhenius ainda acrescenta em sua teoria que ao misturarmos uma substância ácida com uma básica ocorre a neutralização. Uma vez que misturamos os íons H^+ (proveniente dos ácidos) e OH^- (proveniente das bases) ocorre a formação de uma molécula neutra, a água, conforme a seguinte equação:



Apesar de trazer inúmeras contribuições e esclarecimentos para a época, esta teoria apresenta algumas limitações, como a restrição da formação de ácidos e bases pela presença de água. Além disso, esta teoria não consegue explicar a basicidade de espécies como a NH_3 (amônia), que não possuem hidroxila. Dessa maneira, surgem outras teorias que complementam o pensamento de Arrhenius, como as teorias a seguir (FILHO, 2016; HAGE; CAR, 2012).

2.2 TEORIA ÁCIDO-BASE DE BRÖNSTED-LOWRY

Johannes Nicolaus Brønsted e Thomas Martin Lowry propõem uma teoria mais ampla que a teoria de Arrhenius. Brønsted e Lowry classificam as substâncias pela capacidade de doar ou receber prótons. Esta teoria também pode ser chamada de teoria protônica. Mas, afinal, o que é este próton? O próton discutido nesta teoria nada mais é do que o íon H^+ . Você deve lembrar que o elemento hidrogênio possui um elétron e um próton. Ao perder seu único elétron, este elemento recebe a carga positiva que sinaliza esta perda e resulta em um único próton (FILHO, 2016; BROWN, 2005; ATKINS; JONES, 2012).

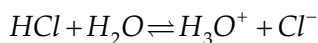


Toda vez que esta teoria mencionar a perda ou o ganho de prótons, estamos falando em perda e ganho de H^+ .

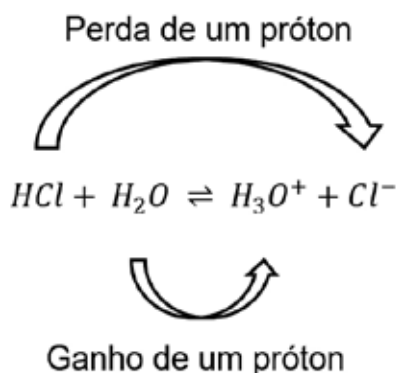
Sendo assim, Brønsted-Lowry observaram que:

- Substâncias ácidas são substâncias que doam prótons (H^+).
- Substâncias básicas são substâncias que recebem prótons (H^+).

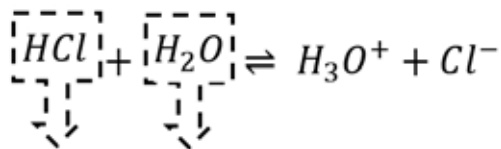
Para tal, vamos observar a seguinte equação que mostra a mistura de ácido clorídrico (HCl) em água:



Analisando a equação direta (aquela que vai no sentido de formação dos produtos) temos que o ácido clorídrico perde um próton (H^+) para a molécula de água, ou seja:



Dessa maneira temos:



Ácido Base

HCl: perde um próton formando Cl^- → classificado como um ácido.

H_2O : ganha um próton formando H_3O^+ → classificado como uma base.

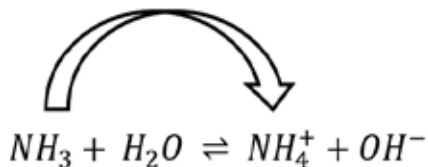


O íon hidrônio (H_3O^+) consiste basicamente de um próton (H^+) ligado a uma molécula de água. Neste material ou em qualquer outra bibliografia, é comum o uso de H^+ ou H_3O^+ para indicar a dissociação ácida.

Nesta teoria, sempre uma espécie irá perder um próton se outra espécie ganhar este mesmo próton.

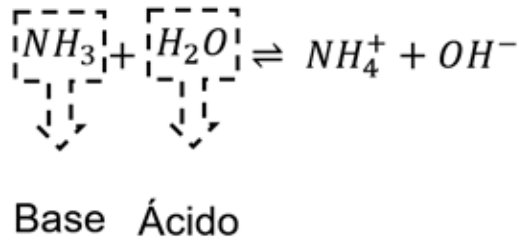
Vamos ver o exemplo da amônia, uma base que não se encaixa na teoria de Arrhenius. Observe a equação a seguir:

Ganho de um próton



Perda de um próton

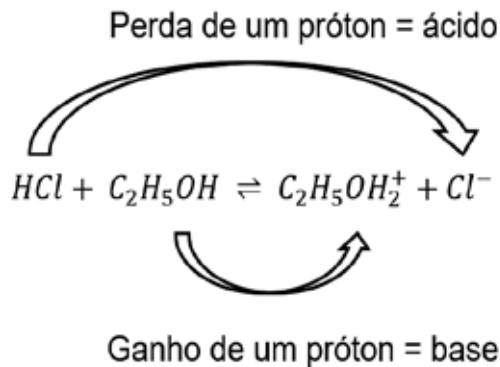
Dessa maneira temos:



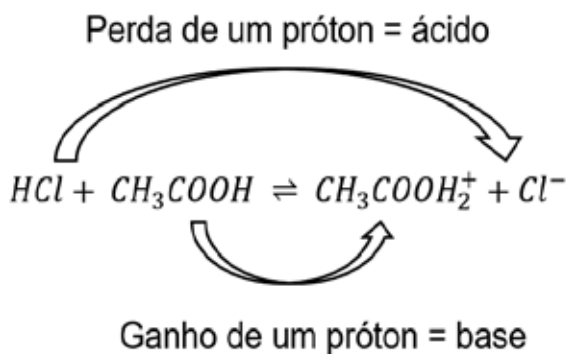
NH_3 : ganha um próton formando NH_4^+ → Classificado como uma base
 H_2O : perde um próton formando OH^- → Classificado como um ácido

Podemos observar que no exemplo anterior a água é classificada como uma substância básica (equação com HCl). Já no exemplo envolvendo água e amônia ela é classificada como ácido. Esse tipo de solvente, que ora se comporta como ácido ora como base, é chamado de **anfótero** (BACCAN, 2001; MAHAN; MYERS, 1995).

Nos exemplos anteriores as equações acontecem em meio aquoso, mas isso não é uma regra. Observe as seguintes equações que não acontecem em meio aquoso, como a mistura de ácido clorídrico (HCl) e etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$):



Neste exemplo deve ficar claro que não classificamos de maneira irreversível as substâncias, ou seja, dependendo com quem elas reagem, essa classificação pode ser alterada. Por exemplo, sabemos que o ácido clorídrico (HCl) e o ácido acético (CH_3COOH) são classificados como espécies ácidas pela teoria de Arrhenius, ou seja, perdem íons H^+ em solução aquosa. Mas o que acontece se misturarmos os dois ácidos? Observe a equação a seguir:



Podemos observar nesta equação que o HCl perde um próton para o ácido acético formando Cl^- e recebendo a classificação de substância ácida. Já o ácido acético (CH_3COOH) recebe este próton formando $CH_3COOH_2^+$ e recebe a classificação de base. Mas, por que isso acontece?

Como o ácido clorídrico é um ácido mais forte que o ácido acético, ele tem uma tendência maior em doar o próton, sendo o ácido acético, então, receptor deste próton.

Esta teoria complementa as limitações apresentadas pela teoria de Arrhenius e é muito utilizada nas disciplinas de química analítica, uma vez que apresenta de forma simples a classificação das substâncias (FILHO, 2016).

2.3 TEORIA ÁCIDO-BASE DE LEWIS

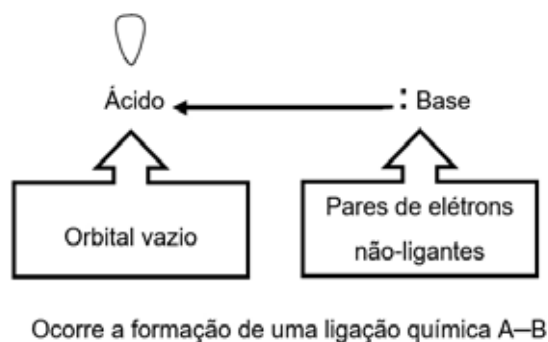
Alguns anos depois das teorias ácido-base clássicas serem estabelecidas, o químico americano Gilbert Lewis propôs uma nova teoria ácido-base, baseada na doação ou recebimento de pares de elétrons. Esta nova teoria é muito utilizada em química orgânica, em que algumas espécies não possuem prótons para serem trocados.

Essa teoria se baseia na presença de uma espécie com elétrons disponíveis (não ligantes) e outra espécie com orbitais vazios para o recebimento destes elétrons. A espécie que recebe o par de elétrons (orbital vazio) é classificada como ácido, e a espécie com elétrons não ligantes é classificada como base (FILHO, 2016; OHLWEILER, 1982).

- Ácidos: recebe par de elétrons (orbital vazio a ser preenchido).
- Base: doa par de elétrons (par de elétrons não ligantes).

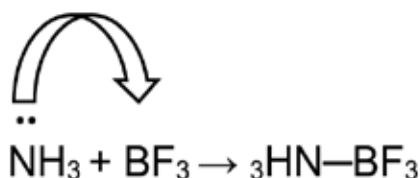
Para melhor compreensão, observe a figura a seguir.

FIGURA 1 – FORMAÇÃO DE LIGAÇÃO QUÍMICA PELA TEORIA DE ÁCIDOS E BASES DE LEWIS



FONTE: A autora

Considere agora o seguinte exemplo, onde temos a amônia com um par de elétrons não ligantes no átomo de nitrogênio e o boro com orbitais vazios na molécula de trifluoreto de boro (BF_3):



Neste exemplo, os pares de elétrons não ligantes da amônia atacam o orbital vazio do boro fazendo uma ligação química. Pela teoria de Lewis, a amônia é classificada como uma base, pois doa seus pares de elétrons, enquanto o BF_3 é classificado como um ácido, uma vez que recebe os pares de elétrons da amônia.

Como podemos identificar quem são as espécies ácidos e bases de Lewis?

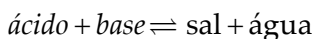
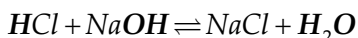
Ácidos: são substâncias que irão receber o par de elétrons, e, portanto, devem ter um centro positivo (δ^+) e orbitais vazios para acomodar o par de elétrons. Podem ou não apresentar carga positiva. Exemplos: BCl_3 , AlBr_3 , Fe^{3+} , SO_3 entre outros.

Bases: são substâncias que irão doar o par de elétrons, e, portanto, devem ter pares de elétrons não ligantes no átomo central, não necessariamente apresentando carga. Exemplos: H_2O , NH_3 , OH^- , entre outros.

Uma vez que aprendemos as três teorias ácido-base mais importantes para a química analítica, veremos a seguir mais profundamente os conceitos de equilíbrio químico aplicados a equações com substâncias ácidas e básicas (HARRIS, 2016; SANTANA, 2013).

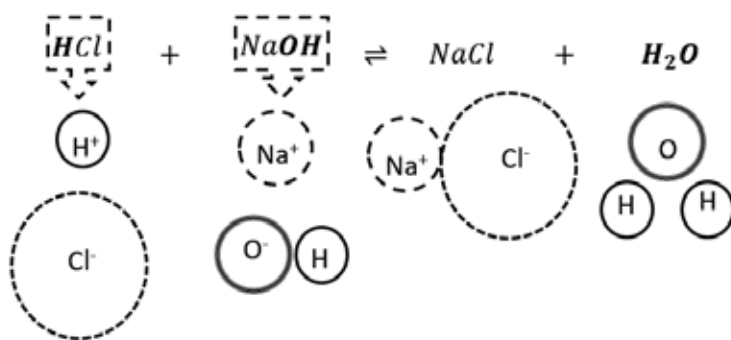
3 REAÇÕES DE NEUTRALIZAÇÃO

Como já mencionando, ao misturarmos uma solução ácida com uma básica, temos uma reação de neutralização. Neste caso, os produtos obtidos desta reação não irão possuir características nem ácidas nem básicas. Como regra geral, ao misturarmos uma substância ácida com uma básica, temos a formação de um composto salino e água, como mostra a equação a seguir:



No entanto, como ocorre esta reação? O ácido (HCl) dissocia (libera) em íons H^+ e Cl^- , enquanto a base (NaOH) também dissocia (libera) em íons Na^+ e OH^- . O cátion Na^+ é atraído pelo ânion Cl^- para formar o sal NaCl (cloreto de sódio, popularmente chamado de sal de cozinha) e o cátion H^+ é atraído pelo ânion OH^- para formar água. Observe a figura a seguir que apresenta o esquema de como esta troca de íons permite a reação de neutralização descrita anteriormente.

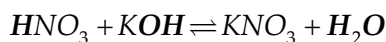
FIGURA 2 – REAÇÃO DE NEUTRALIZAÇÃO



FONTE: A autora

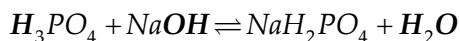
No entanto, e quando existem mais moléculas ácidas no meio do que básicas? A reação de neutralização segue regras estequiométricas, ou seja, no caso do exemplo da figura anterior, é necessária uma molécula (ou um mol) de ácido clorídrico (HCl) para neutralizar uma molécula (ou um mol) de hidróxido de sódio (NaOH). Quando essa quantidade difere, ou seja, temos maior quantidade de ácido ou de base, o pH da solução será diferente de 7,0 (neutro) (FILHO, 2016).

Podemos ainda classificar as reações de neutralização em reações totais ou parciais. As **reações de neutralização totais** são aquelas em que a quantidade de prótons (H^+) liberados pelo ácido é igual a quantidade de OH^- liberados pela base. Considere o exemplo:



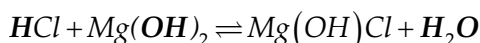
O ácido nítrico (HNO_3) irá liberar um próton (H^+) e a mesma quantidade de OH^- é liberada pela base hidróxido de potássio (KOH). Portanto, esta reação de neutralização é chamada de reação de neutralização total e o sal formado é classificado como sal neutro.

Agora, observe a seguinte equação:



O ácido fosfórico (H_3PO_4) possui três hidrogênios ionizáveis, sendo assim é capaz de dissociar até três prótons, enquanto a base (NaOH) é capaz de dissociar apenas uma hidroxila. Esta reação de neutralização é chamada de **reação de neutralização parcial** e o sal obtido fosfato monossódico (NaH_2PO_4) por conter hidrogênios não dissociados do ácido é classificado como um sal ácido.

O mesmo pode acontecer da seguinte maneira:



Sabemos que o ácido clorídrico (HCl) possui somente um hidrogênio a ser dissociado, enquanto a base, hidróxido de magnésio ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) possui duas hidroxilas capazes de sofrerem neutralização. Esta reação de neutralização é chamada de reação de neutralização parcial e o sal obtido, hidroxidocloreto de magnésio ($\text{Mg}(\text{OH})\text{Cl}$), por conter uma hidroxila proveniente da base é classificado como um sal básico (FILHO, 2016; SKOOG, 2006).



Você sabia que a reação anterior é exatamente a mesma que acontece quando você toma um antiácido? O HCl é o principal componente do nosso conteúdo estomacal e, em excesso, pode causar azia devido à elevada acidez. Ao ingerirmos um antiácido, que contém em sua fórmula uma base com mais de uma hidroxila como o leite de magnésia ($\text{Mg}(\text{OH})_2$), iremos neutralizar o ácido do estômago e produziremos um sal básico, impedindo o retorno da acidez por um determinado período de tempo.

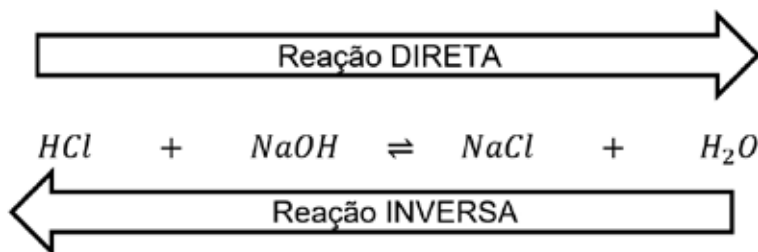
Outro fator que influencia a natureza do sal formado na reação de neutralização é a força do ácido e da base envolvidos na reação.

- Sal formado por um **ácido FORTE** e **uma base FRACA** dá origem a um **sal ácido**.
- Sal formado por um **ácido fraco** e **uma base FORTE** dá origem a um **sal básico**.

4 EQUILÍBRIO QUÍMICO ÁCIDO-BASE

Sabemos que as reações químicas utilizadas na área de química analítica nunca resultam na completa conversão dos reagentes em produtos, ou seja, nem todas as moléculas dos reagentes reagem entre si para formar os produtos. Sendo assim, as reações químicas atingem o que chamamos de **equilíbrio químico**, em que a velocidade de conversão dos reagentes em produtos é igual a conversão dos produtos em reagentes. As reações químicas em equilíbrio, a partir de espécies ácidas ou básicas, serão o objetivo de estudo deste item.

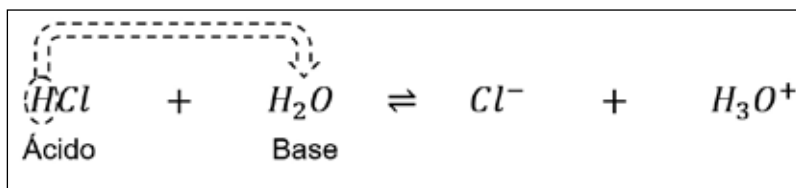
Observe a seguinte equação e relembre o sentido da reação direta e inversa:



Lembre-se de que a reação no sentido direto, os reagentes (HCl + NaOH) darão origem aos produtos (NaCl + H₂O). Já a reação no sentido inverso, os produtos (NaCl + H₂O) darão origem aos reagentes (HCl + NaOH).

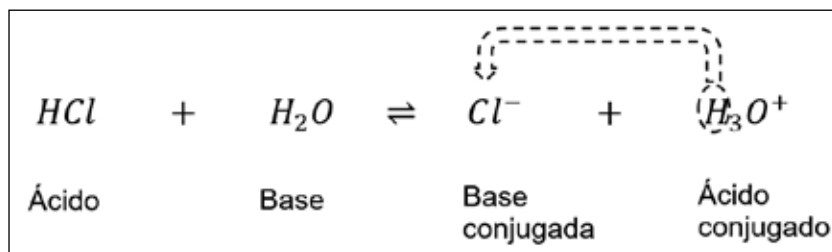
Agora, vamos analisar a acidez e basicidade das substâncias analisando o sentido direto e, posteriormente, no sentido inverso. Vamos lá?

Sentido direto: sabemos que para ser classificado como ácido de Brønsted-Lowry, a substância deve perder prótons (H⁺) e deve receber prótons para ser uma base. Observe agora a equação anterior em seu sentido direto:



O ácido clorídrico (HCl) perde o íon H^+ para formar juntamente com a H_2O o íon hidrônio (H_3O^+), sendo desta maneira classificado como ácido. Já a água recebe o próton do HCl para formar o íon hidrônio, e então também é classificado como base.

Sentido inverso: observe agora a equação anterior em seu sentido inverso:



Analisando o sentido inverso, o íon Cl^- recebe um próton do H_3O^+ para formar o HCl, sendo classificado então como uma base. Já o íon hidrônio perde um próton para então formar a molécula de água, sendo classificado como ácido. Como estas moléculas estão localizadas nos produtos, recebem o nome de ácidos e bases conjugadas.

Quando um ácido forte entra em equilíbrio, como o caso do HCl, ele tende a se dissociar completamente, ou seja, tende a perder os prótons para a formação dos produtos (Cl^- e H_3O^+). Como a reação está muito deslocada para o sentido da formação dos produtos (direita), a base conjugada da equação (Cl^-) tende a formar de volta pouquíssimas moléculas de reagentes (HCl e H_2O) novamente, sendo classificada como uma base fraca (ATKINS; JONES, 2012).

Sendo assim, sempre que estivermos trabalhando com ácidos ou bases fortes, seus respectivos pares conjugados serão fracos. Quanto maior a força do ácido e da base, mais fraco é o seu par ácido base conjugado. Para ilustrar esse comportamento, observe e conheça a força de ácidos e bases muito comuns no cotidiano de um químico ilustrada no quadro a seguir.

QUADRO 1 – FORÇA DE ÁCIDOS E BASES E SEUS PARES CONJUGADOS

Nome do ácido	Fórmula do ácido	Fórmula da base	Nome da base
Ácido iodídrico	HI	I ⁻	Íon iodeto
Ácido perclórico	HClO ₄	ClO ₄ ⁻	Íon perclorato
Ácido bromídrico	HBr	Br ⁻	Íon brometo
Ácido clorídrico	HCl	Cl ⁻	Íon cloreto
Ácido sulfúrico	H ₂ SO ₄	HSO ₄ ⁻	Íon hidrogenossulfato
Ácido nítrico	HNO ₃	NO ₃ ⁻	Íon clorato
Íon hidrônio	H ₃ O ⁺	H ₂ O	água
Ácido fluorídrico	HF	F ⁻	Íon fluoreto
Ácido acético	CH ₃ COOH	CH ₃ COO ⁻	Íon acetato
Ácido carbônico	H ₂ CO ₃	HCO ₃ ⁻	Íon hidrogenocarbonato
Íon amônio	NH ₄ ⁺	NH ₃	Amônia
Água	H ₂ O	OH ⁻	Íon hidróxido
Amônia	NH ₃	NH ₂ ⁻	Íon amida
Metano	CH ₄	CH ₃ ⁻	Íon metila
Íon hidróxido	OH ⁻	O ²⁻	Íon óxido

FONTE: Adaptado de Atkins e Jones (2012)

AUTOATIVIDADE

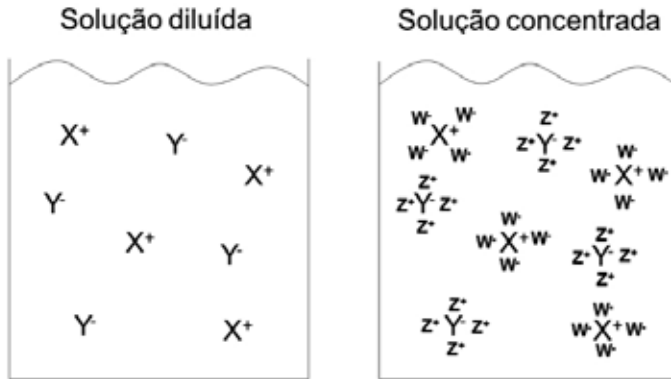


É comum utilizarmos em cálculos os valores de concentração (normalmente em mol.L⁻¹), em que as soluções se encontram a 25°C e pressão atmosférica de 1 atm. Porém, a medida que a quantidade de íons em solução aumenta, o valor da concentração pode ser alterado, ou seja, a medida que outros íons são adicionados em solução, eles podem alterar o equilíbrio iônico, indisponibilizando o íon de interesse. Vamos entender melhor como isso funciona?

Imagine que você tem um frasco contendo um determinado sal iônico, que ao encontrar a água forme o cátion X⁺ e o ânion Y⁻. Esse sal está diluído em um determinado volume de água, com concentração final de 0,01 mol.L⁻¹, considerado uma solução diluída. Agora, adicionamos sobre esta solução

outros íons provenientes de outro sal, que chamaremos de Z^+ e W^- . A medida que vamos adicionando mais íons Z^+ e W^- , vamos aumentando a atmosfera iônica ao redor dos íons X^+ e Y^- , ou seja, os íons Z^+ irão ser atraídos ao redor da carga contrária Y^- , enquanto o ânion W^- é atraído ao redor do cátion X^+ . Esse comportamento pode ser melhor compreendido pela figura a seguir.

FIGURA – ATIVIDADE IÔNICA



FONTE: A autora

Ao adicionarmos os íons Z^+ e W^- , eles criam uma atmosfera iônica nos contra íons (íons de carga oposta) na solução. Este comportamento faz com que estes íons “presos” na atmosfera iônica percam reatividade e velocidade, fazendo com que fiquem mais indisponíveis para reações químicas. Uma vez que isso acontece, não temos mais 0,01 mol de moléculas disponíveis para reação a cada litro de solução e, sim, uma menor quantidade.

A concentração verdadeira (ou efetiva) de cada espécie iônica em solução é conhecida como **atividade**. Então, em soluções diluídas, os íons de interesse não sofrem influência da atração ou repulsão de outros íons, estando todas as moléculas disponíveis para uma reação química. Quando isso acontece, a concentração previamente calculada é igual a concentração verdadeira de cada espécie (atividade). Porém, em soluções muito concentradas, essa afirmação não é verdadeira, sendo necessário a correção do valor de concentração. A concentração efetiva (atividade, a_i) da espécie X deverá multiplicar a concentração calculada ($X \text{ mol.L}^{-1}$) pelo coeficiente de atividade (γ_x) como mostra a seguinte equação:

$$a_x = [x] \cdot \gamma_x$$

Para soluções diluídas, o coeficiente de atividade tende a 1, em que a equação anterior fica:

$$a_x = [x] \cdot 1$$

Então, a concentração calculada para soluções diluídas é igual a atividade da solução. A medida que se aumenta a concentração de íons na solução, o coeficiente de atividade vai diminuindo e deve ser levado em consideração. O coeficiente de atividade pode ser calculado a partir da força iônica dos íons presentes na solução. A força iônica (F_i) pode ser calculada a partir de $\frac{1}{2}$ multiplicado pela soma dos valores da concentração molar (quantidade de matéria por kg de solvente, m) multiplicado pela carga da espécie x (Z_x) ao quadrado, como mostra a seguinte equação:

$$F_i = \frac{1}{2} \sum m \cdot Z_x^2$$

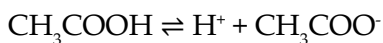
A força iônica e o coeficiente de atividade podem ser relacionados pela seguinte equação, em que R é o raio do íon hidratado (FILHO, 2016):

$$-\log \gamma_x = \frac{A \cdot Z_x^2 \cdot \sqrt{F_i}}{(F_i + 0,33 \cdot 10^8 \cdot R \cdot \sqrt{F_i})}$$

Qual é o efeito da força iônica sobre o grau de dissociação dos ácidos? Veja a seguir a influência dela sob ácidos fortes e ácidos fracos.

Ácidos fracos:

São ácidos que se encontram parcialmente dissociados, ou seja, parte das moléculas está sob a forma iônica e parte das moléculas está sob a forma molecular (sem cargas). Veja a dissociação do ácido fraco ácido acético (CH_3COOH) a seguir:



Quando adicionamos uma solução salina, por exemplo cloreto de sódio (NaCl), na solução de ácido acético, o que irá acontecer? Os íons do sal (Na^+ e Cl^-) irão rodear os íons formados pela dissociação ácida (H^+ e CH_3COO^-), atraídos pelas cargas opostas. Esse comportamento faz com que a recombinação dos íons da dissociação fique dificultada. Ou seja, os íons H^+ e acetato (CH_3COO^-) não conseguem se aproximar para formar novamente o ácido acético (CH_3COOH), pois estão rodeados de outros íons provenientes do sal cloreto de sódio (NaCl).

Quando este fenômeno acontece, o grau de dissociação (ou seja, o quanto o ácido fraco está dissociado) aumenta, uma vez que ele não consegue voltar a sua forma não dissociada. Isso irá acontecer independentemente da natureza do eletrólito, ou seja, independentemente se for cloreto de sódio (NaCl), nitrato de potássio (KNO_3) ou sulfato de sódio (Na_2SO_4).

Esse efeito acontece para soluções diluídas de eletrólitos. Ao aumentarmos demais a concentração dos eletrólitos, aumentamos excessivamente a concentração de cargas opostas, criando uma espécie de compactação das espécies dissociadas do ácido acético. Isso faz com que a atividade dessas espécies diminua.

Ácidos fortes:

São ácidos que se encontram quase ou completamente dissociados em solução. Isso quer dizer que poucas moléculas estão na forma não dissociada. O grau de dissociação de ácidos fortes tende ao infinito, uma vez que a maioria das moléculas se encontra na forma dissociada. A adição de eletrólitos, na forma de soluções diluídas, não altera significativamente o grau de dissociação para ácidos fortes.

Esse efeito acontece para soluções diluídas de eletrólitos. Ao aumentarmos demais a concentração dos eletrólitos, aumentamos excessivamente a concentração de cargas opostas, criando uma espécie de compactação das espécies dissociadas do ácido forte. Isso faz com que a atividade dessas espécies diminua.

5 CÁLCULO, ESCALA DE pH E INDICADORES ÁCIDO-BASE

Podemos medir a intensidade da acidez ou basicidade através de uma escala logarítmica do potencial hidrogeniônico, mais conhecida como escala de pH. Essa escala foi criada por Lauritz Sørensen em 1909, ao estudar a influência da acidez em reações biológicas. Sørensen sugere que seja utilizado a seguinte fórmula para o cálculo do pH para ácidos fortes:

$$pH = -\log[a] \text{ ou } pH = -\log[H^+]$$

Isso quer dizer que, uma vez que sabemos a atividade de uma solução, podemos calcular o valor de pH. Caso estejamos trabalhando com uma solução diluída, podemos usar no lugar da atividade a concentração molar (mol.L^{-1}) dos íons H^+ (FILHO, 2016).

Ao trabalharmos com ácidos fortes e soluções diluídas, podemos trabalhar com o valor da concentração molar da substância, pois toda quantidade de matéria disponível na solução será igual a quantidade de matéria dissociada, ou seja, igual a quantidade de íons H^+ na solução.

Todavia, para ácidos fracos o cálculo é o mesmo? Não, uma vez que os íons H^+ para este tipo de substância não se encontram completamente dissociados. Para que o cálculo seja realizado da maneira adequada, deve-se levar em conta o equilíbrio ácido básico que a substância se encontra e a constante de equilíbrio ácida.

Considere a dissociação ácida do ácido acético em água e sua constante de dissociação:



Imagine agora que temos como concentração de ácido acético (CH_3COOH) um valor de $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. Qual o pH desta solução? Devemos pensar que somente uma parte desta quantidade de ácido acético se transforma em H^+ , e será essa quantidade que iremos aplicar na fórmula do pH. Mas como fazemos isso? Através do seguinte pensamento: em um tempo chamado de zero (inicial), todas as moléculas estão na forma CH_3COOH , ou seja, não ocorreu dissociação de H^+ . Após transcorrido um determinado tempo (final), parte dessas moléculas são convertidas em íons H^+ e íons CH_3COO^- , que chamaremos de x . Observe o quadro a seguir.

QUADRO 2 – QUANTIDADES RELATIVAS AO EQUILÍBRIO QUÍMICO DE ÁCIDO ACÉTICO

Tempo	CH_3COOH	\rightleftharpoons	H^+	CH_3COO^-
inicial	$0,1 \text{ mol.L}^{-1}$		0 mol.L^{-1}	0 mol.L^{-1}
final	$0,1 - x$		x	x

FONTE: A autora

Como é possível observar, a quantidade de moléculas que surgem como íons H^+ e íons acetato (CH_3COO^-) são iguais (x), uma vez que a molécula CH_3COOH ao perder um próton, forma quantidades iguais destas duas partes. Essa quantidade (x) que surge de íons H^+ e íons acetato (CH_3COO^-) são provenientes do consumo da molécula de ácido acético, ou seja, parte dessas moléculas (CH_3COOH) são convertidas nesses íons, fazendo com que o valor de x seja subtraído do valor inicial ($0,1$) para se obter o valor final dessas moléculas (FILHO, 2016; HARRIS, 2012).

Ao aplicarmos estes valores finais na constante de equilíbrio, teremos:

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

$$K_a = \frac{[x] \cdot [x]}{[0,1 - x]}$$

$$K_a = \frac{x^2}{[0,1 - x]}$$

Uma vez que este ácido é um valor muito pequeno, pois estamos trabalhando com ácido fraco e o valor de $0,1$ é muito grande perto dele, a subtração de $0,1-x$ resultará em um valor muito próximo de $0,1$, sendo o valor de x desprezível no denominador desta equação. Sendo assim, temos:

$$K_a = \frac{x^2}{0,1}$$

Como sabemos que o valor de K_a para este ácido é de $1,8 \cdot 10^{-5}$, facilmente encontramos o valor de x :

$$1,8 \cdot 10^{-5} = \frac{x^2}{0,1}$$

$$1,8 \cdot 10^{-5} \cdot 0,1 = x^2$$

$$1,8 \cdot 10^{-6} = x^2$$

$$\sqrt{1,8 \cdot 10^{-6}} = x$$

$$1,34 \cdot 10^{-3} = x$$

Esse valor de x encontrado, corresponde a quantidade de íons H^+ livre na solução, sendo usado este valor para o cálculo final de pH (SKOOG, 2006):

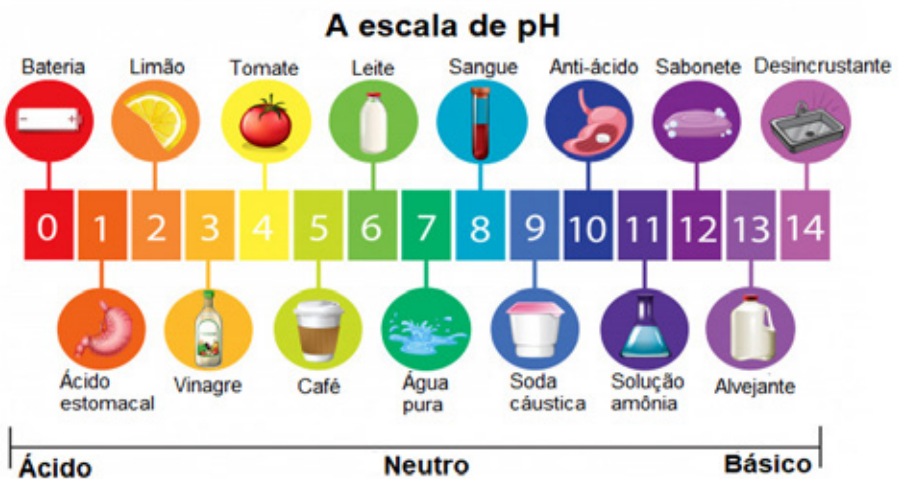
$$pH = -\log[H^+]$$

$$pH = -\log 1,34 \cdot 10^{-3}$$

$$pH = 2,87$$

No entanto, este pH é considerado ácido, básico ou neutro? Como este valor está abaixo de 7,0, consideramos a solução ácida. A figura a seguir apresenta diferentes valores de pH para substâncias do nosso cotidiano, dê uma olhada!

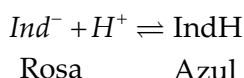
FIGURA 3 – ESCALA DE pH



FONTE: Adaptado de: <https://image.freepik.com/vetores-gratis/um-cartaz-de-educacao-da-escala-de-ph_1308-14809.jpg>. Acesso em: 12 jan. 2018.

Dentro da química analítica, uma das maneiras de medirmos qualitativamente o pH, ou seja, sem sabermos exatamente o valor, e sim termos uma noção em que faixa ele se encontra, é por meio do uso de substâncias químicas chamadas de indicadores ácido-base. Os indicadores ácido-base são substâncias que mudam sua coloração ao encontrar uma substância ácida ou básica. No entanto, como isso acontece? Através do equilíbrio químico que esta substância adquire com a substância ácida ou básica que ela encontra. Isso quer dizer que o indicador sofre uma modificação em sua estrutura (normalmente é o ganho ou a perda de H) e em cada forma (uma ácida outra básica) ele possui colorações diferentes (VOGEL, 2002). Vamos ver mais detalhes deste equilíbrio?

Imagine um determinado indicador ácido básico chamado neste exemplo de Ind⁻. Observe na equação, o equilíbrio ácido básico desta substância:



O que podemos interpretar da equação anterior? Vimos que, o indicador Ind⁻ (rosa), ao encontrar o meio ácido (representado por H⁺), adiciona o próton em sua estrutura, dando origem ao produto de coloração azul (IndH). Se adicionarmos base (OH⁻) no meio, esta hidroxila irá sequestrar os íons H⁺ do meio para a formação da água. Pelos princípios de Le Chatelier, sabemos que, ao retirarmos um reagente (H⁺), iremos favorecer a formação dos reagentes, deixando a solução rosa na presença de meio básico.

Cada indicador apresentará uma faixa de pH em que a coloração muda, ou seja, cada substância permitirá o ganho ou a perda de prótons em uma determinada zona da escala de pH. Isso permite que se possa usar diferentes indicadores para cada tipo de amostra. A seguir, encontram-se os indicadores mais utilizados na química analítica, bem como a faixa da escala de pH em que a mudança na coloração é observada (FILHO, 2016; VOGEL, 1981).

QUADRO 3 – INDICADORES ÁCIDO-BASE

Indicador	Cor em pH abaixo da viragem	Intervalo	Cor em pH acima da viragem
Violeta de metila	Amarelo	0,0 – 1,6	Azul púrpura
Azul de bromofenol	Amarelo	3,0 – 4,6	Violeta
Alaranjado de metila	Vermelho	3,1 – 4,4	Amarelo
Azul de bromotimol	Amarelo	6,0 – 7,6	Azul
Vermelho de metila	Vermelho	4,4 – 6,2	Amarelo
Vermelho de fenol	Amarelo	6,6 – 8,0	Vermelho
Fenolftaleína	Incolor	9,4 - 10,6	Rosa carmin
Timolftaleína	Incolor	9,4 – 10,6	Azul
Amarelo de alizarina R	Amarelo	10,1 – 12,0	Vermelho
Carmin de índigo	Azul	11,4 – 13,0	Amarelo

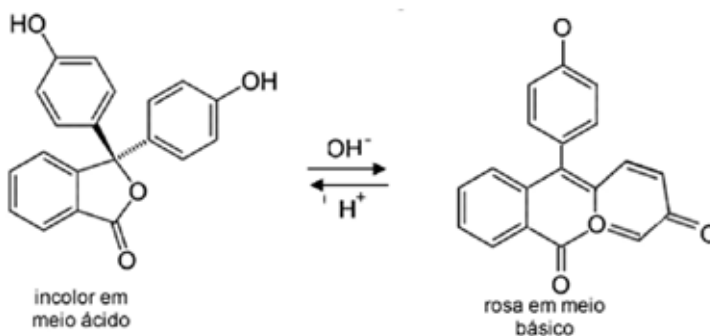
FONTE: Adaptado de: <<https://mundoeducacao.bol.uol.com.br/quimica/indicadores-acido-base.htm>>. Acesso em: 12 out. 2018.

Vamos interpretar o quadro anterior? Localize na imagem o indicador muito utilizado em análises químicas, chamado de Fenolftaleína. Na coluna chamada Intervalo, é o intervalo de pH em que ocorre a mudança de coloração, ou seja, as soluções com valores de pH menores que 9,4 irão apresentar a coloração incolor, enquanto aquelas maiores que 10,6 irão apresentar a coloração rosa carmin. Observe que não há como precisar o valor, apenas se pode ter uma ideia se ele está acima ou abaixo de determinado valor de pH. Saber o valor exato do pH somente é possível a partir de um equipamento chamado pHmetro.

Observe agora a substância de nome Amarelo de alizarina R. Que coloração ela apresentará ao ser colocada em contato com uma solução de pH 6,0? Pelo quadro é possível ver que o Amarelo de alizarina R apresenta coloração amarela em pH menor que 10,1 e vermelha em pH acima de 12,0. Isso quer dizer que em pH 6,0 (ou em qualquer outro menor que 10,1) a coloração será amarela. O que mudará, dependendo do valor do pH, é a intensidade da coloração. Quanto menor o pH, maior é a intensidade do amarelo, uma vez que mais íons H^+ estão disponíveis. Já quanto maior for o pH acima de 12,0, maior a intensidade da coloração vermelha.

No entanto, o que acontece com a estrutura da fenolftaleína neste intervalo de pH que faz com que ela mude de coloração? Observe a próxima figura que apresenta a estrutura da fenolftaleína em equilíbrio químico

FIGURA 4 – EQUILÍBRIO QUÍMICO DA FENOLF Taleína



FONTE: Adaptado de <<https://educador.brasilecola.uol.com.br/estrategias-ensino/aula-experimental-sobre-indicador-acido-base.htm>>. Acesso em: 12 jan. 2018.

Podemos entender, através da representação da figura anterior, que a estrutura da fenolftaleína, ao encontrar o meio ácido (H^+), recebe o próton. Ao recebê-lo, ocorre o surgimento de duas hidroxilas (OH) no anel benzênico, ao mesmo tempo em que ocorre a quebra de uma parte do anel que contém a função éster. Esta substância protonada fica incolor. Já quando colocada em meio básico, forma o produto indicado pela equação em equilíbrio, uma vez que as hidroxilas presentes do meio irão desprotonar a estrutura, dando origem a coloração rosa.

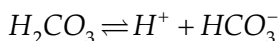
Os indicadores citados até aqui são ditos artificiais, ou seja, foram sintetizados em laboratório pelo homem. Porém, você sabia que alguns indicadores de pH podem ser encontrados na natureza? Algumas plantas apresentam substâncias que alteram sua coloração em solos com diferentes valores de pH. A hortênsia é um exemplo disso; onde há hortênsia de coloração rosa, significa que está plantada em solo básico, enquanto que a azul, está em solo ácido. O repolho roxo também apresenta uma substância chamada de antocianina, que ao ser extraído pode ser utilizado como indicador ácido-base.

6 SOLUÇÃO TAMPÃO

Ao dizermos que uma determinada solução está tamponada, queremos dizer que ela **resiste a uma mudança de pH** quando ácidos ou bases são adicionados ou quando diluímos esta solução. Qual a importância desta solução? Sistemas biológicos, incluindo nosso corpo, são extremamente dependentes de soluções tampão, ou seja, são muito dependentes do pH. O pH do sangue dos mamíferos encontra-se em um intervalo ótimo entre 7,37 e 7,44. Esta faixa é bastante estreita e qualquer mudança dela pode ocasionar grandes perturbações fisiológicas nas células, até mesmo a morte. Nossas proteínas e, conseqüentemente, enzimas dependem do pH do meio para realizar suas funções adequadamente, ou seja, qualquer alteração pode fazer com que elas sofram o processo de desnaturação e percam suas funções biológicas. Para evitar que isso aconteça, os mamíferos apresentam tampões dentro e fora das células, como o tampão bicarbonato/ácido carbônico, tampão hemoglobina/oxi-hemoglobina, tampão de proteínas e tampão fosfato monoácido/diácido. Outro fluido tamponado é a saliva, cuja principal função é o desequilíbrio de pH bucal, para evitar a formação de placa bacteriana.

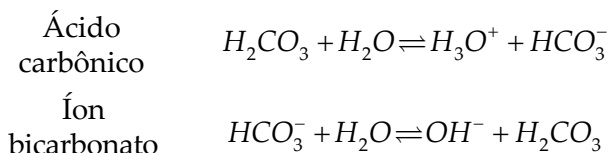
A descoberta da existência deste tipo de solução surgiu com o estudo de Fernbach e Hubert sobre a atuação da enzima amilase do malte. Descobriram que a enzima mantinha suas funções adequadas mesmo com a adição de pequenas quantidades de ácidos ou bases fortes. Os cientistas concluíram que essa resistência era devido a uma solução de ácido fosfórico que atua como uma proteção às mudanças abruptas de pH e sugeriram o nome tampão (do inglês, *buffer*) para este tipo de solução, em analogia ao paracheque de trens (FILHO, 2016).

Mas, afinal, do que é feita uma solução tampão? **Um tampão é sempre uma mistura de um ácido fraco com sua base conjugada ou uma base fraca com seu ácido conjugado.** Isso quer dizer que ao prepararmos esse tipo de solução em laboratório, precisaremos misturar um ácido fraco e sua base conjugada ou ainda, uma base fraca e seu ácido conjugado. Tomemos por exemplo a dissociação do ácido fraco, ácido carbônico (H_2CO_3), apresentada a seguir:



O ácido carbônico, ao dissociar-se, forma o íon bicarbonato (HCO_3^-), que é sua base conjugada. Então, quando fizermos uma solução e misturarmos um reagente contendo ácido carbônico e outro reagente contendo o íon bicarbonato, teremos uma solução tampão chamada de bicarbonato/ácido carbônico.

No entanto, como ela atua? Ou seja, quando acontece uma adição de ácido ou de base, como ela resiste à mudança de pH? Para compreender tal fenômeno, considere as equações do ácido fraco (ácido carbônico) e sua base conjugada (íon bicarbonato) ao entrarem em contato com a água da solução que estamos preparando.

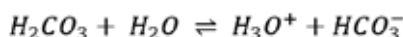
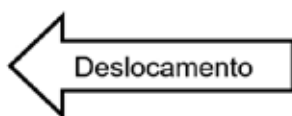


Inicialmente, vamos entender o que estas equações estão nos mostrando. Na equação do ácido carbônico, como todo ácido ao encontrar água, perderá um próton (H^+) formando o íon bicarbonato nos produtos (HCO_3^-). E a água, ao receber este próton, formará o íon hidrônio (H_3O^+).

Já o íon bicarbonato, por ser uma base, receberá um próton proveniente da água, e irá formar o ácido carbônico nos produtos (H_2CO_3). A água, ao perder o próton, forma o íon hidroxila (OH^-).

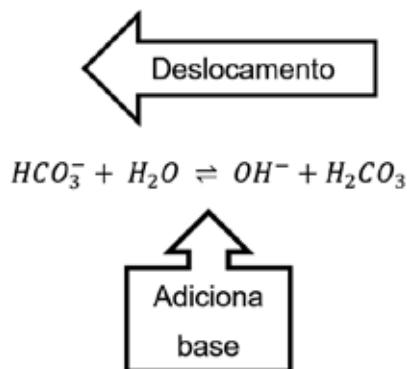
Estas duas equações mostram o que existe simultaneamente ao realizarmos uma mistura contendo um ácido fraco e sua base conjugada, ou seja, um tampão. No entanto, o que acontece ao adicionarmos ácido ou base sobre esta solução? Veja a seguir.

Ao adicionarmos ácido: ao adicionarmos ácido sobre uma solução, estamos adicionando íons H^+ sobre ela, ou seja, estamos adicionando o produto da equação do ácido carbônico (presente no íon hidrônio). Ao adicionarmos o produto de uma reação, pelo princípio de Le Chatelier, deslocamos o equilíbrio no sentido da formação de reagentes, como mostra o esquema a seguir:



Ao adicionarmos um ácido forte sobre esta solução, o equilíbrio irá deslocar no sentido dos reagentes e formará com isso um ácido fraco (H_2CO_3). Como todo ácido fraco, sua dissociação é incompleta, ou seja, poucos íons H^+ estão livres em solução, fazendo com que o pH não se altere.

Ao adicionarmos base: quando adicionamos base sobre uma solução, estamos adicionando íons OH^- sobre ela, ou seja, estamos adicionando o produto da equação do íon bicarbonato (presente no íon hidroxila). Ao adicionamos o produto de uma reação, pelo princípio de Le Chatelier, deslocamos o equilíbrio no sentido da formação de reagentes, como mostra o esquema a seguir:



Ao adicionarmos uma base forte sobre esta solução, o equilíbrio irá deslocar no sentido dos reagentes, formando com isso uma base fraca (HCO_3^-). Como toda base fraca, sua dissociação é incompleta, ou seja, poucos íons OH^- estão livres em solução, fazendo com que o pH não se altere (FILHO, 2016; HARRIS, 2012).

Como podemos calcular o pH de uma solução tampão? Através da equação de Henderson-Hasselbach, que é apresentada a seguir:

$$pH = pK_a + \log \frac{[\text{base conjugada}]}{[\text{ácido fraco}]}$$

Onde $pK_a = -\log K_a$, e os valores de base conjugada e ácido fraco correspondem a concentração destes reagentes em mol.L^{-1} . Vamos ver alguns exemplos destes cálculos?

Exemplo 1: Calcule o pH da seguinte solução tampão: mistura de $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de acetato de sódio e $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de ácido acético, e o valor do pK_a é de 4,74.

$$pH = pK_a + \log \frac{[base\ conjugada]}{[ácido\ fraco]}$$

$$pH = 4,74 + \log \frac{[0,1\ mol.L^{-1}]}{[0,1\ mol.L^{-1}]}$$

$$pH = 4,74 + \log 1$$

$$pH = 4,74 + 0$$

$$pH = 4,74$$

Exemplo 2: Considere o mesmo exemplo anterior, só que agora ocorre a adição de 10^{-3} mol de HCl. Como resolveremos este problema? Calcularemos a quantidade de ácido fraco disponível e de base conjugada.

Quantidade de ácido fraco:

Ao adicionarmos mais ácido, estamos somando a quantidade inicial de ácido com aquela adicionada, então teremos: $0,1 + 10^{-3} = 0,1001\ mol.L^{-1}$

Quantidade de base conjugada:

Ao adicionarmos mais ácido, a quantidade adicionada irá consumir a base conjugada (reação de neutralização), então deveremos subtrair a quantidade de ácido adicionada da quantidade inicial de base conjugada disponível: $0,1 - 10^{-3} = 0,099\ mol.L^{-1}$

$$pH = 4,74 + \log \frac{[0,099\ mol.L^{-1}]}{[0,1001\ mol.L^{-1}]}$$

$$pH = 4,735$$

O resultado é praticamente igual ao resultado obtido sem a adição de ácido (4,74), indicando a atuação da solução tampão (FILHO, 2016; HARRIS, 2012; SKOOG, 2006).

RESUMO DO TÓPICO 1

Neste tópico, você aprendeu que:

- A origem da classificação de substâncias em ácidas e básicas foi realizada através do paladar. Vimos que esta ferramenta não é adequada ou segura, necessitando o surgimento de teorias que explicassem o comportamento de tais substâncias. Aprendemos que com isso surgem as teorias de Arrhenius (1887), de Brønsted-Lowry (1923) e de Lewis (1923). Estas teorias se baseiam na presença do íon H^+ em solução, que são liberados por substâncias ácidas, enquanto o íon OH^- é liberado pelas básicas.
- A **Teoria de Arrhenius (1887)** definiu que uma substância para ser classificada como ácida deve conter pelo menos um hidrogênio em sua fórmula molecular e que ao entrar em contato com a água, este hidrogênio presente na molécula se dissociaria em solução, ou seja, desprenderia-se da molécula e ficaria livre na forma de íon (H^+). Já as moléculas classificadas como bases deveriam conter o íon hidroxila (OH) em sua fórmula molecular. Estas moléculas se dissociam ao entrarem em contato com a água e formam o íon OH^- livre em solução. Teoria limitada pela presença de água e incapaz de explicar a basicidade da amônia, NH_3 , composto sem a presença da hidroxila.
- A **Teoria de Brønsted-Lowry (1923)** classifica as substâncias pela capacidade de doar ou receber prótons. Esta teoria também pode ser chamada de teoria protônica. Substâncias ácidas são substâncias que doam prótons (H^+). Substâncias básicas são substâncias que recebem prótons (H^+). Nesta teoria, sempre uma espécie irá perder um próton se outra espécie ganhar este mesmo próton. Substâncias que se comportam ora como base ora como ácido, recebem o nome de **anfóteras**. Esta teoria complementa as limitações apresentadas pela teoria de Arrhenius e é muito utilizada nas disciplinas de química analítica.
- A **Teoria de Lewis (1923)** é embasada na doação ou recebimento de pares de elétrons. Esta nova teoria é muito utilizada em química orgânica, em que algumas espécies não possuem prótons para serem trocados. Baseia-se na presença de uma espécie com elétrons disponíveis (não ligantes) e outra espécie com orbitais vazios para o recebimento destes elétrons. A espécie que recebe o par de elétrons (orbital vazio) é classificada como ácido, e a espécie com elétrons não ligantes é classificada como base.
- Ao misturarmos uma solução ácida com uma básica temos uma reação de neutralização. Neste caso, os produtos obtidos desta reação não irão possuir características nem ácidas nem básicas. Como regra geral, ao misturarmos uma substância ácida com uma básica, temos a formação de um composto salino e água. Podemos ainda classificar as reações de neutralização em reações

totais ou parciais. As **reações de neutralização totais** são aquelas em que a quantidade de prótons (H^+) liberados pelo ácido é igual a quantidade de OH^- liberados pela base. Quando isso não acontece, a **reação de neutralização é chamada de parcial**.

- As reações de ácidos e bases podem existir em equilíbrio químico, ou seja, reagentes se transformam em produto na mesma velocidade que produtos se convertem em reagentes. Quando analisamos no **sentido direto** da equação, estamos classificando as substâncias em ácidos e bases. Quando analisando no **sentido inverso**, estamos classificando como substâncias ácidas e bases conjugadas.
- Sempre que estivermos trabalhando com ácidos ou bases fortes, seus respectivos pares conjugados serão fracos. Quanto maior a força do ácido e da base, mais fraco é o seu par ácido base conjugado.
- A concentração verdadeira (ou efetiva) de cada espécie iônica em solução é conhecida como **atividade**. Em soluções diluídas, a atividade é igual a concentração calculada, enquanto que, em concentrações elevadas, o mesmo não acontece, pois, os íons de interesse sofrem influência dos íons vizinhos, sendo impedidos de possuírem a mesma velocidade de reação ou disponibilidade.
- A escala de pH varia de 0 a 14, em que valores menores que 7 são classificados como soluções ácidas e os maiores em básicas ou alcalinas. Um valor exatamente igual a 7 corresponde a uma solução neutra.
- Indicadores químicos são substâncias que mudam de coloração ao encontrarem um meio ácido ou básico, auxiliando na identificação do pH da solução. Isso acontece, pois, ao encontrar o meio ácido, a estrutura química do indicador ganha prótons, enquanto que, ao encontrar um meio básico, a hidroxila do meio retira dos prótons da estrutura, modificando a coloração do meio. Cada indicador apresentará uma faixa de pH em que a coloração muda, ou seja, cada substância permitirá o ganho ou a perda de prótons em uma determinada zona da escala de pH.
- A **Solução tampão** é uma solução resistente à mudança de pH ao adicionarmos ácido ou base, ou ainda diluirmos a solução. É muito importante em sistemas biológicos, na manutenção da vida. Um tampão é sempre uma mistura de um ácido fraco com sua base conjugada ou uma base fraca com seu ácido conjugado. Quando adicionamos ácido (H_3O^+) ou base (OH^-), deslocamos o equilíbrio ácido-base no sentido da formação dos reagentes. Com isso ocorre a formação de espécies ácidas ou básicas de caráter fraco, impedindo a mudança significativa do pH.

AUTOATIVIDADE



1 A partir dos seus conhecimentos sobre equilíbrio químico ácido-base, analise as sentenças e assinale a alternativa CORRETA:

- I- Equilíbrio químico de substâncias ácidas e básicas está relacionada a reações irreversíveis.
- II- A Teoria de Arrhenius, mais conhecida como teoria protônica, leva em consideração a perda e o ganho de prótons para a classificação de substâncias ácidas e básicas.
- III- A Teoria de Brönsted-Lowry diz que ao perder prótons, uma substância é classificada como ácida, e ao ganhar prótons, é classificada como base.
- IV- A Teoria de Lewis leva em consideração a doação e recebimento de pares de elétrons.

- a) () Somente I.
- b) () I e IV.
- c) () I, II e III.
- d) () II e III.
- e) () III e IV.

2 Qual a atividade de uma solução de concentração 1 mol.L^{-1} e coeficiente de atividade igual a 0,85?

- a) () 0,70.
- b) () 0,85.
- c) () 1,0.
- d) () 0,55.
- e) () 1,5.

3 Considere o ácido clorídrico e o ácido acético ($K_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$), ambos com concentração de $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. Qual o pH dos dois ácidos?

- a) () pH = 1,0 para ambos os ácidos.
- b) () pH = 1,0 para ácido clorídrico e pH = 0,1 para ácido acético.
- c) () pH = 0,1 para ácido clorídrico e pH = 1,0 para ácido acético.
- d) () pH = 1,0 para ácido clorídrico e pH = 2,87 para ácido acético.
- e) () pH = 2,87 para ácido clorídrico e pH = 1,0 para ácido acético.



EQUILÍBRIO QUÍMICO DE PRECIPITAÇÃO

1 INTRODUÇÃO

Neste tópico abordaremos mais profundamente o equilíbrio químico de solubilidade (ou de precipitação). Este tipo de equilíbrio envolve reações químicas que formam compostos pouco solúveis em água. Este tipo de estudo nos permite compreender a formação dos precipitados, prever sua solubilidade e suas características.

Este tipo de equilíbrio se estabelece com os mesmos fundamentos estudados até o momento, com uma característica adicional: fase sólida e líquida coexistem em solução, em equilíbrio dinâmico e, por conta disso, este equilíbrio é classificado como heterogêneo.

Um exemplo prático da aplicação deste tipo de equilíbrio, é a degradação de monumentos antigos, compostos basicamente de mármore (CaCO_3). Quando a chuva é ácida, ocorre o desgaste deste tipo de monumento devido a transformação de CaCO_3 em CaSO_4 , sendo que este último é mais solúvel do que o primeiro, ocorrendo o desgaste (HARRIS, 2012).

2 TIPOS DE SOLUÇÕES

Pode ser encontrado na literatura um quadro em que a solubilidade de alguns sais inorgânicos pode ser vista de forma qualitativa, ou seja, sem as informações da quantidade que se solubiliza. Esta informação é apenas para se ter uma ideia da solubilidade dos compostos de forma prévia, sendo utilizada em diversas ocasiões no cotidiano de um laboratório. Veja no quadro a seguir.

QUADRO 4 – INFORMAÇÕES QUALITATIVAS SOBRE A SOLUBILIDADE

Sais solúveis	Sais insolúveis
Todos os sais de metais alcalinos (Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ e Cs^+) e NH_4^+	Todos os sais de CrO_4^{2-} , SO_3^{2-} , CO_3^{2-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, PO_4^{3-} (exceções: sais de metais alcalinos e NH_4^+)
Todos os sais dos haletos Cl^- , Br^- , I^- (exceções: haletos de Ag^+ , Pb^{2+} e Hg_2^{2+})	Sulfetos (S^{2-}) (exceções: sais dos metais alcalinos NH_4^+ , Ca^{2+} e Sr^{2+})
Todos os sulfatos (exceções: sulfatos dos alcalinos terrosos Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} e Ba^{2+}), Ag^+ e Pb^{2+}	Todos os óxidos e hidróxidos (exceções: óxidos e hidróxidos dos metais alcalinos)
Todos os fluoretos (exceções: fluoretos dos alcalinos terrosos e de Pb^{2+})	
Todos os NO_3^- , ClO_3^- , ClO_4^- e CH_3COO^- (exceções: KClO_4 e AgOOCCH_3)	

FONTE: Filho (2016, p. 186)

Imagine que estamos trabalhando com um determinado sal inorgânico, como o sal de cozinha, classificado como solúvel no quadro anterior. Agora, imagine um copo de água. Poderemos adicionar qualquer quantidade neste volume de água, de maneira que o sal permanecerá solúvel? A resposta é não, uma vez que o solvente (água) “suporta” somente uma determinada quantidade de sal, sendo o restante depositado no fundo.

Por definição, essa quantidade máxima de soluto (expresso em gramas) em 100g de solvente (água) se chama **coeficiente de solubilidade**. Este valor irá depender de alguns fatores, como tamanho e carga dos íons, polaridade do solvente, temperatura, entre outros. Para compostos mais comuns, existem valores já definidos deste coeficiente (ATKINS; JONES, 2012; BROWN, 2005). Veja a seguir alguns exemplos destes coeficientes para algumas substâncias a 20°C.

QUADRO 5 – COEFICIENTE DE SOLUBILIDADE

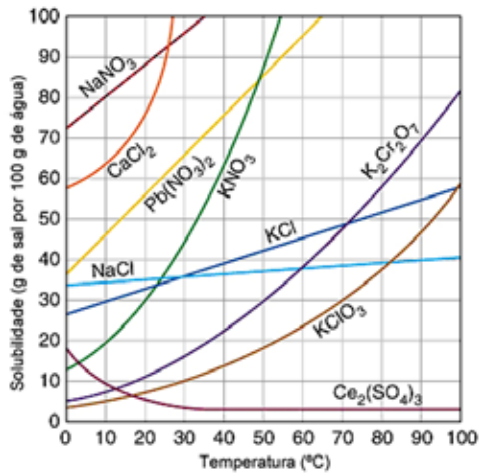
Composto	Solubilidade (g/100g de água)
Sal de cozinha (NaCl)	36
Sacarose ($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$)	33
Cal ($\text{Ca}(\text{OH})_2$)	0,16
Iodo sólido (I_2)	0,02

FONTE: Brown et al., (2005, p. 452)

Como você deve saber, a temperatura afeta a solubilidade das substâncias em um determinado solvente. O exemplo clássico aplicado ao cotidiano é o achocolatado adicionado ao leite quente e ao leite frio. Sabe-se que no leite quente ocorre maior solubilização do sólido do que no frio. Todavia, por que isso ocorre? Este fenômeno está relacionado ao movimento das moléculas do solvente e do soluto. Em um ambiente mais quente, as moléculas possuem maior energia cinética (movimento) e, com isso, chocam-se com maior frequência possibilitando a maior interação soluto-solvente e maior solubilização.

Veja a seguir a apresentação da relação da temperatura da solução com o coeficiente de solubilidade de alguns compostos.

GRÁFICO 1 – INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA NO COEFICIENTE DE SOLUBILIDADE



FONTE: Brown et al., (2005, p. 457)

Como é possível observar no gráfico anterior, todas as substâncias, com exceção do $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$, aumentaram o coeficiente de solubilidade com o aumento da temperatura.

A partir deste conhecimento sobre quantidade de soluto em 100g de água, podemos classificar as soluções. Para facilitar o aprendizado, considere o coeficiente de solubilidade do NaCl, 36g a cada 100g de água. Isso quer dizer que cada 100g de água a 20°C, consegue-se solubilizar no máximo 36g de NaCl. Quando estivermos trabalhando com 100g de água e uma quantidade menor que o coeficiente de solubilidade, dizemos que a solução é **insaturada**. Porém, quando adicionamos exatamente 36g de NaCl a 100g de água, estamos adicionando a capacidade máxima de sólido que o solvente consegue solubilizar, ocorrendo o surgimento de corpo de fundo (sólido depositado ao fundo do frasco), e classificamos a solução como **saturada**. Agora, quando excedemos a quantidade máxima de soluto que o soluto consegue solubilizar, ocorre a formação do corpo

de fundo com o excesso de sólido, e a solução é classificada como **saturada com corpo de fundo**. Agora, quando pegamos essa solução saturada com corpo de fundo, agitamos e aquecemos, forçamos a solubilização do excesso de sólido e formamos a solução **supersaturada**. Essa solução é instável e pode retornar a apresentar corpo de fundo se perturbada (ATKINS; JONES, 2012; BROWN, 2005; FILHO, 2016).



Solução insaturada: solução com quantidade **MENOR** que o coeficiente de solubilidade em 100g de água.

Solução saturada: solução com quantidade **IGUAL** ao coeficiente de solubilidade em 100g de água.

Solução saturada com corpo de fundo: solução com quantidade **MAIOR** que o coeficiente de solubilidade em 100g de água. Excesso de sólido é depositado no fundo do frasco (corpo de fundo).

Solução supersaturada: solução com quantidade **MAIOR** que o coeficiente de solubilidade em 100g de água. Solução é agitada e aquecida para forçar a solubilização. Após o retorno à temperatura ambiente, a solução é instável.

Vamos praticar esta classificação? Considere o mesmo exemplo anterior do sal de cozinha (NaCl) que possui coeficiente de solubilidade igual a 36g/100g de água.

Exemplo 1: ao pesarmos 100g de água em um béquer e adicionarmos 30g de NaCl, que tipo de solução teremos? Como ainda não atingimos a quantidade máxima de soluto em 100g de água (coeficiente de solubilidade), esta solução é classificada como insaturada.

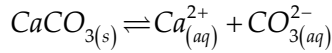
Exemplo 2: agora, imagine que pesamos 200g de água. Qual quantidade de NaCl é necessário adicionar para que a solução seja classificada como saturada? Ora, se a cada 100g de água é necessário adicionar 36g de NaCl para tornar a solução saturada, para 200g de água deve ser adicionado o dobro do valor de NaCl, ou seja, 72g de NaCl.

3 EQUILÍBRIO DE PRECIPITAÇÃO (OU DE SOLUBILIDADE)

Como vimos, o coeficiente de solubilidade é a quantidade máxima adicionada de um determinado soluto a cada 100g de água. Ao adicionarmos mais NaCl a solução, teremos uma solução saturada com corpo de fundo. Neste tipo de solução dizemos que ocorre o equilíbrio dinâmico, ou seja, à medida que uma molécula de NaCl se solubiliza no solvente, outra retorna ao estado

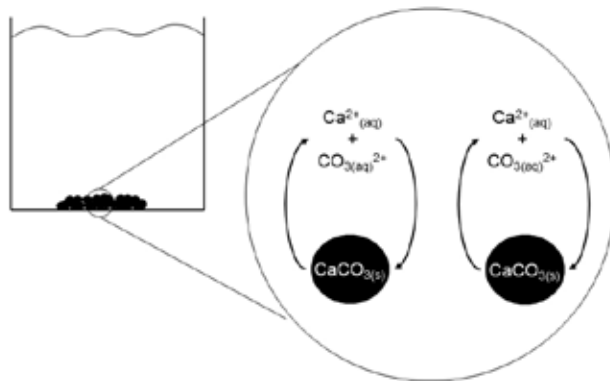
sólido. Isso acontece na mesma velocidade (definição de equilíbrio químico) e não percebemos a olho nu a mudança na solução.

Considere a equação de solubilização do CaCO_3 , sal pouco solúvel, em água:



Em uma solução saturada de corpo de fundo, o equilíbrio dinâmico de precipitação ocorre da seguinte forma: a medida que os íons Ca^{2+} e CO_3^{2-} são formados e solubilizados em água, outros íons Ca^{2+} e CO_3^{2-} se unem para formar o CaCO_3 na forma sólida e se depositam no fundo do recipiente. Para ilustrar essa explicação observe a seguir.

FIGURA 5 – EQUILÍBRIO DINÂMICO DE PRECIPITAÇÃO

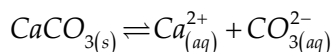


FONTE: A autora

Como podemos observar na figura anterior, na parte esquerda temos um béquer com uma quantidade de solvente com corpo de fundo (solução saturada com corpo de fundo) de $\text{CaCO}_{3(s)}$. Olhando microscopicamente a parte destacada, poderíamos ver as moléculas do sólido de CaCO_3 formando íons solúveis na solução com a mesma velocidade em que íons solúveis se unem para formar o sólido CaCO_3 , isto é chamado de equilíbrio dinâmico (FILHO, 2016).

4 SOLUBILIDADE E PRODUTO DE SOLUBILIDADE

Considere a mesma equação:



Qual seria a constante de dissolução?

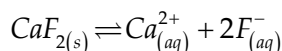
$$K_d = [Ca_{(aq)}^{2+}] \cdot [CO_{3(aq)}^{2-}]$$

Lembrando que o $CaCO_{3(s)}$ não entra na constante de dissolução por se tratar de um sólido.

Esta constante de dissolução é, na maioria das bibliografias, tratada como constando do produto de solubilidade (K_{ps}), uma vez que apresenta a multiplicação dos íons envolvidos na solubilidade do composto, sendo reescrita da seguinte maneira:

$$K_{ps} = [Ca_{(aq)}^{2+}] \cdot [CO_{3(aq)}^{2-}]$$

Considere agora, o equilíbrio químico do composto $CaF_{2(s)}$ representado pela seguinte equação:



A constante do produto de solubilidade é:

$$K_{ps} = [Ca_{(aq)}^{2+}] \cdot [F_{(aq)}^{-}]^2$$

Os valores da constante do produto de solubilidade são calculados teoricamente e depois comprovados em laboratório. Estes valores são facilmente encontrados em apêndices de livros básicos de química analítica (FILHO, 2016). A tabela a seguir apresenta alguns valores do produto de solubilidade para algumas substâncias a 25°C.

TABELA 1 – VALORES DE ALGUMAS CONSTANTES DO PRODUTO DE SOLUBILIDADE A 25°C

Composto	Fórmula	K_{ps}
Hidróxido de alumínio	$Al(OH)_3$	3×10^{-34}
Carbonato de bário	$BaCO_3$	$5,0 \times 10^{-9}$
Cromato de bário	$BaCrO_4$	$2,1 \times 10^{-10}$
Hidróxido de bário	$Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$	3×10^{-4}
Iodato de bário	$Ba(IO_3)_2$	$1,57 \times 10^{-9}$
Oxalato de bário	BaC_2O_4	1×10^{-6}
Sulfato de bário	$BaSO_4$	$1,1 \times 10^{-10}$
Carbonato de cádmio	$CdCO_3$	$1,8 \times 10^{-14}$
Hidróxido de cádmio	$Cd(OH)_2$	$4,5 \times 10^{-15}$
Oxalato de cádmio	CdC_2O_4	9×10^{-8}
Sulfeto de cádmio	CdS	1×10^{-27}
Carbonato de cálcio	$CaCO_3$	$4,5 \times 10^{-9}$
	$CaCO_3$	$6,0 \times 10^{-9}$

FONTE: Skoog et al., (2006, apêndice 2, p. A-6)

Estes valores nos ajudam a prever a solubilidade dos compostos a uma determinada temperatura. Vamos ver como isso é possível?

Considere o valor da constante do produto de solubilidade do iodato de chumbo (II), $Pb(IO_3)_2(s)$, é igual a $2,45 \cdot 10^{-13}$ a $25^\circ C$. Qual a solubilidade deste composto nessa temperatura?

Para realizarmos esse cálculo, devemos considerar a equação do equilíbrio de precipitação antes e após o estabelecimento do equilíbrio, onde m é a massa de $Pb(IO_3)_2(s)$ que foi adicionada ao solvente inicialmente, e s a quantidade de matéria que se dissolveu. Essas informações podem ser observadas a seguir.

QUADRO 6 – INFORMAÇÕES DO EQUILÍBRIO DE SOLUBILIDADE

Tempo	$Pb(IO_3)_2(s)$	Pb^{2+}	\rightleftharpoons	$IO_3^- + 2$
Inicial	m	0		0
Final (equilíbrio)	$m - s$	s		$2s$

FONTE: Filho (2016, p.200)

Podemos observar que cada molécula de $Pb(IO_3)_2(s)$ se dissocia em um íon de chumbo (Pb^{2+}) e dois de iodato (IO_3^-), sendo o s multiplicado por dois.

Aplicando a condição em equilíbrio da tabela na equação da constante de produto de solubilidade em que K_{ps} é igual a $2,45 \cdot 10^{-13}$, temos:

$$K_{ps} = [Pb_{(aq)}^{2+}] \cdot [IO_{3(aq)}^-]^2 = [s] \cdot [2s]^2 = 4s^3$$

$$K_{ps} = 4s^3$$

$$2,45 \cdot 10^{-13} = 4s^3$$

$$\frac{2,45 \cdot 10^{-13}}{4} = s^3$$

$$6,12 \cdot 10^{-14} = s^3$$

$$\sqrt[3]{6,12 \cdot 10^{-14}} = s$$

$$3,94 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1} = s$$



Sempre que o problema matemático pedir para calcular solubilidade, deve-se escrever a equação do equilíbrio químico e posteriormente considerar a quantidade de cada íon formado (s). Aplicam-se esses valores na equação da constante do produto de solubilidade elevando cada valor encontrado nas suas respectivas potências.

Veja a seguir alguns exemplos de como montar a equação do equilíbrio em função da solubilidade dos íons.

QUADRO 7 – EXPRESSÕES PARA O K_{ps}


Fórmula do sólido	Expressão para o K_{ps}	
	Em termos de concentração	Em termos de solubilidade (s)
AB	$[A^+].[B^+]$ $[A^{2+}].[B^{2+}]$ $[A^{3+}].[B^{3+}]$	s^2 s^2 s^2
A_2B	$[A^+]^2.[B^2-]$	$[2s]^2.[s] = 4s^3$
AB_2	$[A^{2+}].[B^-]^2$	$[s].[2s]^2 = 4s^3$
A_3B	$[A^+]^3.[B^{3-}]$	$[3s]^3.[s] = 27s^4$
AB_3	$[A^{3+}].[B^-]^3$	$[s].[3s]^3 = 27s^4$
A_2B_3	$[A^{3+}]^2.[B^{2-}]^3$	$[2s]^2.[3s]^3 = 4s^2.27s^3 = 108s^5$
A_3B_2	$[A^{2+}]^3.[B^{3-}]^2$	$[3s]^3.[2s]^2 = 27s^3.4s^2 = 108s^5$

FONTE: Filho (2016, p.200)

A partir dos valores de k_{ps} , podemos prever qual composto é mais solúvel? Sim, desde que a comparação seja “justa”. O que queremos dizer com “justa” é que podemos comparar os valores de k_{ps} somente das substâncias que apresentarem a mesma razão de íons, ou seja, que apresentem a mesma quantidade de cátions e ânions. Por exemplo, $AgCl$ possui a mesma quantidade de cátions (1 Ag^+) e ânions (1 Cl^- e 1 Br^-) que $AgBr$. A comparação não poderia ser feita entre $AgCl$ e PbI_2 , pois o primeiro composto apresenta um cátion (1 Ag^+) e um ânion (1 Cl^-), enquanto que o segundo apresenta um cátion (1 Pb^{2+}) e dois ânions (2 I^-). Mas, por que não? Não podemos comparar os valores de k_{ps} , pois cada componente do produto será elevado a uma potência diferente e contribuirá para o valor da constante de forma diferente. Sendo assim, observe as informações a seguir que apresentam valores de k_{ps} que podem ser comparados (FILHO, 2016; HARRIS, 2012; HAGE; CARR, 2012).

QUADRO 8 – PRODUTO DE SOLUBILIDADE PARA COMPOSTOS COM RAZÃO DE ÍONS 1:1


Composto	K_{ps}
AgI	$8,5 \cdot 10^{-17}$
AgBr	$5,4 \cdot 10^{-13}$
AgCl	$1,8 \cdot 10^{-10}$



FONTE: A autora

QUADRO 9 – PRODUTO DE SOLUBILIDADE PARA COMPOSTOS COM RAZÃO DE ÍONS 1:2

Composto	K_{ps}
PbI ₂	$9,8 \cdot 10^{-9}$
PbBr ₂	$6,6 \cdot 10^{-6}$
PbCl ₂	$1,7 \cdot 10^{-5}$

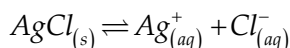


FONTE: A autora

Uma vez selecionadas as substâncias que podem ser comparadas aos valores de k_{ps} , como avaliamos qual dos compostos será mais solúvel? Devemos sempre recordar que o valor de k_{ps} está relacionado com a solubilidade dos compostos e, portanto, quanto maior o seu valor numérico, maior será a solubilidade dos compostos. O quadro anterior apresenta uma seta indicando o aumento da solubilidade dos compostos em que o maior valor numérico de k_{ps} indica o composto mais solúvel (HARRIS, 2012).

Outra maneira de raciocinar é pensar que o valor do k_{ps} é a quantidade mínima do composto para que haja precipitação. Logo, o composto que precisa de maior quantidade (maior k_{ps}) é o mais solúvel. Aquele que necessita uma pequena quantidade (menor k_{ps}) será o composto mais insolúvel ou menos solúvel.

O que acontece com uma solução em equilíbrio se adicionarmos uma outra solução contendo um dos íons em comum? Por exemplo, considere o equilíbrio a seguir:



O que acontece com o equilíbrio se adicionarmos AgBr? Ao adicionarmos AgBr estamos somando a equação anterior os íons Ag^+ (íon já existente, chamado de íon comum) e Br^- , ou seja, estamos adicionando mais íons prata (localizado nos produtos). Ao adicionarmos um produto, deslocamos o equilíbrio no sentido contrário, ou seja, no sentido da formação dos reagentes e, com isso, formando mais $AgCl_{(s)}$. Isso faz com que mais sólido seja formado e mais insolúvel se torne o soluto (FILHO, 2016).

Efeito do íon comum: diminuição da solubilidade em função do deslocamento do equilíbrio.

Como devemos proceder em relação ao cálculo da solubilidade envolvendo íon comum? Veja a seguir:

Exemplo 1: Calcule a solubilidade do sulfato de bário em:

a) Água

b) Solução de BaCl_2 $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$

Considerando que o K_{ps} do BaSO_4 é igual a $1,1 \cdot 10^{-10}$.

Resolução:

a) Sabemos que: $\text{BaSO}_{4(s)} \rightleftharpoons \text{Ba}_{(aq)}^{2+} + \text{SO}_{4(aq)}^{2-}$

Início	m	0	0
Equilíbrio	m-s	s	s

$$K_{ps} = [\text{Ba}_{(aq)}^{2+}] \cdot [\text{SO}_{4(aq)}^{2-}] = [s] \cdot [s] = s^2$$

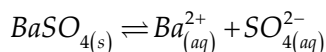
$$K_{ps} = s^2$$

$$1,1 \cdot 10^{-10} = s^2$$

$$\sqrt{1,1 \cdot 10^{-10}} = s$$

$$1,05 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1} = s$$

b) Considerando agora o efeito do íon comum:



Início	m	0,05	0
Equilíbrio	m-s	0,05+s	s

Antes de se estabelecer o equilíbrio, já havia $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ de íons Ba^{2+} proveniente do íon comum.

$$K_{ps} = [\text{Ba}_{(aq)}^{2+}] \cdot [\text{SO}_{4(aq)}^{2-}] = [0,05 + s] \cdot [s] = 0,05 \cdot s$$

Considerando aqui que $0,05$ é muito maior que s , desconsideramos a soma do s no colchete referente à concentração do bário.

$$K_{ps} = 0,05.s$$

$$1,1 \cdot 10^{-10} = 0,05.s$$

$$\frac{1,1 \cdot 10^{-10}}{0,05} = s$$

$$2,2 \cdot 10^{-9} \text{ mol.L}^{-1} = s$$

Este resultado ($2,2 \cdot 10^{-9} \text{ mol.L}^{-1}$) referente à adição do íon em comum, é muito menor do que o encontrado quando havia somente água no meio ($1,05 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$). Isso quer dizer que a adição de um íon comum diminui a solubilidade, ou seja, uma menor concentração da substância será necessária para que haja precipitação na solução quando um íon em comum é adicionado.

Existe uma terceira condição do equilíbrio de precipitação que devemos conhecer: ao adicionarmos duas substâncias e, estas, ao reagirem formam, teoricamente, um precipitado. Qual a concentração dessas espécies para que se forme ou não precipitado?

Para resolvermos esta última questão, devemos saber diferenciar solubilidade e produto iônico. Considere a equação: $BaSO_{4(s)} \rightleftharpoons Ba_{(aq)}^{2+} + SO_{4(aq)}^{2-}$

Solubilidade: calculado como s , e leva em consideração a proporção de íons formado no equilíbrio. $K_{ps} = [Ba_{(aq)}^{2+}] \cdot [SO_{4(aq)}^{2-}] = [s] \cdot [s] = s^2$

Produto iônico (P.I.): encontrado a partir da multiplicação das concentrações do produto do equilíbrio de precipitação. $P.I. = [Ba_{(aq)}^{2+}] \cdot [SO_{4(aq)}^{2-}]$

Quando os valores de (FILHO, 2016):

$P.I. > K_{ps} \rightarrow$ Nessas condições a solução será saturada com corpo de fundo ou supersaturada, caso aquecida.

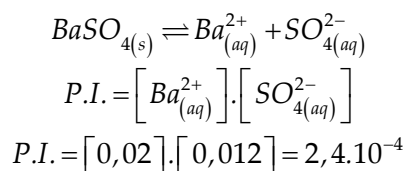
$P.I. = K_{ps} \rightarrow$ Nessas condições a solução está saturada sem corpo de fundo.

$P.I. < K_{ps} \rightarrow$ Solução insaturada.

Considere o seguinte caso:

Exemplo 2: imagine que em um litro de solução foram adicionados 0,02 mol de $BaCl_2$ e 0,012 mol de Na_2SO_4 para formar $BaSO_{4(s)}$. Haverá precipitação com essas quantidades? $K_{ps} = 1,2 \cdot 10^{-10}$

Sabe-se que:



Como $P.I. > K_{ps}$, ou seja, $2,4 \cdot 10^{-4} > 1,2 \cdot 10^{-10}$, sabemos que haverá precipitação do sulfato de bário e a solução será classificada como saturada com corpo de fundo.

5 ANÁLISE GRAVIMÉTRICA

Podemos utilizar todos os conceitos de equilíbrio de precipitação estudados até aqui para diversas aplicações, sendo uma delas a análise gravimétrica. Este tipo de análise envolve a determinação da massa do composto a ser analisado, ou seja, o objetivo desta análise é gerar um composto pouco solúvel que contenha o analito.

Este tipo de método foi descrito pela primeira vez na literatura em 1540 no livro de *Pirotechnia*, de Vannocio Biringuccio, embora o autor não tenha chamado a análise pelo nome atual. Esta técnica é utilizada até os dias atuais e proporciona a análise de diferentes elementos com as mais diversas amostras. A técnica é considerada bastante exata e precisa quando utilizamos balanças modernas. Também é possível controlar fonte de erros com relativa facilidade, os equipamentos utilizados são baratos e a medida é absoluta (não há padrões comparativos). Porém, o método é considerado demorado e pouco sensível ($\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$), uma vez que o analito tem que estar presente em grandes quantidades para que seja possível a visualização do precipitado e, posteriormente sua pesagem, limitando o método (FILHO, 2016; BACCAN, 2001).

Para realizarmos a análise gravimétrica, devemos tornar o analito (substância ou elemento de interesse), que normalmente está solúvel na amostra, em uma substância insolúvel (sólida). Para que isso aconteça, devemos adicionar à solução um determinado reagente, que ao reagir com o analito, proporcione a formação de um composto sólido, forma seletiva e completa. Este reagente recebe o nome de **reagente precipitante** (FILHO, 2016; HARRIS, 2012). O reagente precipitante utilizado na análise deve cumprir uma exigência para que o método seja aplicado de maneira adequada: reagir especificamente, ou pelo menos, seletivamente com o analito. Os reagentes específicos (que reagem somente com um tipo de analito) são mais raros, sendo mais comumente encontrados os seletivos. Os reagentes seletivos reagem com um número pequeno de espécies.

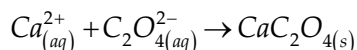
Após a precipitação, o sólido formado é filtrado, lavado, aplicado a um tratamento térmico (aquecimento) adequado e pesado (SKOOG, 2006). A sequência de etapas para este tipo de análise pode ser visualizada na figura a seguir.

FIGURA 6 – ESQUEMA DA SEQUÊNCIA DE ETAPAS DA ANÁLISE GRAVIMÉTRICA

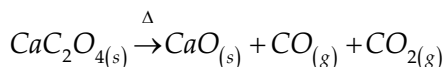


FONTE: A autora

Um exemplo muito utilizado é a determinação de cálcio em águas, onde o reagente precipitante é o ácido oxálico ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$) que reage com o analito da seguinte maneira:



O precipitado é filtrado, lavado, posteriormente, é seco e calcinado, ou seja, elevadas temperaturas para eliminação de substâncias voláteis e transformações químicas. Esse processo converte o precipitado em óxido de cálcio, como representa a seguinte equação:



Após o resfriamento, a massa é então pesada. Com a massa do óxido de cálcio, por cálculos indiretos, somos capazes de determinar a quantidade de cálcio que estava presente na amostra. Vamos ver como realizamos este tipo de cálculo?

Exemplo 1: uma amostra de água contém 200 mL de água natural e deseja-se determinar a quantidade de cálcio pelo método gravimétrico, utilizando ácido oxálico. O precipitado foi filtrado, lavado e calcinado, resultando em uma massa final de 0,1132g de óxido de cálcio. Qual a concentração de cálcio (massa atômica: $40,078 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) na amostra, em $\text{g}\cdot 100\text{mL}^{-1}$?

FONTE: Skoog (2006, p. 291)

Para resolver este problema, devemos relacionar a massa de óxido de cálcio com a massa de cálcio presente nesta molécula, como mostra a seguir:

1 mol de CaO possui 56,077g. Desta massa 40,078g corresponde à massa de cálcio. Então, temos:

$$56,077\text{g (CaO)} \text{ ---- } 40,078\text{g (Ca)}$$

A massa pesada corresponde a CaO e é de 0,1132g. Inserimos este valor na relação anterior e descobrimos quanto de cálcio está presente na massa pesada.

$$56,077\text{g (CaO)} \text{ ---- } 40,078\text{g (Ca)}$$

$$0,1132\text{ g (CaO amostra)} \text{ ---- } x$$

$$X = 0,081\text{ g de cálcio no sólido pesado}$$

Essa massa de cálcio estava presente em 200 mL de amostra. Logo para 100 mL (que é o valor que o problema pede) será a metade da massa, $0,0405\text{ g}\cdot 100\text{mL}^{-1}$ de amostra (SKOOG, 2006).

O sólido formado deve cumprir algumas exigências para que o método seja aplicado de forma adequado, como:

- ser facilmente filtrado e lavado para remoção de possíveis contaminantes;
- solubilidade suficientemente baixa para que se mantenha na forma sólida e não haja perdas;
- não reagir com o ar atmosférico;
- composição química conhecida.

Além dessas características, desejamos obter precipitados com partículas grandes, uma vez que elas são fáceis de serem filtradas e lavadas. Além disso, partículas grandes permitem que o solvente retire mais eficazmente possíveis impurezas. No entanto, o que determina o tamanho da partícula obtida? O exato mecanismo da formação de precipitados ainda não é conhecido, mas o que se sabe que influencia o tamanho das partículas formadas é a solubilidade do composto, temperatura, concentração dos reagentes e velocidade em que são misturados (HARRIS, 2012).

Sabe-se que a formação de um precipitado envolve dois processos: nucleação e crescimento de partícula. O tamanho de partícula irá variar pelo processo que predomina. Na nucleação, poucos átomos se unem para formar um sólido estável. A precipitação continua com uma competição, entre a formação de vários processos de nucleação ou então o crescimento da nucleação já existente. Se vários núcleos se formam, ou seja, ocorre o predomínio da nucleação, o precipitado irá conter várias pequenas partículas. Se o processo de crescimento de partícula predomina, o precipitado irá conter partículas grandes.

Os precipitados obtidos pela análise gravimétrica podem estar sujeitos a diferentes formas de contaminação. Se a contaminação for física, ou seja, alguma partícula ou elemento solúvel está mecanicamente adsorvido na superfície do sólido, a lavagem e o processo de digestão (tempo sem agitação) podem auxiliar na remoção dela, porém a completa remoção não é garantida. Não existe uma regra geral que permita a exclusão completa da contaminação física, contudo podemos tomar certas precauções para evitá-la ao máximo. São elas: aquecimento durante a formação do precipitado, agitação com posterior digestão e adição lenta do reagente precipitante.

A contaminação química é aquela que pode acontecer com a precipitação de outro composto cujo produto de solubilidade foi atingido, ou seja, um outro composto (que não contém o analito) irá precipitar concomitantemente ao analito. Essa massa irá contribuir com a massa final pesada, contribuindo para o erro da análise. Esse tipo de contaminação pode ser evitado, por exemplo, ao retirarmos os possíveis interferentes da análise através de uma reação de precipitação em que o analito não participe. Veja a tabela a seguir que apresenta alguns elementos possíveis de serem analisados por este método e suas informações importantes, bem como os elementos que normalmente são interferentes do método (FILHO, 2016; HARRIS, 2012).

TABELA 2– INFORMAÇÕES IMPORTANTE SOBRE MÉTODOS GRAVIMÉTRICOS

Metal	Reagente precipitante	Precipitado formado	Temp. (°C)	Precipitado pesado	Interferentes comuns
Ag	HCl/HNO ₃	AgCl	400	AgCl	Hg
Al	NH ₄ Cl/NH ₃	Al(OH) ₃	1.200	Al ₂ O ₃	Cr, Fe e Ni
Ca	H ₂ C ₂ O ₄	Ca ₂ C ₂ O ₄	1.000	CaO	Metais (exceção alcalinos) e Mg
Fe	NH ₄ Cl/NH ₃	Fe(OH) ₃	850	Fe ₂ O ₃	Metais tetravalentes (Al, Ti, Cr)
Ni	DMG (dimetilglioxima) / NH ₃	Ni(DMG) ₂	120	Ni(DMG) ₂	Pb

FONTE: Adaptado de Harris (2012)

RESUMO DO TÓPICO 2

Neste tópico, você aprendeu que:

- Equilíbrio de solubilidade ou equilíbrio de precipitação estuda o equilíbrio químico de espécies pouco solúveis.
- A quantidade máxima de soluto (expresso em gramas) em 100g de solvente (água) se chama coeficiente de solubilidade. Este valor irá depender de alguns fatores como tamanho e carga dos íons, polaridade do solvente, temperatura, entre outros.
- **Solução insaturada** é aquela com quantidade MENOR que o coeficiente de solubilidade em 100g de água.
- **Solução saturada** é aquela com quantidade IGUAL ao coeficiente de solubilidade em 100g de água.
- **Solução saturada com corpo de fundo** é aquela com quantidade MAIOR que o coeficiente de solubilidade em 100g de água. Excesso de sólido é depositado no fundo do frasco (corpo de fundo).
- **Solução supersaturada** é a solução com quantidade MAIOR que o coeficiente de solubilidade em 100g de água. Solução é agitada e aquecida para forçar a solubilização. Após o retorno a temperatura ambiente a solução é instável.
- A constante de solubilidade é também chamada de produto de solubilidade (k_{ps}), uma vez que apresenta a multiplicação dos íons envolvidos na solubilidade do composto. Os valores da constante do produto de solubilidade são calculados teoricamente e depois comprovados em laboratório. Estes valores são facilmente encontrados em apêndices de livros básicos de química analítica.
- No cálculo envolvendo solubilidade, deve-se escrever a equação do equilíbrio químico e posteriormente considerar a quantidade de cada íon formado (s). Aplicam-se esses valores na equação da constante do produto de solubilidade, elevando cada valor encontrado nas suas respectivas potências.
- Na comparação de valores de k_{ps} : somente substâncias que apresentarem a mesma razão de íons, ou seja, que apresentem a mesma quantidade de cátions e ânions.

- É efeito do íon comum: diminuição da solubilidade em função do deslocamento do equilíbrio.
- A classificação do tipo de solução de acordo com a quantidade de matéria adicionada pode ser:
 - o $P.I. > K_{ps}$ → Nessas condições a solução será saturada com corpo de fundo ou supersaturada, se aquecida.
 - o $P.I. = K_{ps}$ → Nessas condições a solução está saturada sem corpo de fundo.
 - o $P.I. < K_{ps}$ → Solução insaturada
- Análise gravimétrica determina a massa de um composto químico que contém o analito. Técnica é considerada bastante exata, barata e de fácil operação. Porém é demorada e possui baixa sensibilidade.
- O analito solúvel deve ser transformado em uma substância insolúvel. Para que isso aconteça, devemos adicionar à solução um reagente precipitante para reagir de forma seletiva e completa. O reagente precipitante deve reagir especificamente, ou pelo menos, seletivamente com o analito. Após a precipitação, o sólido formado é filtrado, lavado, aplicado um tratamento térmico (aquecimento) adequado e pesado.
- O sólido formado deve ser facilmente lavado e filtrado, ter solubilidade suficientemente baixa, não reagir com o ar atmosférico, ter composição química conhecida e formar partículas grandes.
- Contaminação da análise gravimétrica pode ter origem física (aderência, removida com lavagem e digestão) e química (removida com outras reações químicas).



1 Assinale V para verdadeiro ou F para falso nas afirmações a seguir:

- () A análise gravimétrica é uma análise que dispensa o conhecimento sobre a massa do composto obtido.
- () Coeficiente de solubilidade é a quantidade máxima de soluto, normalmente expressa em gramas, que 100g de solvente consegue solubilizar.
- () Uma solução insaturada é aquela que atinge o coeficiente de solubilidade enquanto a saturada possui uma quantidade de soluto menor que o coeficiente de solubilidade.
- () Solução supersaturada é uma solução saturada com corpo de fundo que sofre aquecimento e é classificada como instável.
- () Uma substância possui o coeficiente de solubilidade igual a 48g por 100mL de água. Se adicionarmos 60g em 200 mL de água a solução é classificada como insaturada.

2 Assinale o valor da solubilidade iodeto de chumbo (PbI_2) cujo valor de k_{ps} é de $7,9 \cdot 10^{-9}$:

- a) () $1,25 \cdot 10^{-3}$
- b) () $4,56 \cdot 10^{-6}$
- c) () $8,75 \cdot 10^{-2}$
- d) () $3,25 \cdot 10^{-9}$
- e) () $0,43 \cdot 10^{-5}$

3 Sobre equilíbrio de precipitação e análise gravimétrica, analise as seguintes afirmações:

- I- A adição de um íon comum diminui a solubilidade do precipitado por deslocar o equilíbrio no sentido da formação dos reagentes.
- II- Quando o produto iônico teve seu valor igual a $3,5 \cdot 10^{-4}$ e o valor do k_{ps} é de $4,7 \cdot 10^{-8}$ a solução é classificada como insaturada.
- III- A análise gravimétrica ou gravimetria está baseada na retirada do analito da solução para posterior pesagem dele.
- IV- O reagente precipitante utilizado na análise gravimétrica deve ser específico, e na ausência da especificidade, deve ser pelo menos seletivo.

- a) () I e IV.
- b) () I, III e IV.
- c) () II e III.
- d) () II, III e IV.
- e) () I e II.



EQUILÍBRIO QUÍMICO DE OXIRREDUÇÃO E COMPLEXAÇÃO

1 INTRODUÇÃO

Você sabia que a bateria do seu celular funciona com base nas reações de oxirredução que estudaremos neste tópico? Sabia também que é possível levar oxigênio para os mais diferentes tipos de células por reações de equilíbrio químico de complexação? Esses são alguns exemplos da grande importância dos assuntos abordados nesse tópico.

As reações de **equilíbrio químico de oxirredução** são reações químicas que envolvem a troca de elétrons entre seus reagentes, ou seja, um dos reagentes será o doador de elétrons e a outra espécie a receptora deles, resultando na mudança do número de oxidação das espécies envolvidas. Veremos como identificar transferência de elétrons, bem como o número de oxidação das espécies no decorrer deste último tópico.

Já as reações **equilíbrio químico de complexação** envolvem os conhecimentos sobre complexação de elementos metálicos que se coordenam com ligantes ao seu redor. Neste tipo de equilíbrio, o tipo de metal e complexante, o pH do meio e a concentração dos reagentes são fatores cruciais para que este tipo de reação aconteça (HARRIS, 2012).

Para que o conteúdo seja melhor compreendido, iniciaremos pelo equilíbrio químico de oxirredução, que chamaremos de parte I e, posteriormente, o equilíbrio químico de complexação, identificado como parte II. Vamos iniciar?

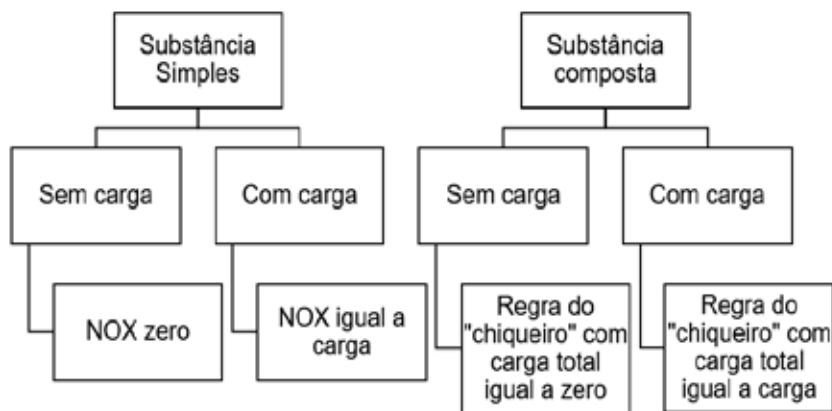
2 PARTE I: REAÇÕES DE OXIRREDUÇÃO

Como dito anteriormente, as reações de oxirredução envolvem troca de elétrons entre os seus reagentes para a formação de novos produtos. No entanto, como iremos identificar essa troca? Através do número de oxidação (chamado de NOX) das espécies. Vamos lembrar como podemos identificar o NOX?

Para iniciarmos essa identificação dividiremos as substâncias em simples e compostas. As **substâncias simples** possuem somente um tipo de elemento na composição da molécula, como por exemplo o O_2 (possui somente oxigênio), N_2 (possui somente nitrogênio), Cl_2 (possui somente cloro), entre outras. As substâncias simples podem ainda apresentar carga, como H^+ , Cl^- , K^+ , entre tantos outros íons compostos por um único elemento. Já as **substâncias compostas** são aquelas que apresentam mais de um elemento na composição da molécula, como por exemplo o $NaCl$ (possui sódio e cloro), HCl (possui hidrogênio e cloro), entre muitas outras. Assim como as substâncias simples, as compostas também podem apresentar cargas, como OH^- , SO_4^{2-} , ClO_4^- , entre tantos outros (ATKINS; JONES, 2012; BROWN, 2005).

Uma vez classificada as substâncias em simples ou compostas, podemos identificar o NOX das espécies de acordo com a figura a seguir.

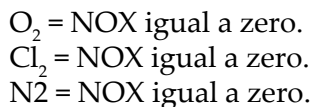
FIGURA 7 - CLASSIFICAÇÃO E NÚMEROS DE OXIDAÇÃO DAS ESPÉCIES



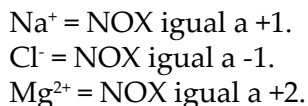
FONTE: A autora

Vamos entender juntos como interpretar a figura anterior? Na parte superior da figura é possível ver duas classificações: substância simples ou substância composta. Posteriormente, verificamos se esta substância possui ou não cargas na molécula. Isso é facilmente visto com sinais de "+" na molécula, como no elemento K^+ , identificando a perda de um elétron (formação de um cátion, espécie positiva) ou de "-", identificando o ganho de um elétron, como em OH^- (formação de um ânion, espécie negativa). Quando um número acompanhar esse sinal, como por exemplo "2+" em Mg^{2+} ou "2-" em O^{2-} , significa a perda ou o ganho (dependendo do sinal) de 2 elétrons.

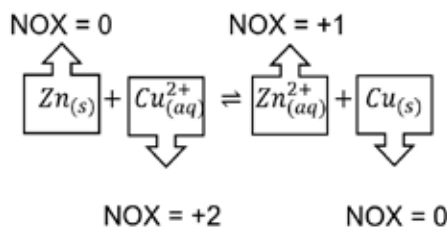
Iniciaremos nossos estudos pela **substância simples sem carga**, em que designamos NOX igual a zero. Veja os exemplos a seguir:



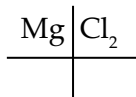
Agora para **substância simples com carga**, designamos o valor do NOX igual ao valor carga (numérico e sinal). Veja os exemplos a seguir:



Veja o exemplo apresentado da equação a seguir:



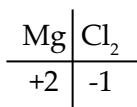
Para **substâncias compostas**, aplicamos o que carinhosamente chamamos de “regra do chiqueirinho”. Essa regra consiste basicamente em separar as espécies que compõem a molécula e designar o NOX para cada elemento que a compõe como se fossem substâncias simples com carga. Veja a seguir a representação do esquema para a molécula composta de MgCl_2 , em que dividimos os componentes da molécula:



Para saber qual carga cada elemento possui, verificamos a sua posição na tabela periódica. Elementos metálicos possuem carga positiva (tendência em doar elétrons), enquanto que o restante dos elementos possui carga negativa (tendência em receber). Para os elementos metálicos, o número que acompanha a carga positiva é o número da família que o elemento se encontra na tabela periódica. Por exemplo, o potássio (K) é um metal (carga positiva) alcalino (família 1) e terá $\text{NOX} = +1$, o magnésio (Mg) é um metal (carga positiva) alcalino terroso (família 2) e terá $\text{NOX} = +2$.

Já para elementos que não são metálicos (tendência em receber), o número que acompanha a carga negativa é o número de elétrons que faltam para completar o octeto. Por exemplo, o oxigênio (O) é um calcogênio (carga negativa, família 16, 6 elétrons na última camada), faltando 2 elétrons para completar o

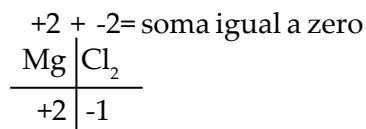
octeto e, portanto, terá NOX = -2. Já o cloro (Cl) é um halogênio (carga negativa, família 17, 7 elétrons na última camada), faltando apenas 1 elétron para completar o octeto e, portanto, terá NOX = -1 (ATKINS; JONES, 2012). Inserimos os valores de NOX de cada elemento na parte inferior do “chiqueirinho”, como mostra a representação a seguir.



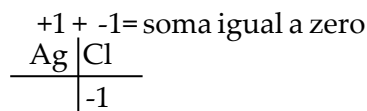
Esse valor inserido na parte inferior do “chiqueirinho” se origina da tabela periódica e, portanto, equivale ao NOX para um átomo daquele elemento. Caso a molécula tenha mais de um átomo de um determinado elemento, devemos multiplicar o valor do NOX por este número, como mostra a representação a seguir e colocamos o total desta multiplicação na parte superior do “chiqueirinho”:



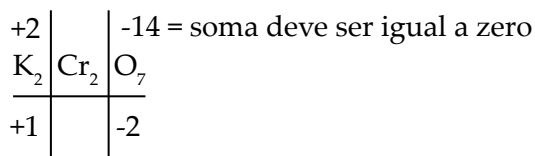
Como se trata de uma molécula neutra, ou seja, a molécula de MgCl_2 não apresenta cargas em sua fórmula, a soma dos valores de NOX na parte superior deve ser igual a zero, como mostra a representação a seguir:



Alguns elementos existem com mais de um número de oxidação possível, como é o caso do cromo, manganês, cobre, prata, mercúrio, ferro, enxofre, entre outros. Para realizarmos a correta identificação do NOX dessas espécies, devemos identificar se a molécula possui dois ou três elementos em sua composição. Se possuir dois elementos, iniciaremos a análise do NOX da molécula pelo elemento mais eletronegativo localizado à direita na fórmula molecular e o elemento da esquerda é calculado por dedução. Para compreender melhor este raciocínio, considere a molécula de AgCl em que a prata, por possuir mais de um valor de NOX, não seria possível prever pela tabela periódica seu valor de NOX. Porém, a molécula de AgCl é uma molécula neutra e sabemos que a soma de seus valores de NOX da parte superior do “chiqueirinho” deve ser igual a zero. Para que isso ocorra, o NOX da prata deve ser igual a +1 nesta molécula, para neutralizar a carga -1 proveniente do elemento cloro, como mostra a representação a seguir:

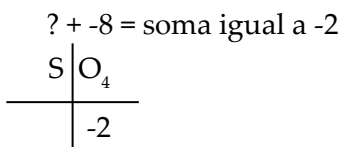


Quando a molécula, ela é composta por 3 elementos e começaremos a analisar o NOX das espécies das extremidades da molécula, para então, por dedução, encontrar o NOX do elemento central. Veja a seguir o exemplo da molécula de dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$), em que iniciaremos pelos elementos da extremidade (oxigênio e potássio), prevendo seus valores de NOX pela tabela periódica, como mostra a representação a seguir:

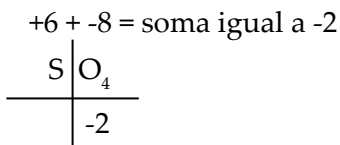


Qual número devemos inserir na soma dos NOX da representação anterior, para que a soma das suas unidades seja igual a zero? A resposta seria +12, uma vez que: $(+2) + (+12) + (-14) = \text{zero}$. Note que +12 é o NOX resultante para dois átomos de cromo (veja a fórmula molecular), sendo o NOX individual do cromo igual a +6 (+6 para cada átomo).

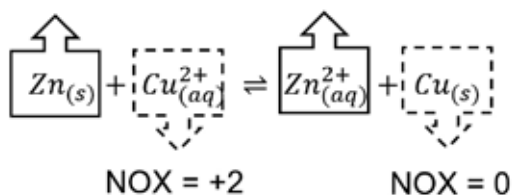
Quando a molécula não é neutra, ou seja, possui algum tipo de carga em sua fórmula molecular, realizamos o mesmo raciocínio anterior, porém a igualdade não é mais a zero, e sim, igual a carga molecular. Vejamos o exemplo do íon sulfato, SO_4^{2-} . Esse íon tem carga igual a 2-, ou seja, a soma dos NOX do enxofre e do oxigênio devem ser iguais a 2-. Começamos pelo NOX do elemento da direita, oxigênio, como mostra a representação a seguir:



Qual deve ser o valor do NOX do enxofre, que ao somarmos com -8 resultará em -2? A resposta é um valor de +6. Esse é o valor do NOX do elemento enxofre dentro da molécula do sulfato.



Agora que já aprendemos a identificar os valores de NOX para as moléculas, vamos aprender o que esses valores significam dentro de uma equação química. Vamos analisar novamente a equação a seguir:



Vamos analisar os valores do NOX dos elementos na forma de reagentes e na forma de produtos. Iniciando pelo zinco, sendo que ele possui NOX +2 como reagente e zero na forma de produto. O que isso significa? Isso quer dizer que houve o ganho de 2 elétrons devido à redução no número de oxidação (de +2 para zero). Quando isso acontece dizemos que o elemento sofreu **redução**.

Já o cobre possui NOX zero como reagente e +2 na forma de produto. Isso quer dizer que houve a perda de 2 elétrons devido ao aumento no número de oxidação (de zero para +2). Quando isso acontece, dizemos que o elemento sofreu **oxidação** (FILHO, 2016; HARRIS, 2012).



- **Redução:** recebimento de elétrons, diminuição do valor do NOX.
- **Oxidação:** doação (ou perda) de elétrons, aumento do valor do NOX.

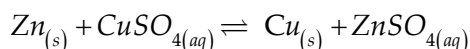
Como visto no exemplo anterior, ocorre simultaneamente o recebimento e a doação de elétrons entre duas espécies. Isso acontecerá sempre, pois para que haja recebimento de elétrons alguma outra espécie deve ser a doadora. Sendo assim, sem a espécie que se oxida (doa elétrons) não haveria a espécie que se reduz (ganha elétrons). Dessa maneira, a espécie que se oxida (doa elétrons) é o agente responsável pela redução (recebimento de elétrons) da outra espécie, sendo chamado de AGENTE REDUTOR. Já a espécie que se reduz (recebe elétrons) é o agente responsável pela oxidação (doação de elétrons) da outra espécie, sendo chamado de AGENTE OXIDANTE (SKOOG, 2006). Resumidamente, temos:

FIGURA 8 – RESUMO DAS CARACTERÍSTICAS DE SUBSTÂNCIAS QUE SOFREM REDUÇÃO E OXIDAÇÃO

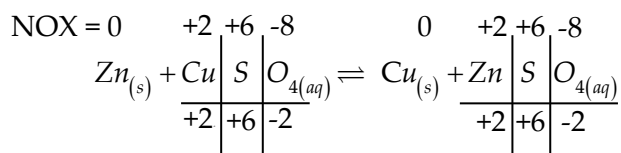
REDUÇÃO
<ul style="list-style-type: none"> • Recebimento de elétrons • Diminuição do valor do NOX • Agente oxidante
OXIDAÇÃO
<ul style="list-style-type: none"> • Doação de elétrons • Aumento do valor do NOX • Agente redutor

FONTE: A autora

Agora vamos considerar outros exemplos de equação de equilíbrio químico de oxirredução e aplicar os conhecimentos adquiridos até aqui:



Vamos analisar agora os valores de NOX para todas as espécies envolvidas na equação, resultando nas seguintes informações:



Analise a equação anterior da seguinte maneira: compare o NOX do elemento a ser analisado na posição dos reagentes e o valor dele nos produtos.

Enxofre: NOX como reagente: +6 NOX como produto: +6

Oxigênio: NOX como reagente: -2 NOX como produto: -2

Como para oxigênio e enxofre não houve mudança no NOX, essas espécies não são utilizadas para a identificação da espécie que se reduz ou se oxida.

Zinco: NOX como reagente: 0 NOX como produto: +2.

O NOX do zinco passou de zero para +2, dizemos que o elemento se oxidou (perdeu 2 elétrons) e é, portanto, o agente redutor.

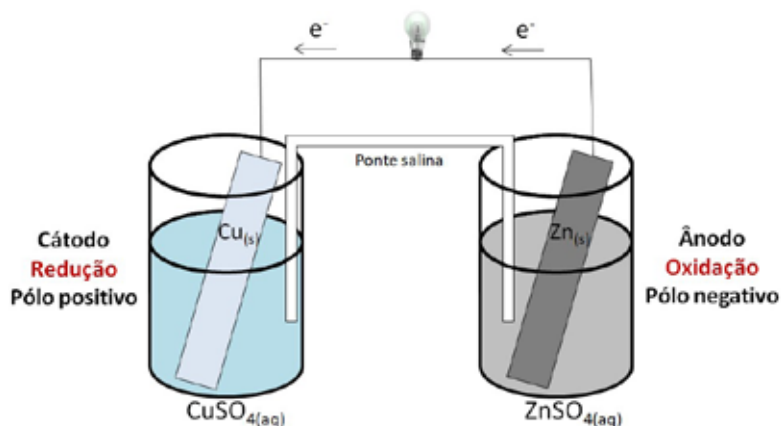
Cobre: NOX como reagente: +2 NOX como produto: 0.

O NOX do cobre passou de +2 para zero, dizemos que o elemento se reduziu (ganhou 2 elétrons) e é, portanto, o agente oxidante.

Como vimos até aqui, uma determinada substância pode doar elétrons (oxida) e a outra receber (reduz). Quando isso acontece dentro de um único recipiente, como um único béquer, não podemos utilizar esses elétrons para outro destino, uma vez que as duas substâncias estão em contato direto. Quando separamos a espécie doadora da receptora em dois frascos distintos e os conectamos por um fio, forçamos a passagem dos elétrons por este fio, possibilitando a utilização desses elétrons para outro destino. Esse sistema é chamado de **célula galvânica ou pilha galvânica**. Esse é o princípio de funcionamento de uma pilha ou de uma bateria. Ao utilizarmos esses elétrons, provenientes de uma reação química de oxirredução, damos origem a uma corrente elétrica que pode energizar diferentes tipos de equipamentos, como o telefone celular. Ao cessar a doação de elétrons pela substância doadora, a bateria “descarrega”. Ao conectarmos a bateria na tomada, estamos fazendo com que elétrons provenientes da corrente de elétrons da tomada entre na bateria, retornando a substância doadora, carregando novamente a bateria (HARRIS, 2012; SKOOG, 2016).

A representação a seguir mostra a separação física das substâncias (CuSO_4 e ZnSO_4) ligadas por um fio (anexado a uma lâmpada) e o sentido da doação e recebimento de elétrons é zinco doa e cobre recebe.

FIGURA 9 – REPRESENTAÇÃO DE UMA PILHA



FONTE: <<https://www.kuadro.com.br/posts/pilha-eletoquimica/>>. Acesso em: 22 jan. 2018.

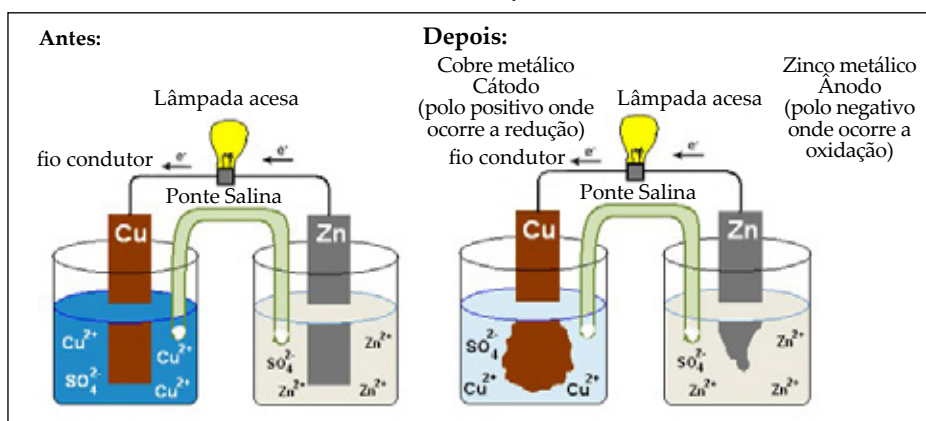
A parte da pilha (chamado de polo) que recebe elétrons (se reduz) é chamado de **cátodo**, enquanto o polo que doa elétrons (se oxida) é chamado de **ânodo**. Por convenção, o cátodo é chamado de polo positivo e o ânodo de polo negativo. Cada polo irá possuir uma equação química que indica a redução ou oxidação. Essa equação é chamada de **meia-reação ou semirreação**, EM QUE as duas semirreações são escritas de forma a possuírem número iguais de elétrons, ou seja, não sobram elétrons livres no sistema (HARRIS, 2012).

No entanto, você sabe o que está acontecendo na figura anterior? No polo da direita, temos uma barra metálica de zinco mergulhado em uma solução contendo íons Zn^{2+} e íons SO_4^{2-} (proveniente do $ZnSO_4$ dissolvido). Como este polo perde elétrons, a barra de zinco contendo Zn^0 (NOX zero) passa para a forma a Zn^{2+} , ou seja, elementos da barra metálica passam para a solução, deixando um desgaste na barra metálica e a solução mais concentrada de íons zinco.

Já o polo que recebe elétrons (redução), contém uma barra metálica de magnésio, mergulhado em uma solução contendo íons Cu^{2+} e íons SO_4^{2-} (proveniente do $CuSO_4$ dissolvido). Como este polo ganha elétrons, os íons da solução Cu^{2+} (NOX +2) passam para a forma Cu^0 (NOX = zero), ou seja, íons dissolvidos na solução passam a fazer parte da barra metálica, deixando a barra metálica maior e a solução menos concentrada.

Como é possível ver na próxima figura, existe um tubo que está conectando os dois polos da pilha, chamado de ponte salina. A ponte salina é um tubo, normalmente em forma de U, que contém em suas extremidades uma barreira semipermeável e em seu interior, uma solução de um sal (pode ser KNO_3 ou outros). Sua função é aumentar a vida útil da bateria. Todavia, como ela faz isso acontecer? Como dito anteriormente, íons são depositados na barra metálica em um polo e no outro, íons são retirados da barra metálica e levados para a solução (HARRIS, 2012).

FIGURA 10 – REPRESENTAÇÃO DE UMA PILHA



FONTE: <<https://alunosonline.uol.com.br/upload/conteudo/imagens/pilha-de-daniell.jpg>>. Acesso em: 24 jan. 2018.

No polo da direita, no qual há desgaste da barra metálica ($Zn^0 \rightarrow Zn^{2+}$) ocorre um aumento de cátions (carga positiva) devido à presença maior de íons Zn^{2+} . O polo da esquerda, no qual há um acúmulo de sólido na barra metálica ($Cu^{2+} \rightarrow Cu^0$), ocorre um excesso do contra íon SO_4^{2-} (carga negativa), uma vez que o Cu^{2+} saiu da solução e se depositou na barra metálica. Esta carga negativa no polo no qual ocorre a redução (recebimento de elétrons) faz com que as cargas opostas (SO_4^{2-} em excesso e os elétrons) se repilam, impedindo o funcionamento

da pilha. Na presença da ponte salina, essas cargas em excesso são neutralizadas pelas cargas do sal na extremidade da ponte que entra em contato com a solução, fazendo com que a pilha funcione por mais tempo (FILHO, 2016; SKOOG, 2006).

Ao colocarmos os dois polos da pilha em contato, cria-se o que chamamos de diferença de potencial (DDP). A DDP é a diferença entre a energia potencial elétrica entre os dois polos da pilha e é medida em volts. Essa DDP é medida com um potenciômetro inserido no fio que conecta os dois polos da pilha. Ele impede a corrente elétrica de passar de um polo para outro, mas mede a tendência que esses elétrons têm de passar de um lado para outro, dando-nos uma ideia de qual polo tem maior tendência em receber elétrons.

Mas, afinal, por que o sentido de elétrons se dá do polo que contém o zinco para o polo que contém o cobre? Isso acontece porque o cobre tem maior tendência em se reduzir do que zinco, recebendo elétrons mais facilmente. No entanto, como fazemos para descobrir quem tem maior tendência em se reduzir? Para tal, precisamos comparar a substância em questão com um eletrodo de referência. Este eletrodo de referência possui concentração conhecida e fixa, em que é atribuído um valor de potencial a ele. Ao conectarmos em um polo a substância que se deseja conhecer o potencial e no outro o eletrodo de referência, podemos conhecer um valor de DDP atribuído a substância de interesse (HARRIS, 2012). Essa lista de potenciais é chamada de lista de potenciais padrão de redução e pode ser encontrada na maioria dos apêndices dos livros de química analítica, sendo uma parte da mesma apresentada na tabela a seguir.

TABELA 3 – POTENCIAIS PADRÃO DE REDUÇÃO

Meia-reação	E^0, V^*
Alumínio	
$Al^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Al(s)$	-1,662
Antimônio	
$Sb_2O_5(s) + 6H^+ + 4e^- \rightleftharpoons 2SbO^+ + 3H_2O$	+0,581
Arsênico	
$H_3AsO_4 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_3AsO_3 + H_2O$	+0,559
Bário	
$Ba^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Ba(s)$	-2,906
Bismuto	
$BiO^+ + 2H^+ + 3e^- \rightleftharpoons Bi(s) + H_2O$	+0,320
$BiCl_4^- + 3e^- \rightleftharpoons Bi(s) + 4Cl^-$	+0,16
Bromo	
$Br_2(l) + 2e^- \rightleftharpoons 2Br^-$	+1,065
$Br_2(aq) + 2e^- \rightleftharpoons 2Br^-$	+1,087‡
$BrO_3^- + 6H^+ + 5e^- \rightleftharpoons \frac{1}{2}Br_2(l) + 3H_2O$	+1,52
$BrO_3^- + 6H^+ + 6e^- \rightleftharpoons Br^- + 3H_2O$	+1,44
Cádmio	
$Cd^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cd(s)$	-0,403
Cálcio	
$Ca^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Ca(s)$	-2,866

FONTE: Adaptado de Skoog (2006)

Quanto maior o valor numérico do potencial padrão de redução, **maior é a tendência em se reduzir**. Analisando a pilha anterior, o potencial padrão do cobre ($\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^{\circ}$) é de +0,337V e o do zinco ($\text{Zn}^{2+} \rightarrow \text{Zn}^{\circ}$) é de -0,763V, em que o potencial do cobre é maior que o do zinco, apresentando maior tendência em receber elétrons que o zinco (ATKINS; JONES, 2012).

A relação entre potencial de uma pilha (ou também chamada de força eletromotriz, fem) com a concentração dos íons presentes na solução, dá-se através da equação de Nernst:

$$E = E^{\circ} + \frac{0,0592}{n} \cdot \log \frac{[\text{espécie oxidada}]}{[\text{espécie reduzida}]}$$

em que E é igual ao potencial de um polo da pilha (cátodo ou ânodo), E° é o potencial padrão de redução (tabelado) e n é igual ao número de elétrons envolvidos na equação.

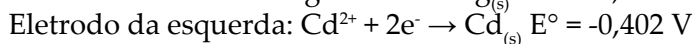
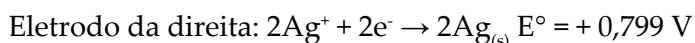
A DDP (ΔE ou fem) é calculada pela diferença (subtração) entre os valores do potencial de cada polo da pilha, em que:

$$\Delta E = E_{\text{cátodo}} - E_{\text{ânodo}}$$

Em que $E_{\text{cátodo}}$ é o potencial do polo de quem recebe elétrons e $E_{\text{ânodo}}$ é o potencial do polo de quem doa elétrons.

Vamos ver um exemplo da aplicação destas fórmulas (SKOOG, 2006):

Determine a DDP da célula eletroquímica em que o polo da direita contém uma solução de $\text{AgNO}_{3(\text{aq})}$ de $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ e o polo da esquerda contém uma solução de $\text{Cd}(\text{NO}_3)_{2(\text{aq})}$ $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$.



O eletrodo da direita é aquele que sofrerá redução (cátodo) uma vez que seu potencial padrão de redução é maior. Sendo assim, temos:

$$E_{\text{cátodo}} = E^0 + \frac{0,0592}{n} \cdot \log \frac{[\text{espécie oxidada}]}{[\text{espécie reduzida}]}$$

$$E_{\text{cátodo}} = +0,799 + \frac{0,0592}{2} \cdot \log \frac{[\text{Ag}^+]^2}{[\text{Ag}_{(s)}]^2}$$

$$E_{\text{cátodo}} = +0,799 + \frac{0,0592}{2} \cdot \log \frac{[0,5]^2}{[1]^2}$$

$$E_{\text{cátodo}} = +0,781 \text{ V}$$

Lembrando que a espécie oxidada (NOX maior, Ag^{2+}) e reduzida (NOX menor, Ag^0) provém da equação do potencial padrão de redução. Os expoentes seguem as regras da constante de equilíbrio.

O eletrodo da esquerda sofrerá oxidação (ânodo), pois possui menor valor do potencial padrão de redução. Sendo assim temos:

$$E_{\text{ânodo}} = E^0 + \frac{0,0592}{n} \cdot \log \frac{[\text{espécie oxidada}]}{[\text{espécie reduzida}]}$$

$$E_{\text{ânodo}} = -0,402 + \frac{0,0592}{2} \cdot \log \frac{[\text{Cd}^{2+}]}{[\text{Cd}_{(s)}]}$$

$$E_{\text{ânodo}} = -0,402 + \frac{0,0592}{2} \cdot \log \frac{[0,01]}{[1]}$$

$$E_{\text{ânodo}} = -0,461 \text{ V}$$

Para calcular o DDP da célula, basta aplicar os resultados obtidos anteriormente na seguinte equação:

$$\Delta E = E_{\text{cátodo}} - E_{\text{ânodo}}$$

$$\Delta E = (+0,781 \text{ V}) - (-0,461 \text{ V}) = +1,242 \text{ V}$$

2.1 CONSTANTE DE EQUILÍBRIO QUÍMICO E O VALOR DE POTENCIAL PADRÃO (E^0)

Uma pilha somente irá produzir eletricidade se a reação que acontece na célula não estiver em equilíbrio. Isso quer dizer que ao conectarmos um fio entre os dois polos da pilha, os elétrons passam em direção ao cátodo até que se atinja a posição de reagentes e produtos em equilíbrio, cessando a passagem da corrente elétrica. Isso acontece ao descarregarmos a bateria de um determinado equipamento.

Em uma situação em equilíbrio químico, o potencial da célula (fem) é igual a zero e a divisão entre produtos e reagentes é igual à constante de equilíbrio (K) (HARRIS, 2012). Sendo assim, temos:

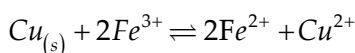
$$E^{\circ} (E_{\text{cátodo}} - E_{\text{ânodo}}) = \frac{0,05916}{n} \cdot \log K$$

ou

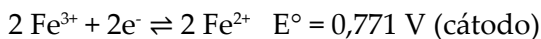
$$K = 10^{\frac{n \cdot E}{0,05916}}$$

Vejamos o seguinte exemplo de cálculo:

Determine o valor da constante de equilíbrio para a equação a seguir:



As semirreações são:



$$\text{Então } E = E_{\text{cátodo}} - E_{\text{ânodo}}$$

$$E = 0,771 \text{ V} - 0,339 \text{ V} = 0,432 \text{ V}$$

Então, a constante de equilíbrio fica:

$$K = 10^{\frac{n \cdot E}{0,05916}}$$

$$K = 10^{\frac{2 \cdot (0,432 \text{ V})}{0,05916}}$$

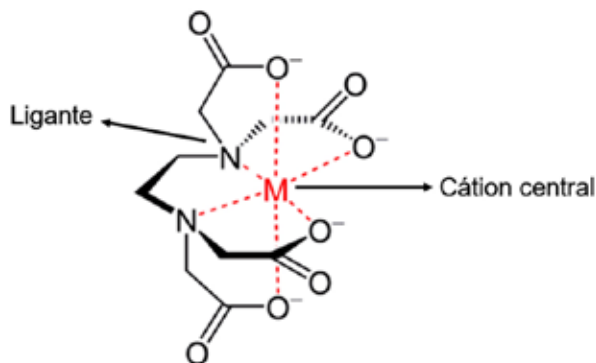
$$K = 4 \cdot 10^{14}$$

Ou seja, um valor pequeno de E (0,432 V) leva a um valor alto da constante de equilíbrio.

3 PARTE II: REAÇÕES DE COMPLEXAÇÃO

Neste último assunto do Tópico 3, estudaremos reações de complexação. Este tipo de reação envolve, de maneira geral, um elemento central na forma catiônica rodeado de uma ou mais moléculas (neutras ou carregadas) chamadas de ligantes. O resultado é uma molécula maior, chamada de complexo ou de composto de coordenação. A figura a seguir representa a estrutura deste tipo de molécula.

FIGURA 11 – ESTRUTURA DE UM COMPLEXO



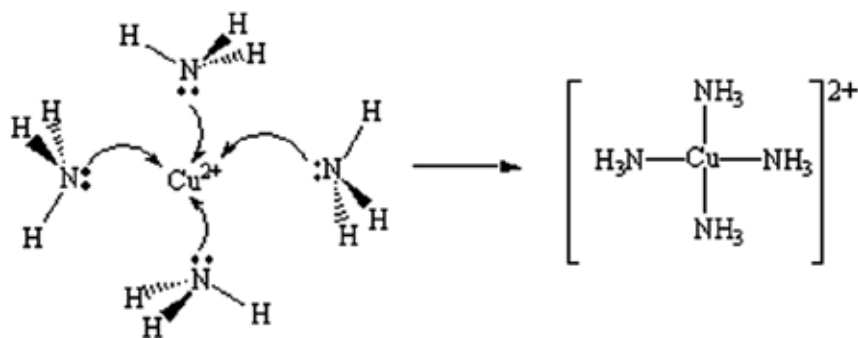
FONTE: Adaptado de <<https://pt.wikipedia.org/wiki/Quelato>>. Acesso em: 25 jan. 2019.

O cátion central é classificado como um ácido de Lewis, uma vez que ele aceita um par de elétrons provenientes do ligante para preencher seu orbital vazio. O ligante, por sua vez, é classificado como uma base de Lewis, pois possui um par de elétrons livre para preencher o orbital vazio do cátion central (FILHO, 2016).

Os ligantes podem ser classificados em função do número e átomos ligados ao átomo cátion central. O número de ligações que este ligante é capaz de fazer é chamado de denticidade. Por exemplo: um ligante que se coordena com apenas um cátion é chamado de ligante monodentado. Exemplos deste tipo de ligante: Br^- , Cl^- , CN^- , F^- , entre outros. Existem ainda os ligantes bidentados, tridentados e assim por diante. Além disso, quando ocorre a formação de um anel (cadeia fechada) com o ligante e o cátion central, o ligante é chamado de quelante e o complexo como **quelato**.

Sem dúvidas, o complexante mais empregado no estudo da química analítica é o ácido etilenodiaminotetracético (EDTA), um complexante do tipo hexadentado. A figura anterior apresenta a estrutura deste ligante se coordenando com o metal pelos 4 grupos carboxílicos (COO^-) e pelos dois nitrogênios. Esse tipo de formação permite alta estabilidade ao quelato (FILHO, 2016; HARRIS, 2012).

O número de ligações covalentes que o cátion forma dentro do complexo é chamado de **número de coordenação**. Os valores habitualmente mais encontrados para os números de coordenação são 2, 4 e 6. Por exemplo: o Cu^{2+} possui número de coordenação igual a 4 no complexo $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$, como pode ser visto na figura a seguir.

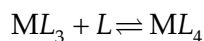
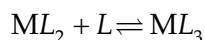
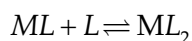
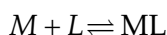
FIGURA 12 – ESTRUTURA DO COMPLEXO DE $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ 

FONTE: <<https://www.chem.fsu.edu/chemlab/chm1046course/complexions.html>>. Acesso em: 25 jan. 2019.

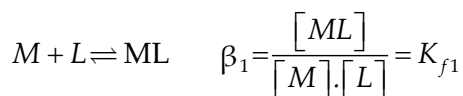
A constante de equilíbrio entre um cátion central e o ligante é chamada de **constante de formação (K_f) ou constante de estabilidade**. Podemos representar a formação de um complexo pela seguinte equação, em que M representa o metal, L o ligante e ML o complexo formado. As cargas são omitidas para facilitar a visualização.

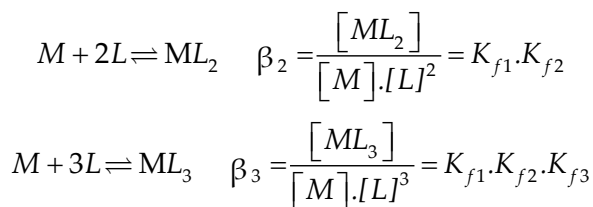


As reações de complexação ocorrem em etapas, ou seja, os ligantes são adicionados à estrutura um por um, dando origem a diferentes equações em que o produto da primeira equação é reagente da próxima. Esse tipo de representação pode ser visto a seguir.



Como dito anteriormente, as constantes de formação (K_f) levarão em consideração as constantes de formação sucessivas de cada uma das equações envolvidas na formação do complexo. Essa inclusão de valores se dá na forma de multiplicação, pois a associação de ligantes se dá de forma progressiva. A constante de equilíbrio global, ou seja, referente a última etapa da formação é representada pelo símbolo β . Dessa forma, temos:





Exceto na primeira etapa, a equação de formação global (que inclui todas as etapas) possui uma constante de equilíbrio igual ao produto das constantes de formação de cada etapa (SKOOG, 2006).

A constante de formação de alguns complexos também pode ser encontrada em muitos livros de química analítica, sendo alguns apresentados a seguir.

TABELA 4 – VALORES DE ALGUMAS CONSTANTES DE FORMAÇÃO

Ligante	Cátion	$\log K_1$	$\log K_2$	$\log K_3$	$\log K_4$	Força iônica	
Acetato (CH_3COO^-)	Ag^+	0,73	-0,9			0,0	
	Ca^{2+}	1,18				0,0	
	Cd^{2+}	1,93	1,22			0,0	
	Cu^{2+}	2,21	1,42			0,0	
	Fe^{3+}	3,38*	3,1*	1,8*		0,1	
	Hg^{2+}	$\log K_1 K_2 = 8,45$				0,0	
	Mg^{2+}	1,27				0,0	
	Pb^{2+}	2,68	1,40			0,0	
	Amônia (NH_3)	Ag^+	3,31	3,91			0,0
		Cd^{2+}	2,55	2,01	1,34	0,84	0,0
Co^{2+}		1,99*	1,51	0,93	0,64	0,0	
		$\log K_5 = 0,06$	$\log K_6 = -0,74$			0,0	
Cu^{2+}		4,04	3,43	2,80	1,48	0,0	
Hg^{2+}		8,8	8,6	1,0	0,7	0,5	
Ni^{2+}		2,72	2,17	1,66	1,12	0,0	
		$\log K_5 = 0,67$	$\log K_6 = -0,03$			0,0	
Brometo (Br^-)	Zn^{2+}	2,21	2,29	2,36	2,03	0,0	
	Ag^+	$\text{Ag}^+ + 2\text{Br}^- \rightleftharpoons \text{AgBr}_2^- \quad \log K_1 K_2 = 7,5$				0,0	
	Hg^{2+}	9,00	8,1	2,3	1,6	0,5	
	Pb^{2+}	1,77				0,0	

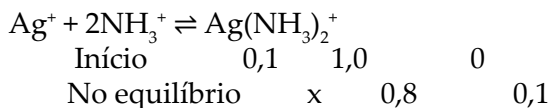
FONTE: Skoog (2006, p. apêndice 4, p. A-10)

Para compreender melhor como funcionam esses cálculos, considere o seguinte exemplo:

Exemplo 1: Suponha que 0,1 mol de AgNO_3 e 1,0 mol de NH_3 sejam dissolvidos em água para preparar 1 litro de solução. Calcule a concentração de $[\text{Ag}_i]$ na solução. ($K_f = 1,7 \times 10^7$).

Resolução:

Como o complexo exige 1 átomo de Ag^+ e 2 moléculas de NH_3 , a cada 0,1 mol de Ag^+ , iremos consumir 0,2 mol de NH_3 . Como iniciamos com 1,0 mol de NH_3 , após atingir o equilíbrio, temos restante 0,8 mol ($1,0 - 0,2 = 0,8$ mol) de NH_3 livre.



A constante de formação fica:

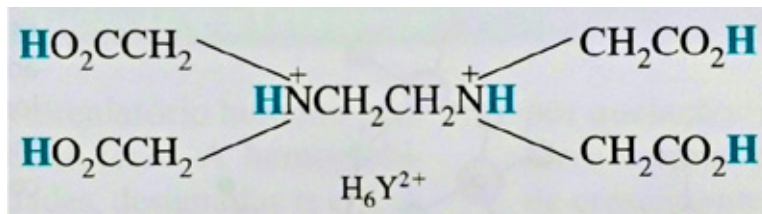
$$K_f = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{[\text{Ag}^+].[\text{NH}_3]^2}$$

$$1,7 \times 10^{-7} = \frac{[0,1]}{[x].[0,8]^2}$$

$$x = 9,19 \times 10^{-9} \text{ mol de Ag}^+$$

Outro aspecto importante do equilíbrio de complexação é a influência do pH na disponibilidade do ligante. Ligantes importantes como EDTA mudam a sua forma (protonado ou desprotonado) dependendo do pH do meio e, conseqüentemente, mudam a disponibilidade de formar complexos (SKOOG, 2006). Veja a seguir a estrutura do EDTA com destaque para os hidrogênios que podem ser removidos de sua estrutura.

FIGURA 13 – ESTRUTURA DO EDTA COM SEUS HIDROGÊNIOS IONIZÁVEIS



FONTE: Harris (2012, p. 254)

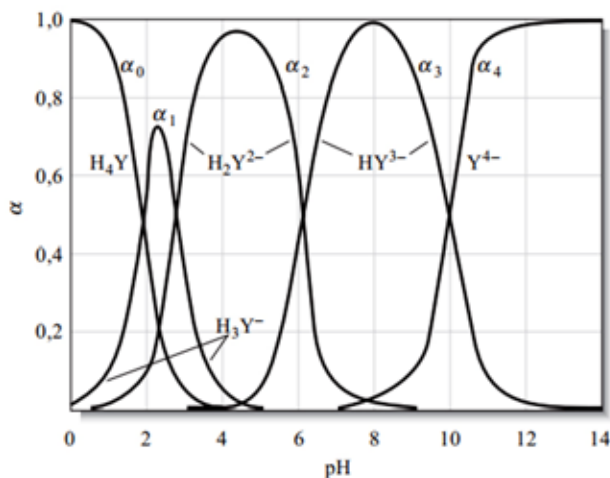
Como podemos observar existem seis possíveis hidrogênios a serem retirados ou inseridos na molécula: quatro ligados a grupamentos carboxilas (COOH) e dois ligados aos nitrogênios. Normalmente representamos por Y a molécula de EDTA acompanhada dos hidrogênios e da carga que o ligante possui em função do pH do meio.

H_6Y^{2+} é a forma em que todos os hidrogênios estão inseridos na molécula, relacionado a um meio rico de hidrogênios (meio muito ácido).

H_5Y é a forma anterior do EDTA sem um dos hidrogênios ligados ao nitrogênio. Isso acontece quando o pH do meio começa a aumentar.

Existe ainda a forma H_4Y , H_3Y , H_2Y^{2-} , HY^{3-} e Y^{4-} (HARRIS, 2012). A predominância de uma espécie sobre a outra em função da variação do pH pode ser vista na figura a seguir:

FIGURA 14 – COMPOSIÇÃO FRACIONÁRIA DO EDTA EM FUNÇÃO DO pH



FONTE: Skoog (2006, p. 436)

Para realizarmos o cálculo correto da constante de equilíbrio, devemos levar em consideração a fração de moléculas que estão em uma determinada forma em um certo pH. Devemos multiplicar o valor de α (fração disponível) pelo valor da constante de formação (K_f), dando origem à **constante de formação condicional** (K_f') (HARRIS, 2012; SKOOG, 2006).

Veja a seguir uma lista de valores tabelados de α para a espécie Y^{4-} do EDTA.

TABELA 5 – VALORES DE α PARA Y^{4-}

pH	$\alpha_{Y^{4-}}$
0	$1,3 \times 10^{-23}$
1	$1,4 \times 10^{-18}$
2	$2,6 \times 10^{-14}$
3	$2,1 \times 10^{-11}$
4	$3,0 \times 10^{-9}$
5	$2,9 \times 10^{-7}$
6	$1,8 \times 10^{-5}$
7	$3,8 \times 10^{-4}$
8	$4,2 \times 10^{-3}$
9	0,041
10	0,30
11	0,81
12	0,98
13	1,00
14	1,00

FONTE: Harris (2012, p. 255)

Vamos ver um exemplo de como aplicar esta informação?

Exemplo 2: A constante de formação para o CaY^{2-} é de $4,46 \times 10^{10}$. Calcule a concentração de Ca^{2+} livre em uma solução de CaY^{2-} $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ em pH 10,0.

Resolução:

Para pH 10,0, sabemos que:



$$K_f' = (0,30) \times (4,46 \times 10^{10}) = 1,34 \times 10^{10}$$



Início 0 0 0,1

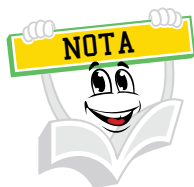
Equilíbrio x x 0,1-x

$$K_f' = \frac{[\text{CaY}^{2-}]}{[\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{EDTA}]}$$

$$1,34 \cdot 10^{10} = \frac{[0,1-x]}{[x] \cdot [x]}$$

$$1,34 \cdot 10^{10} = \frac{[0,1]}{[x]^2}$$

$$x = 2,7 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$$



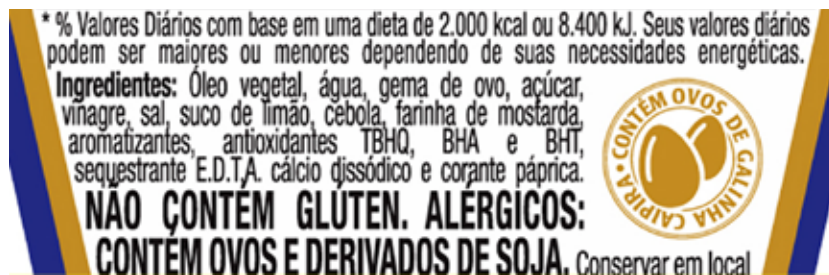
CURIOSIDADE – EDTA COMO CONSERVANTE

Você sabia que o processo de fabricação de inúmeras matérias-primas para a indústria requer o uso de catalisadores? Catalisadores são substâncias que aceleram a velocidade da reação, diminuindo o tempo de obtenção de determinado composto e são normalmente a base de algum metal. Apesar de serem aplicados métodos de retirada do catalisador após a obtenção do produto resultante, sempre existe a possibilidade da existência de metais tóxicos em pequenas quantidades. Além disso, os alimentos estão em constante contato com recipientes metálicos durante a fabricação, em que a contaminação metálica também pode ocorrer. Agora, você já imaginou o que aconteceria se esses metais chegassem a produção de alimentos? A longo prazo ocorreria o acúmulo deles no organismo da população, levando a sérias consequências na saúde pública.

Além da contaminação, a presença desses metais pode levar à oxidação do material a que ele pertence, uma vez que os metais possuem mais de NOX e reagem facilmente. Como prevenção a adição de EDTA é extremamente comum na indústria alimentícia, atuando como excelente conservante. Uma vez adicionado ao alimento, ele se liga fortemente ao metal presente no alimento, que eles ficam incapazes de reagirem com o oxigênio atmosférico, prolongando a vida útil do alimento. O EDTA e outras substâncias utilizadas como conservantes, como ácido cítrico e ácido fosfórico) também podem ser chamadas de **agentes sequestrantes**, uma vez

que retiram ou desativam o íon metálico. Procure na sua casa o rótulo de alguns produtos industrializados alimentícios ou de cuidados pessoais e tente identificar a presença do EDTA. Veja a seguir a informação do rótulo de uma determinada marca de maionese e busque a informação da presença do EDTA.

FIGURA – INFORMAÇÃO DO RÓTULO DE MAIONESE



FONTE: <<https://www.paodeacucar.com/img/uploads/1/712/545712.jpg?type=product>>. Acesso em: 26 jan. 2019.

FONTE: SKOOG, A. D. *et al.* **Fundamentos de química analítica**. 8. ed. São Paulo: Editora Thomson, 2006.



Indicamos alguns conteúdos que servirão de aporte para aprofundar seus conhecimentos a respeito desta unidade. Boa leitura!

LIMA, V. A. *et al.* Demonstração do efeito tampão de comprimidos efervescentes com extrato de repolho roxo. **Química nova na escola**. n. 1, 1995. Disponível em: <http://qnesc.sbq.org.br/online/qnesc01/exper2.pdf>. Acesso em: 23 maio 2019.

MERÇON, F., GUIMARÃES, P. I. C., MAINIER, F. B. Corrosão: um exemplo usual de fenômeno químico. **Química nova na escola**. n. 19, 2004. Disponível em: <http://qnesc.sbq.org.br/online/qnesc19/a04.pdf>. Acesso em: 23 maio 2019.

PREVIDELLO, B. A. F. *et al.* O pka de indicadores ácido-base e os efeitos de sistemas coloidais, **Química nova**, v. 29, n. 3, p. 600-606, 2006. Disponível em: <http://www.scielo.br/pdf/%0D/qn/v29n3/29293.pdf>. Acesso em: 3 jun. 2019.

SENE, J. J. *et al.* Equilíbrio químico de sais pouco solúveis e o caso Celobar®. **Química nova na escola**. n. 24, 2006. Disponível em: <http://qnesc.sbq.org.br/online/qnesc24/eeq4.pdf>. Acesso em: 23 maio 2019.

LEITURA COMPLEMENTAR**SOLUBILIDADE DAS SUBSTÂNCIAS ORGÂNICAS**

Cláudia Rocha Martins
Wilson Araújo Lopes
Jailson Bittencourt de Andrade

“A solubilidade é um dos temas mais relevantes da área da química, tanto pela sua importância intrínseca quanto pela variedade de fenômenos e propriedades químicas envolvidas no seu entendimento. Entretanto, os livros texto de Química geralmente abordam o tema de forma superficial ou incompleta, especialmente a solubilidade de compostos orgânicos. Em artigos anteriores são feitas considerações sobre os princípios relacionados com o processo de solubilização de compostos em geral, sendo feita uma discussão detalhada da solubilidade de alguns compostos inorgânicos. O texto a seguir discute as principais características das ligações e estruturas moleculares em diversas funções orgânicas que têm influência direta no processo de dissolução. Dados quantitativos sobre a solubilidade de compostos orgânicos podem ser encontrados em handbooks e sites de referência.

O processo de solubilização de uma substância química resulta da interação entre a espécie que se deseja solubilizar (soluto) e a substância que a dissolve (solvente), e pode ser definida como a quantidade de soluto que dissolve em uma determinada quantidade de solvente, em condições de equilíbrio. Solubilidade é, portanto, um termo quantitativo. É uma propriedade física (molecular) importante que desempenha um papel fundamental no comportamento das substâncias químicas, especialmente dos compostos orgânicos. A solubilidade é de interesse em diversas áreas, por exemplo: materiais, farmacêutica e ambiental. Em particular, na concepção de fármacos, é essencial considerar a solubilidade aquosa, a qual influencia fortemente as propriedades farmacocinéticas, tais como absorção, distribuição, metabolismo e excreção. Além disso, o conhecimento da solubilidade é necessário para a previsão do destino ambiental de contaminantes e poluentes, processos de adsorção no solo e fatores de bioconcentração de agrotóxicos.

A solubilidade de uma substância orgânica está diretamente relacionada com a estrutura molecular, especialmente com a polaridade das ligações e da espécie química como um todo (momento de dipolo). Geralmente, os compostos apolares ou fracamente polares são solúveis em solventes apolares ou de baixa polaridade, enquanto que compostos de alta polaridade são solúveis em solventes também polares, o que está de acordo com a regra empírica de grande utilidade: "polar dissolve polar, apolar dissolve apolar" ou "o semelhante dissolve o semelhante". A solubilidade depende, portanto, das forças de atração intermoleculares que foram documentadas pela primeira vez por Van der Waals, prêmio Nobel de Física de 1910.

Na realidade, é bem conhecido que a dissolução de um sólido ou de um líquido em outro líquido é um processo que requer energia necessária para vencer as atrações existentes entre as moléculas que constituem o soluto, bem

como vencer as forças existentes entre as próprias moléculas do solvente. Ou seja, as forças de atração entre as moléculas do soluto e do solvente devem ser intensas o suficiente para compensar o rompimento das forças de atração entre as moléculas do soluto e entre as moléculas do solvente. Assim, o processo de dissolução de qualquer espécie é explicado de maneira adequada através da análise da energia que surge do estabelecimento de novas interações entre soluto e solvente, além dos fatores relacionados à variação de entropia (ΔS). Como o fator entropia favorece a formação das soluções, estas serão formadas se a variação da entalpia que acompanha o processo for negativa, zero ou fracamente positiva. No entanto, se a variação de entalpia for muito positiva, a variação da entropia não será suficiente para resultar uma variação de energia livre menor que zero, sendo o processo de dissolução não espontâneo.

Diversos compostos orgânicos como o etano, C_2H_6 , ou o tetracloreto de carbono, CCl_4 , apresentam-se comumente como espécies insolúveis em água e outros solventes polares, uma vez que são espécies apolares. As moléculas de água, fortemente polares, estão unidas umas às outras por fortes interações dipolo-dipolo, e as novas forças atrativas que poderiam se estabelecer entre as moléculas de água e as moléculas de etano ou de tetracloreto de carbono são fracas, não compensando energeticamente o processo de dissolução. Por outro lado, o etanol, C_2H_5OH , um composto polar, é muito solúvel em água, uma vez que as interações dipolo-dipolo que se estabelecem entre as moléculas de água e as de etanol (ligações de hidrogênio) são da mesma ordem de grandeza das atrações do mesmo tipo existentes entre as moléculas do etanol, bem como entre as moléculas de água.

Em alguns casos, a solubilidade de compostos orgânicos pode estar relacionada com a ocorrência de uma reação química. Assim, essa propriedade pode ser dividida em duas categorias: a solubilidade em que uma reação química é a força determinante (por exemplo, na reação ácido-base) e a solubilidade na qual estão envolvidas somente as forças intermoleculares. O estudo semiquantitativo da solubilidade de uma substância em determinados solventes (água, éter etílico, solução diluída de hidróxido de sódio, ácido clorídrico diluído, solução de bicarbonato de sódio, ácido fosfórico concentrado e ácido sulfúrico concentrado), fornece valiosa informação sobre a presença ou ausência de determinados grupamentos funcionais ou classes de compostos orgânicos.

Contudo, a solubilidade é uma propriedade do sistema soluto/solvente que admite graus e é muito dependente da temperatura. Assim, para se utilizar o ensaio de solubilidade como um elemento de corte para obter-se informações sobre grupamentos funcionais, é necessário observar um valor (padrão) acima do qual a substância é considerada solúvel e, abaixo do qual, é considerada insolúvel (valor de corte). Para fins de classificação em esquemas de Análise Orgânica Sistemática, esse valor foi definido como sendo 3% pv (três partes em peso do substrato por cem partes em volume de solvente). Os ensaios de solubilidade são extremamente úteis para se verificar a polaridade relativa de substâncias orgânicas, identificar a classe funcional e, também, para determinar os solventes (ou mistura de solventes) apropriados nas recristalizações, reações químicas, análises espectrais e análises cromatográficas."

RESUMO DO TÓPICO 3

Neste tópico, você aprendeu que:

- **Reações de oxirredução (Parte I)** são reações de oxirredução que envolvem a troca de elétrons entre os seus reagentes para a formação de novos produtos. A verificação da reação se dá através da mudança do NOX das espécies envolvidas.
- O NOX das substâncias simples sem carga é igual a ZERO.
- O NOX das substâncias simples com carga é igual a carga.
- Para NOX das substâncias compostas sem carga, deve-se usar a regra do “chiqueirinho”, em que a soma dos NOX das espécies deve ser igual a zero.
- Para NOX das substâncias compostas com carga, deve-se usar a regra do “chiqueirinho” onde a soma dos NOX das espécies deve ser igual a carga da molécula.
- **REDUÇÃO** é o recebimento de elétrons, diminuição do valor do NOX, agente oxidante.
- **OXIDAÇÃO** é a doação (ou perda) de elétrons, aumento do valor do NOX, agente redutor.
- **Célula galvânica** é o sistema em que as substâncias envolvidas na reação de oxirredução se encontram em recipientes separados e conectados por um fio.
- **Cátodo** é o polo da pilha que contém a semirreação de redução, polo positivo.
- **Ânodo** é o polo da pilha que contém a semirreação de oxidação, polo negativo.
- **Ponte Salina** é um tubo em forma de U com barreira semipermeável nas extremidades. Contém solução salina que ajuda na eletroneutralidade da pilha, possibilitando maior vida útil a ela.
- **DDP** é a diferença de potencial medida entre os dois polos da pilha. Também chamado de potencial da pilha ou força eletromotriz (fem). A DDP de cada substância é medida contra um eletrodo padrão de referência. Esse valor de DDP é disponível na literatura e nos informa a tendência de redução das substâncias, chamado de potencial padrão de redução. Quanto maior o valor numérico, maior a tendência à redução.

- A relação entre potencial de uma pilha (ou também chamada de força eletromotriz, fem) com a concentração dos íons presentes na solução se dá através da equação de Nernst:

$$E = E^0 + \frac{0,0592}{n} \cdot \log \frac{[\text{espécie oxidada}]}{[\text{espécie reduzida}]}$$

- A DDP (ΔE ou fem) é calculada pela diferença (subtração) entre os valores do potencial de cada polo da pilha, em que $E_{\text{cátodo}}$ é o potencial do polo de quem recebe elétrons e $E_{\text{ânodo}}$ é o potencial do polo de quem doa elétrons.

$$\Delta E = E_{\text{cátodo}} - E_{\text{ânodo}}$$

- A relação entre o valor do potencial padrão de redução e a constante de equilíbrio se dá pelas fórmulas:

$$E^{\circ}(E_{\text{cátodo}} - E_{\text{ânodo}}) = \frac{0,05916}{n} \cdot \log K$$

ou

$$K = 10^{\frac{n \cdot E}{0,05916}}$$

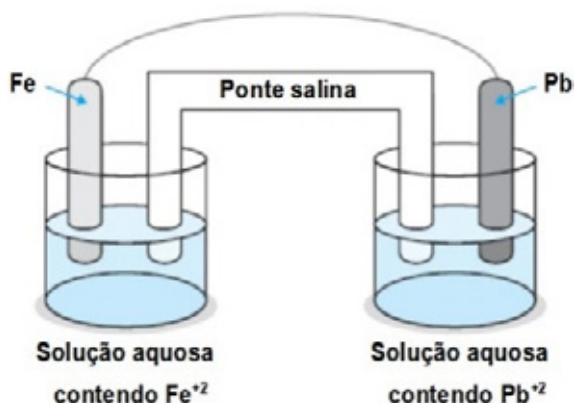
- **Reações de complexação (Parte II)** são tipos de reações que envolvem um elemento central na forma catiônica, rodeado de uma ou mais moléculas (neutras ou carregadas) chamadas de ligantes. O resultado é uma molécula maior, chamada de complexo ou ainda de composto de coordenação. Além disso, quando ocorre a formação de um anel (cadeia fechada) com o ligante e o cátion central, o ligante é chamado de quelante e o complexo como **quelato**.
- O número de ligações covalentes que o cátion forma dentro do complexo é chamado de **número de coordenação**.
- A constante de equilíbrio entre um cátion central e o ligante é chamada de **constante de formação (K_f) ou constante de estabilidade**.
- A forma como o EDTA se apresenta depende do pH do meio. Para tal, devemos levar em consideração a fração de moléculas que estão em uma determinada forma em um certo pH. Devemos multiplicar o valor de α (fração disponível) pelo valor da constante de formação (K_f), dando origem a **constante de formação condicional (K_f')**.

AUTOATIVIDADE



1 (UNIFESP-2002): Ferro metálico reage espontaneamente com íons Pb^{2+} , em solução aquosa. Esta reação é representada por: $\text{Fe} + \text{Pb}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{Pb}$

Na pilha representada pela figura:



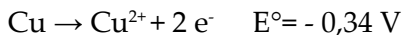
FONTE: <http://download.uol.com.br/educacao/simulado_unifesp.pdf>. Acesso em: 5 jun. 2019.

Assinale a alternativa CORRETA:

- a) () Os cátions devem migrar para o eletrodo de ferro.
- b) () Ocorre deposição de chumbo metálico sobre o eletrodo de ferro.
- c) () Ocorre diminuição da massa do eletrodo de ferro.
- d) () Os elétrons migram através da ponte salina do ferro para o chumbo.
- e) () O eletrodo de chumbo atua como ânodo.

2 (CESGRANRIO-1993) Em uma pilha em que se processa a reação $2 \text{Ag}^+ + \text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2\text{Ag}$, o valor da força eletromotriz, em condições-padrão, é:

Dados:



FONTE: <<http://quimicasemsegredos.com/documents/Exercicios/pilhas-exercicios.pdf>>. Acesso em: 5 jun. 2019.

- a) () 1,26 V
- b) () 0,46 V
- c) () 0,12 V
- d) () -0,46 V
- e) () -1,14 V

3 Determine a concentração Mg^{+2} livre em uma solução de $\text{Na}_2(\text{Mg}(\text{EDTA}))$, 0,05 M em $\text{pH}=9,00$. (Dados: $\alpha_{Y^{4-}} = 0,041$; $K_f = 616,59 \times 10^6$) e assinale a alternativa CORRETA:

- a) () $6,89 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$
- b) () $3,65 \times 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$
- c) () $1,34 \times 10^{+5} \text{ mol.L}^{-1}$
- d) () $4,45 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$
- e) () $9,21 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$

IDENTIFICAÇÃO E SEPARAÇÃO DE CÁTIONS E ÂNIONS E DE MISTURA DE SÓLIDOS

OBJETIVOS DE APRENDIZAGEM

A partir do estudo desta unidade, você será capaz de:

- compreender a separação de cátions e ânions;
- conhecer as características dos diferentes tipos de equações químicas que envolvem estas separações;
- identificar os tipos de equilíbrio químico envolvidos;
- aprender como trabalhar e analisar uma mistura de sólidos;
- interpretar os resultados obtidos, bem como a identificação de possíveis interferentes da análise.

PLANO DE ESTUDOS

Esta unidade está dividida em três tópicos. No decorrer da unidade você encontrará autoatividades com o objetivo de reforçar o conteúdo apresentado.

TÓPICO 1 – IDENTIFICAÇÃO E SEPARAÇÃO DE CÁTIONS

TÓPICO 2 – IDENTIFICAÇÃO E SEPARAÇÃO DE ÂNIONS

TÓPICO 3 – MISTURA DE SÓLIDOS E TESTE DA CHAMA



IDENTIFICAÇÃO E SEPARAÇÃO DE CÁTIONS

1 INTRODUÇÃO

É sabido que a disciplina de Química Analítica Qualitativa busca a determinação qualitativa, ou seja, a determinação da natureza dos constituintes (elementos, grupo de elementos ou íons) presentes em uma determinada amostra.

Para tal, podemos classificar a análise química em instrumental e clássica. A **análise química instrumental** permite a análise qualitativa e a quantitativa a partir de medidas físicas características dos analitos (como a medida de luz, corrente elétrica, entre outros) e com a ajuda de equipamentos sofisticados. Já a **análise clássica**, objeto de estudo desta disciplina, permite a análise qualitativa com o auxílio de reações químicas entre os analitos e reagentes químicos específicos. Essas reações permitem a separação do analito e a sua identificação, uma vez que o produto de uma determinada reação com o analito irá apresentar mudança de coloração, desprendimento de gás ou ainda precipitação no meio reacional (HARRIS, 2012; VOGEL, 1981).

Os íons (cátions e ânions) são classificados em grupos, baseando-se em algumas propriedades comuns a todos os íons de um determinado grupo. Esta separação permite uma menor interferência entre eles e a correta identificação através de uma reação química específica para determinado íon (DIAS, 2016).

Neste tópico abordaremos a classificação analítica dos cátions, bem como a realização experimental de sua separação e identificação. A primeira etapa (separação do cátion ou do grupo de cátions) é realizada com base no coeficiente de solubilidade dos compostos formados com estes cátions, uma vez que a precipitação ocorre e o sólido pode ser separado do sobrenadante.

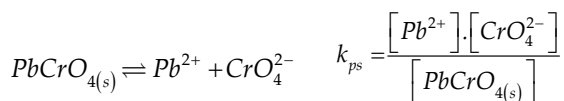
Uma vez separado, adicionamos reagentes específicos para cada cátion que se deseja analisar e verificamos macroscopicamente, ou seja, visualmente, a ocorrência da reação. Vamos iniciar nossos estudos sobre este tema tão interessante?

2 SEPARAÇÃO POR GRUPOS E SUAS REAÇÕES

A classificação dos cátions mais comuns é baseada nas diferenças de solubilidade de seus compostos. Os compostos que apresentam menor valor da constante de solubilidade para a maioria dos cátions analisados, e que, portanto, garantem a separação dos cátions com menor quantidade de reagente adicionada, são os compostos a base de cloretos, sulfetos e carbonatos.



Lembre-se: a constante do produto de solubilidade ou constante de solubilidade (k_{ps}) é definida como a relação (divisão) entre a concentração molar dos íons formados (produtos da equação) sobre a concentração molar da forma molecular não dissociada da substância (reagentes da equação). Veja a seguir o seguinte exemplo:



Quanto maior o valor desta constante, maior a quantidade de reagente necessária para que a precipitação ocorra. E, seguindo o mesmo raciocínio, quanto menor essa constante, menor a quantidade necessária de reagentes para que a precipitação ocorra.

Podemos classificar os cátions em **cinco grupos**. Quatro desses grupos possuem o que chamamos de reagente precipitante ou reagente de grupo, que nada mais é do que um reagente químico que proporcionará a precipitação dos cátions pertencentes ao grupo. Esta primeira reação permite a previsão da presença do grupo de cátions na amostra, bem como a posterior separação dos mesmos. O último grupo pertence aos cátions solúveis com a maioria dos reagentes, não existindo um reagente precipitante específico. No entanto, como é possível a separação deste último grupo? Quando todos os quatro grupos forem separados da solução, somente restarão solubilizados os cátions pertencentes a este último grupo (DIAS, 2016; VOGEL, 1981).

A análise química de identificação de cátions deve ser seguida em uma determinada ordem, ou seja, os reagentes específicos de cada grupo devem ser adicionados em uma determinada ordem, pois alguns cátions precipitam com mais de um reagente específico de cada grupo. Por exemplo, quando não realizamos a separação do grupo I e II e pulamos direto para a identificação do grupo III, que utiliza sulfeto de amônio como reagente precipitante, todos os cátions do grupo I e II também precipitarão como sulfetos, resultando em um falso positivo para o grupo III. Então, devemos seguir uma ordem de adição de reagentes precipitantes, o que chamamos de **marcha analítica ou análise sistemática** (DIAS, 2016).

A primeira marcha analítica descrita na literatura foi por Frenesius, que teve por objetivo facilitar e organizar a identificação de cátions, organizando-os em cinco grupos (BACCAN, 2001). É importante ressaltar que a divisão em cinco grupos (I ao V) pode variar de acordo com a literatura utilizada. Usaremos como base a divisão de grupos e reações utilizada por Vogel (1981).

2.1 REAÇÕES DO GRUPO I

Os cátions pertencentes a este grupo formam cloretos insolúveis em solução, de coloração branca, sendo eles: Prata (Ag^+), Chumbo (Pb^{2+}) e Mercúrio I (Hg_2^{2+}). O reagente precipitante deste grupo é o ácido clorídrico (HCl) concentrado 6mol.L^{-1} .



Lembre-se: o agente precipitante do grupo será aquela substância responsável por precipitar os cátions de cada grupo, separando-os dos demais elementos, que ficam no sobrenadante.

Os valores da constante do produto de solubilidade (K_{ps}) para os compostos formados são apresentados na tabela a seguir.

TABELA 1 – INFORMAÇÕES E CONTANTE DO PRODUTO DE SOLUBILIDADE PARA OS CÁTIONS DO GRUPO I

Reagente precipitante	Cátions do grupo I	Comportamento com o reativo	K_{ps}
$\text{HCl } 6\text{mol.L}^{-1}$	Chumbo (II) (Pb^{2+})	Precipitado PbCl_2 (branco); muito solúvel	$2,4 \cdot 10^{-4}$
	Mercúrio (I) (Hg_2^{2+})	Precipitado Hg_2Cl_2 (branco)	$1,2 \cdot 10^{-28}$
	Prata (I) (Ag^+)	Precipitado AgCl (branco)	$1,5 \cdot 10^{-10}$

FONTE: Adaptado de Vogel (1981)

Como é possível observar na tabela, o cloreto de chumbo (PbCl_2) possui um valor de K_{ps} muito superior aos demais cátions ($2,4 \cdot 10^{-4}$). Sendo assim, o cloreto de chumbo nunca será completamente precipitado em solução. Isso quer dizer que, caso haja precipitação e identificação de chumbo pelo grupo I, a quantidade de chumbo precipitada nunca será igual ao total presente na solução, uma vez que parte da massa de chumbo se encontrará solúvel. A sua precipitação completa

é realizada com a adição de ácido sulfúrico (H_2SO_4) em meio ácido, juntamente com os cátions do segundo grupo. Por esta razão, este elemento aparece tanto no grupo I quanto no grupo IIA (VOGEL, 1981).

Veremos agora o início da marcha analítica para o grupo I:

- 1 Colocar cerca de 0,5mL da amostra, que contenha possivelmente cátions do grupo I, em um tubo de ensaio.
- 2 Adicionar 1mL de ácido clorídrico (HCl) concentrado (6mol.L^{-1}) ou até que haja precipitação completa.
- 3 Centrifugar para separar o sólido do sobrenadante. No sólido teremos os cátions do grupo I precipitados na forma de cloretos, enquanto no sobrenadante estão presentes cátions de outros grupos (que não precipitam com o reagente precipitante ácido clorídrico (HCl)).

Veja na tabela seguinte as equações que apresentam a precipitação dos cátions do primeiro grupo frente ao reagente precipitante do grupo (ácido clorídrico (HCl) concentrado, 6mol.L^{-1}) e outras informações reacionais.

TABELA 2 – EQUAÇÕES DO GRUPO I DOS CÁTIONS E ALGUMAS INFORMAÇÕES

Cátion	Equação com reagente precipitante	Informações reacionais
Prata	$Ag^+ + Cl^- \rightarrow AgCl_{(s)}$	A reação da prata com o ácido clorídrico (HCl) 6mol.L^{-1} proporciona a formação de um precipitado branco de cloreto de prata ($AgCl_{(s)}$). Frente à radiação solar ou ultravioleta, o precipitado se decompõe e adquire a coloração acinzentada ou preta, devido à formação de prata metálica. Ao adicionarmos uma solução de amônia ao meio reacional, pode ocorrer a diluição do precipitado, pela formação do complexo diaminoargentato $[Ag(NH_3)_2]^{2+}$: $AgCl_{(s)} + 2NH_3 \rightarrow [Ag(NH_3)_2]^{2+} + Cl^-$
Chumbo	$Pb^{2+} + 2Cl^- \rightarrow PbCl_{2(s)}$	A reação do chumbo (Pb^{2+}) com o ácido clorídrico (HCl) concentrado (6mol.L^{-1}) proporciona a formação de um precipitado branco de cloreto de chumbo ($PbCl_{2(s)}$). O precipitado pode ser solubilizado com a adição de água quente, mas separa-se novamente pelo retorno à temperatura ambiente. A adição de amônia (NH_3) à solução não apresenta qualquer alteração aparente na solução, porém uma reação química de intercâmbio de precipitado pode ocorrer, formando o hidróxido de chumbo ($Pb(OH)_{2(s)}$), como mostra a equação a seguir: $PbCl_{2(s)} + 2NH_3 + 2H_2O \rightarrow Pb(OH)_{2(s)} + 2NH_4^+ + 2Cl^-$

Mercúrio (I)	$Hg_2^{2+} + 2Cl^- \rightarrow Hg_2Cl_{2(s)}$	<p>A reação do mercúrio (I) (Hg_2^{2+}) com o ácido clorídrico (HCl) concentrado $6mol.L^{-1}$ proporciona a formação de um precipitado branco de cloreto de mercúrio (I) ($Hg_2Cl_{2(s)}$). A adição de amônia (NH_3) converte o precipitado branco de cloreto de mercúrio (I) ($Hg_2Cl_{2(s)}$) em dois precipitados insolúveis de mercúrio, o mercúrio metálico ($Hg_{(s)}$) e cloreto de mercúrio-amido ($Hg(NH_2)Cl_{(s)}$):</p> $Hg_2Cl_{2(s)} + 2NH_3 \rightarrow Hg_{(s)} + Hg(NH_2)Cl_{(s)} + NH_4^+ + Cl^-$
--------------	---	--

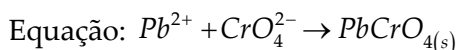
FONTE: Vogel (1981, p.216)

Agora que conhecemos as reações entre os cátions e o reagente precipitante do grupo, além de informações extras sobre o meio reacional, daremos continuidade à marcha analítica do grupo para separar e identificar cada um dos cátions (VOGEL, 1981).

Lembre-se: continuaremos a marcha analítica a partir da precipitação dos cátions, ou seja, até o momento, os cátions estão na forma de cloretos insolúveis: cloreto de prata ($AgCl_{(s)}$), cloreto de chumbo ($PbCl_{2(s)}$) e cloreto de mercúrio (I) ($Hg_2Cl_{2(s)}$).

Continuação da marcha analítica para o grupo I:

- 4 Transferir o precipitado centrifugado para um béquer usando água destilada e levar à fervura. Neste passo, somente o chumbo deixa de ser sólido e passa a fazer parte do sobrenadante.
- 5 Filtrar.
- 6 Ao filtrado (que contém chumbo solúvel) adicionar gotas de cromato de potássio (K_2CrO_4) $0,05mol.L^{-1}$, ocorrendo a formação de um sólido amarelo de cromato de chumbo ($PbCrO_{4(s)}$) (VOGEL, 1981):

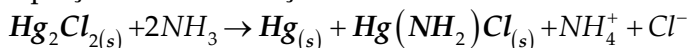


- 7 Lavar o precipitado separado no item 5 (contendo possivelmente cloreto de prata ($AgCl_{(s)}$) e cloreto de mercúrio (I) ($Hg_2Cl_{2(s)}$)) com água destilada a quente, testando a água de lavagem para a possível presença de chumbo. Este teste consiste em adicionar algumas gotas de cromato de potássio (K_2CrO_4). Caso haja a presença de chumbo, irá surgir um precipitado de coloração amarela. Deve-se lavar o precipitado até que todo o chumbo seja retirado.

- 8 Adicionar ao precipitado hidróxido de amônia (NH_4OH) diluído (2mol.L^{-1}). A prata (na forma de $\text{AgCl}_{(s)}$) será solúvel na presença de amônia (NH_3), enquanto o mercúrio, se presente, irá formar um precipitado preto devido à formação de uma mistura de mercúrio metálico ($\text{Hg}_{(s)}$) e outro de cloreto de mercúrio-amido ($\text{Hg}(\text{NH}_2)\text{Cl}_{(s)}$). Observe as equações a seguir (VOGEL, 1981):

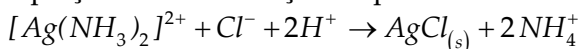
Equação de solubilização da prata: $\text{AgCl}_{(s)} + 2\text{NH}_3 \rightarrow [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^{2+} + \text{Cl}^-$

Equação de identificação de mercúrio:



- 9 Ao sobrenadante contendo prata solúvel (contendo $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^{2+}$), acidificamos o meio reacional adicionando ácido nítrico (HNO_3) diluído (2mol.L^{-1}) para o retorno da formação de cloreto de prata ($\text{AgCl}_{(s)}$) em que um precipitado branco confirma a presença de prata na solução (VOGEL, 1981):

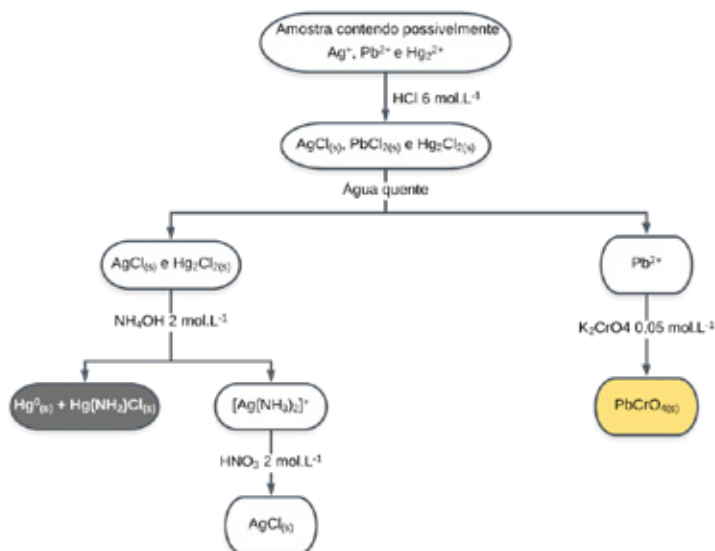
Equação de identificação da prata:



Lembre-se: o cloreto (Cl^-) representado na equação anterior não foi adicionado, ele já está presente no meio reacional. Ele é proveniente do HCl (reagente precipitante do grupo). O ácido nítrico está representado na equação pelo íon H^+ (VOGEL, 1981).

Sendo assim, conseguimos separar e identificar os cátions do grupo I. Veja a seguir um esquema que mostra de forma sequencial a marcha analítica para a separação do grupo I dos cátions.

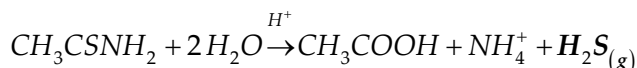
FIGURA 1 – MARCHA ANALÍTICA PARA A SEPARAÇÃO DO GRUPO I DOS CÁTIONS



FONTE: A autora

2.2 REAÇÕES DO GRUPO II

10 Os cátions pertencentes a este grupo formam sulfetos insolúveis em solução, sendo eles: Cobre (Cu^{2+}), Chumbo (Pb^{2+}), Cádmio (Cd^{2+}), Mercúrio (Hg^{2+}), Bismuto (Bi^{3+}), Estanho (Sn^{2+} e Sn^{4+}), Antimônio (Sb^{3+} e Sb^{5+}) e Arsênio (As^{3+} e As^{5+}). O reagente precipitante deste grupo é o sulfeto de hidrogênio ou ácido sulfídrico (H_2S). O H_2S pode ser gerado por aquecimento da tioacetamida (CH_3CSNH_2) em meio ácido, conforme mostra a equação a seguir (VOGEL, 1981):



Neste material, sempre que nos referirmos ao ácido sulfídrico (H_2S), ele é proveniente da hidrólise ácida da tioacetamida (CH_3CSNH_2) em meio ácido. Ao utilizarmos tioacetamida, o procedimento diminui o desagradável odor e as características perigosas inerentes ao gás do ácido sulfídrico.

Os valores da constante do produto de solubilidade para os compostos formados seguem a seguir.

TABELA 3 – INFORMAÇÕES E CONTANTE DO PRODUTO DE SOLUBILIDADE PARA OS CÁTIONS DO GRUPO II

Reagente precipitante	Cátions do grupo II	Comportamento com o reagente precipitante	K_{ps}
H_2S	Cobre (Cu^{2+})	Precipitado CuS (preto);	$1,0 \cdot 10^{-44}$
	Chumbo (Pb^{2+})	Precipitado PbS (preto)	$5,0 \cdot 10^{-29}$
	Cádmio (Cd^{2+})	Precipitado CdS (amarelo)	$1,4 \cdot 10^{-28}$
	Mercúrio (II) Hg^{2+}	Precipitado HgS (preto)	$4 \cdot 10^{-54}$
	Bismuto (Bi^{3+})	Precipitado Bi_2S_3 (marrom)	$1,6 \cdot 10^{-72}$
	Estanho (Sn^{2+})	Precipitado SnS (marrom)	$1,5 \cdot 10^{-10}$
	Estanho (Sn^{4+})	Precipitado SnS_2 (amarelo)	$< 10^{-60}$
	Antimônio (Sb^{3+})	Precipitado Sb_2S_3 (vermelho alaranjado)	$5,0 \cdot 10^{-27}$
	Antimônio (Sb^{5+})	Precipitado Sb_2S_5 (vermelho alaranjado)	$5,0 \cdot 10^{-30}$
	Arsênio (As^{3+})	Precipitado As_2S_3 (amarelo)	$2,1 \cdot 10^{-22}$
	Arsênio (As^{5+})	Precipitado As_2S_5 (amarelo)	$5,8 \cdot 10^{-25}$

FONTE: Adaptado de Vogel (1981)

Como é possível observar, todos os sulfetos formados possuem constante de produto de solubilidade muito baixos, garantindo a precipitação dos cátions do grupo II. Os cátions desse grupo podem ainda ser divididos em dois subgrupos (DIAS, 2016; VOGEL, 1981):

- **Grupo IIA (ou subgrupo do cobre):** os cátions (Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} e Bi^{3+}) desse subgrupo formam **sulfetos insolúveis** na presença de polissulfetos de amônio e hidróxido de potássio (KOH).
- **Grupo IIB (ou subgrupo do arsênio):** Os cátions (Sn^{2+} , Sn^{4+} , Sb^{3+} , Sb^{5+} , As^{3+} e As^{5+}) formam **sulfetos solúveis** na presença de polissulfetos de amônio e hidróxido de potássio (KOH).

Para melhor compreensão, iremos analisar a marcha analítica para o grupo IIA e IIB de forma separada.

Veremos agora o início da marcha analítica para o grupo IIA:

- 1 Colocar cerca de 0,5mL da amostra em um tubo de ensaio contendo Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} e Bi^{3+} .
- 2 Adicionar tiocetamida (CH_3CSNH_2) em excesso e ácido clorídrico (HCl) 2mol.L^{-1} . Aquecer. Como adicionamos excesso de sulfetos, os cátions do grupo IIA precipitam e os do grupo IIB permanecem solúveis no sobrenadante. Reservar o sobrenadante para analisar o grupo IIB posteriormente. Continuar trabalhando agora com o precipitado.
- 3 Centrifugar para separar o sólido do sobrenadante.

Veja a seguir as equações que apresentam a precipitação dos cátions segundo grupo (IIA) frente ao reagente precipitante do grupo (tiocetamida em meio ácido) e outras informações reacionais.

TABELA 4 – EQUAÇÕES DO GRUPO II DOS CÁTIONS E ALGUMAS INFORMAÇÕES REACIONAIS

Cátion	Equação com reagente precipitante	Informações reacionais
Cobre	$\text{Cu}^{2+} + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{CuS}_{(s)} + 2\text{H}^+$	<p>A reação do cobre (Cu^{2+}) com a tiocetamida (CH_3CSNH_2, que forma ácido sulfídrico em solução) proporciona a formação de um precipitado preto de sulfeto de cobre ($\text{CuS}_{(s)}$). O precipitado é insolúvel em ácido sulfúrico (H_2SO_4) fervente, em hidróxido de sódio (NaOH), sulfeto de sódio (NaS) e sulfeto de amônio ($(\text{NH}_4)_2\text{S}$). Ligeiramente solúvel em polissulfetos. O ácido nítrico (HNO_3) concentrado a quente dissolve o sulfeto de cobre ($\text{CuS}_{(s)}$) liberando o enxofre na forma de um precipitado branco ($\text{S}_{(s)}$):</p> $3\text{CuS}_{(s)} + 8\text{HNO}_3 \rightarrow 3\text{Cu}^{2+} + 6\text{NO}_3^- + 3\text{S}_{(s)} + 2\text{NO}_{(g)} + 4\text{H}_2\text{O}$

		<p>Ao adicionarmos amônia (NH_3) ao meio reacional, forma-se um precipitado azul ($\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{CuSO}_{4(s)}$):</p> $2\text{Cu}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} + 2\text{NH}_3 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{CuSO}_{4(s)} + 2\text{NH}_4^+$ <p>Quando adicionamos um excesso de amônia (NH_3) ocorre a solubilização do cobre $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, conforme a equação a seguir mostra:</p> $\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{CuSO}_{4(s)} + 8\text{NH}_3 \rightarrow 2[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} + \text{SO}_4^{2-} + 2\text{OH}^-$
Chumbo	$\text{Pb}^{2+} + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{PbS}_{(s)} + 2\text{H}^+$	<p>A reação do chumbo (Pb^{2+}) com o ácido sulfídrico (H_2S) proporciona a formação de um precipitado preto de sulfeto de chumbo ($\text{PbS}_{(s)}$). O precipitado decompõe-se ao adicionarmos ácido nítrico (HNO_3) concentrado:</p> $3\text{PbS}_{(s)} + 8\text{HNO}_3 \rightarrow 3\text{Pb}^{2+} + 6\text{NO}_3^- + 3\text{S}_{(s)} + 2\text{NO}_{(g)} + 4\text{H}_2\text{O}$ <p>Se esta mistura for levada à ebulição, o enxofre ($\text{S}_{(s)}$) é oxidado pelo ácido nítrico (HNO_3) até sulfato (SO_4^{2-}), formando um precipitado de sulfato de chumbo ($\text{PbSO}_{4(s)}$), como mostra a equação a seguir:</p> <p>Formação do sulfato (SO_4^{2-}, oxidação do enxofre):</p> $2\text{HNO}_3 + \text{S}_{(s)} \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ + 2\text{NO}_{(g)}$ <p>Formação do sulfato de chumbo ($\text{PbSO}_{4(s)}$):</p> $\text{Pb}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{PbSO}_{4(s)}$ <p>Na presença de cromato de potássio (KCrO_4), o chumbo (Pb^{2+}) forma um precipitado amarelo característico de cromato de chumbo ($\text{PbCrO}_{4(s)}$):</p> $\text{Pb}^{2+} + \text{CrO}_4^{2-} \rightarrow \text{PbCrO}_{4(s)}$
Cádmio	$\text{Cd}^{2+} + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{CdS}_{(s)} + 2\text{H}^+$	<p>A reação do cádmio (Cd^{2+}) com o ácido sulfídrico (H_2SO_4) proporciona a formação de um precipitado amarelo de sulfeto de cádmio ($\text{CdS}_{(s)}$). O precipitado decompõe-se ao adicionarmos ácido nítrico (HNO_3) concentrado:</p> $3\text{CdS}_{(s)} + 8\text{HNO}_3 \rightarrow 3\text{Cd}^{2+} + 6\text{NO}_3^- + 3\text{S}_{(s)} + 2\text{NO}_{(g)} + 4\text{H}_2\text{O}$

		<p>Se a mistura (contendo HNO_3 e S) for levada à ebulição, ocorrerá da mesma maneira a formação do sulfato livre (SO_4^{2-}) em solução. Este sulfato, ao encontrar o cádmio livre, formará sulfato de cádmio (CdSO_4), composto que, diferentemente do chumbo, é solúvel.</p>
Mercúrio	$\text{Hg}^{2+} + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{HgS}_{(s)} + 2\text{H}^+$	<p>A reação do mercúrio (Hg^{2+}) com o ácido sulfídrico (H_2SO_4) proporciona a formação de um precipitado preto de sulfeto de mercúrio ($\text{HgS}_{(s)}$). O precipitado não se decompõe ao adicionarmos ácido nítrico (HNO_3) concentrado.</p>
Bismuto	$\text{Bi}^{2+} + 3\text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{Bi}_2\text{S}_{3(s)} + 6\text{H}^+$	<p>A reação do bismuto (Bi^{3+}) com o ácido sulfídrico (H_2SO_4) proporciona a formação de um precipitado marrom de sulfeto de bismuto ($\text{Bi}_2\text{S}_{3(s)}$). O precipitado decompõe-se ao adicionarmos ácido nítrico (HNO_3) concentrado:</p> $\text{Bi}_2\text{S}_{3(s)} + 8\text{HNO}_3 \rightarrow 2\text{Bi}^{3+} + 6\text{NO}_3^- + 3\text{S}_{(s)} + 2\text{NO}_{(g)} + 4\text{H}_2\text{O}$ <p>Se a mistura (contendo HNO_3 e S) for levada à ebulição, ocorrerá da mesma maneira a formação do sulfato (SO_4^{2-}) livre em solução. Este sulfato, ao encontrar o bismuto livre (Bi^{3+}), formará sulfato de bismuto ($\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$), composto que, diferentemente do chumbo, é solúvel.</p> <p>Ao adicionarmos amônia (NH_3) sobre o bismuto solúvel (Bi^{3+}), forma-se o precipitado de hidróxido de bismuto ($\text{Bi}(\text{OH})_{3(s)}$):</p> $\text{Bi}^{3+} + 3\text{NH}_3 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Bi}(\text{OH})_{3(s)} + 3\text{NH}_4^+$

FONTE: Adaptado de Vogel (1981)

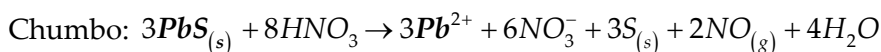
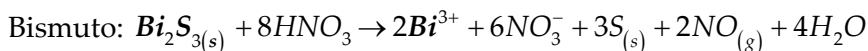
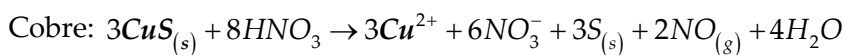
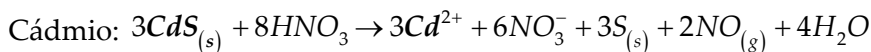
Uma vez precipitados os cátions do grupo e compreendidas algumas particularidades relacionadas a reações químicas, daremos continuidade à marcha analítica do grupo IIA para separar e identificar cada um dos cátions (VOGEL, 1981).

Continuação da marcha analítica para o grupo IIA:

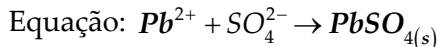
- Após a centrifugação, o sobrenadante é separado, os cátions do grupo estarão contidos no precipitado e, outros cátions pertencentes a outros grupos, estarão no sobrenadante. Reserve o sobrenadante para posterior análise. Seguiremos com o precipitado dos cátions do grupo IIA.

- 5 Adicionamos ácido nítrico (HNO_3) diluído (2mol.L^{-1}) ao precipitado e aquecemos. Todos os cátions do grupo são solúveis em ácido nítrico, com exceção do mercúrio. Caso haja na solução um precipitado preto, ocorre a confirmação da presença de mercúrio. Seguem as equações (VOGEL, 1981):

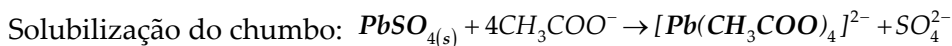
Mercúrio: Segue na forma de $\text{HgS}_{(s)}$.



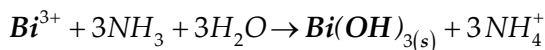
- 6 Seguiremos trabalhando no sobrenadante, que agora contém solúveis os íons Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} e Bi^{3+} . Adicionamos sobre esta solução ácido sulfúrico (H_2SO_4) diluído (2mol.L^{-1}) e aquecemos. Com isso, é formado o único sulfato insolúvel, o sulfato de chumbo ($\text{PbSO}_{4(s)}$), sendo o chumbo retirado da solução por centrifugação. Os outros cátions permanecem em solução no sobrenadante (VOGEL, 1981).



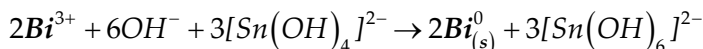
- 7 Para a confirmação da presença de chumbo, adicionamos ao precipitado do item 6 hidróxido de amônia (NH_4OH), gotas de ácido acético (CH_3COOH) que tornam o chumbo solúvel outra vez. Adicionamos cromato de potássio (K_2CrO_4) para a confirmação. Se existe a presença de chumbo, ocorrerá a formação de um precipitado amarelo de cromato de chumbo (PbCrO_4). Veja as equações a seguir (VOGEL, 1981):



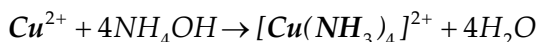
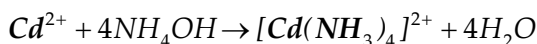
- 8 Ao sobrenadante do item 6, ainda estão solúveis os íons: Cu^{2+} , Cd^{2+} e Bi^{3+} . Adicionamos sobre essa mistura hidróxido de amônia (NH_4OH) concentrado. Cádmio (Cd^{2+}) e cobre (Cu^{2+}) formam um complexo solúvel com a amônia (ficam no sobrenadante) e caso haja a presença de bismuto, ocorrerá a precipitação de hidróxido de bismuto ($\text{Bi}(\text{OH})_{3(s)}$), conforme a equação a seguir (VOGEL, 1981):



Para a confirmação da presença de bismuto, centrifuga-se a solução para a retirada do sólido e separação do sobrenadante (este agora contém somente Cd^{2+} e Cu^{2+}). Ao precipitado, adiciona-se ácido clorídrico (HCl) diluído (2mol.L^{-1}), em que a solubilização do precipitado acontece. Adicionamos sobre esta solução tetraidroxoestanoato de sódio (III) ($\text{Na}_2\text{Sn}(\text{OH})_4$), que com o surgimento de um sólido preto ($\text{Bi}_{(s)}$), confirma a presença de bismuto. Observe a equação a seguir (VOGEL, 1981):

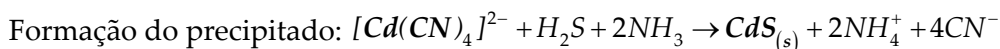
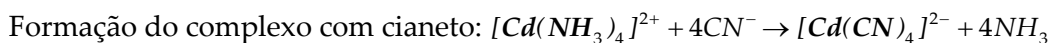


9 Seguiremos com o sobrenadante do item 8 que contém somente Cd^{2+} e Cu^{2+} . Esses elementos estão disponíveis na solução como complexos amoniacais, conforme mostram as equações a seguir (VOGEL, 1981):



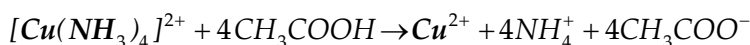
Dividimos a solução em duas para realizar a identificação de cada elemento de forma individual.

No tubo (1) reservado para a análise de cádmio: adicionamos cianeto de potássio (KCN) e tiocetamida (CH_3CSNH_2) em capela para formação de um complexo de cianeto $[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$, que permite mais facilmente a formação posterior do precipitado. O aparecimento de um precipitado amarelo de sulfeto de cádmio ($\text{CdS}_{(s)}$) confirma a presença de cádmio. Veja as equações a seguir (VOGEL, 1981):



No tubo (2) reservado para a análise de cobre: adicionamos ácido acético (CH_3COOH) para descomplexar o cobre e deixá-lo livre em solução. Posteriormente, adicionamos gotas de ferrocianeto de potássio ($\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$). O aparecimento de um precipitado marrom avermelhado de hexacianoferrato de cobre ($\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{(s)}$) confirma a presença de cobre. Veja as equações a seguir (VOGEL, 1981):

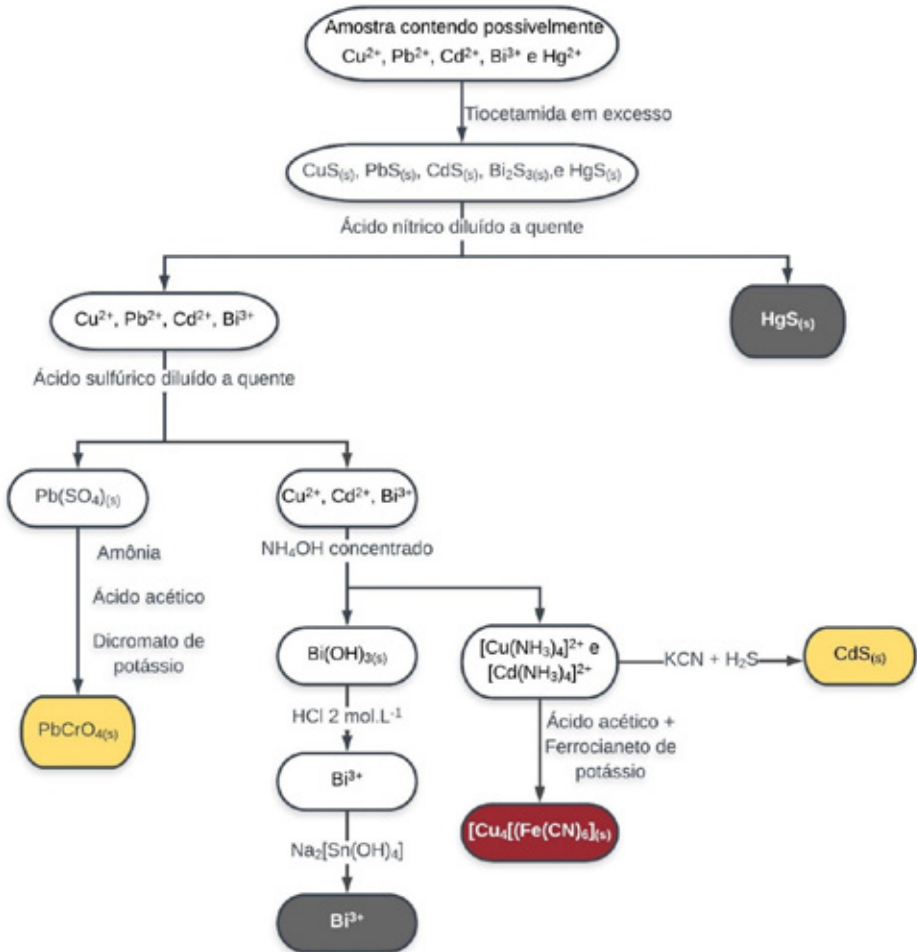
Quebra do complexo amoniacal:



Formação do precipitado: $2\text{Cu}^{2+} + \text{Fe}(\text{CN})_4^{4-} \rightarrow \text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_4]_{(s)}^{4-}$

Veja a seguir um esquema que mostra a marcha analítica para a separação do grupo IIA dos cátions.

FIGURA 2 – MARCHA ANALÍTICA PARA A SEPARAÇÃO DO GRUPO IIA DOS CÁTIONS



FONTE: A autora

Veremos agora o início da marcha analítica para o grupo IIB:

- 1 Colocar cerca de 0,5mL da amostra em um tubo de ensaio contendo Sn^{4+} , Sb^{5+} e As^{3+} . Sabemos que o grupo IIB possui mais integrantes com números de oxidações diferentes, porém para facilitar a expressão de equações e sequências lógicas, foi escolhido o número de oxidação mais comum dos três elementos constituintes do grupo IIB.

2 Adicionar tiocetamida (CH_3CSNH_2) em excesso e ácido clorídrico (HCl). Aquecer. Como adicionamos excesso de sulfetos, os cátions do grupo IIB não precipitam e permanecem solúveis no sobrenadante. O grupo IIA precipita e deve ser removido por centrifugação. Continuar trabalhando agora com o sobrenadante.

Veja a seguir as equações que apresentam a precipitação dos cátions segundo grupo (IIB) frente ao reagente precipitante do grupo (Tiocetamida em meio ácido) e outras informações reacionais.

TABELA 5 – EQUAÇÕES DO GRUPO II DOS CÁTIONS E ALGUMAS INFORMAÇÕES REACIONAIS

Cátion	Equação com reagente precipitante	Informações reacionais
Arsênio	$2\text{As}^{3+} + 3\text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{As}_2\text{S}_{3(s)} + 6\text{H}^+$	<p>A reação do arsênio (As^{3+}) com o tiocetamida (CH_3CSNH_2, que forma ácido sulfídrico em solução) proporciona a formação de um precipitado amarelo de sulfeto de arsênio ($\text{As}_2\text{S}_{3(s)}$). O excesso de reagente precipitante faz com que o precipitado se solubilize, formando o complexo de enxofre AsS_4^{3-}. Veja a equação dessa formação:</p> $\text{As}_2\text{S}_3 + 4\text{S}_2^{2-} \rightarrow 2(\text{AsS}_4)^{3-} + \text{S}_3^{2-}$ <p>A adição de ácido clorídrico (HCl) não desfaz o complexo de enxofre formado.</p>
Antimônio	$2\text{Sb}^{5+} + 5\text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{Sb}_2\text{S}_{5(s)} + 10\text{H}^+$	<p>A reação do antimônio (Sb^{5+}) com o tiocetamida (CH_3CSNH_2, que forma ácido sulfídrico em solução) proporciona a formação de um precipitado vermelho alaranjado de sulfeto de antimônio ($\text{Sb}_2\text{S}_{5(s)}$). O excesso de reagente precipitante faz com que o precipitado se solubilize, formando o complexo de enxofre SbS_4^{3-}. Veja esta formação representada na equação a seguir:</p> $\text{Sb}_2\text{S}_5 + 6\text{S}_2^{2-} \rightarrow 2(\text{SbS}_4)^{3-} + 3\text{S}_3^{2-}$ <p>A adição de ácido clorídrico (HCl) desfaz o complexo de enxofre formado.</p>

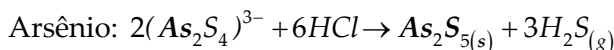
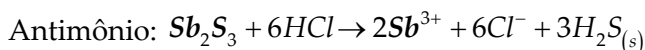
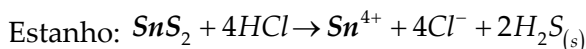
Estanho	$\text{Sn}^{4+} + 2\text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{SnS}_{2(s)} + 4\text{H}^+$	<p>A reação do estanho (Sn^{4+}) com o tiocetamida (CH_3CSNH_2, que forma ácido sulfídrico em solução) proporciona a formação de um precipitado amarelo de sulfeto de estanho ($\text{SnS}_{2(s)}$). O excesso de reagente precipitante faz com que o precipitado se solubilize, formando o complexo de enxofre SnS_3^{2-}. Essa formação é representada pela equação a seguir:</p> $\text{SnS}_{2(s)} + 2\text{S}_2^{2-} \rightarrow (\text{SnS}_3)^{2-} + \text{S}_3^{2-}$ <p>A adição de ácido clorídrico (HCl) desfaz o complexo de enxofre formado.</p>
---------	--	--

FONTE: Adaptado de Vogel (1981)

Uma vez separados do grupo IIA, daremos continuidade à marcha analítica do grupo IIB para separar e identificar cada um dos cátions.

Continuação da marcha analítica para o grupo IIB:

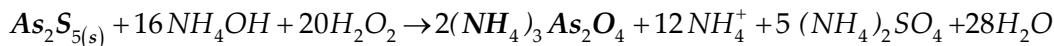
- 3 Após a separação do grupo IIA, temos no sobrenadante os íons pertencentes a este grupo (Sn^{4+} , Sb^{5+} e As^{3+}) na forma de complexos de enxofre solúveis.
- 4 Adicionamos ácido clorídrico (HCl) diluído (2mol.L^{-1}) a quente ao sobrenadante para que os complexos de antimônio e estanho se desfça e deixe os cátions na forma livre (Sn^{4+} e Sb^{3+}). O complexo de arsênio não é desfeito e precipita na forma de sulfeto de arsênio ($\text{As}_2\text{S}_{5(s)}$) e com coloração amarela. Observe as equações a seguir (VOGEL, 1981):



- 5 Apesar do precipitado de arsênio ($\text{As}_2\text{S}_{5(s)}$) já ser suficiente para comprovar sua presença na amostra, podemos realizar ensaios químicos que permitam a identificação seletiva do analito. O precipitado de arsênio pode ser solubilizado em hidróxido de amônio (NH_4OH) diluído e peróxido de hidrogênio (H_2O_2) 3% a quente. Posteriormente, adicionamos nitrato magnésio ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$), quando ocorrerá a formação de um precipitado branco, que confirma a presença de

arsênio ($\text{MgNH}_4\text{As}_2\text{O}_{4(s)}$). Pode-se trocar o nitrato de amônio por nitrato de prata, porém o precipitado terá coloração marrom. Veja as reações a seguir (VOGEL, 1981):

Solubilização do precipitado:

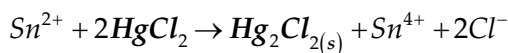
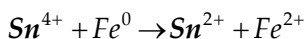


Formação do precipitado:

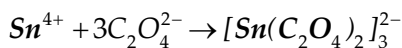


6 O sobrenadante do item quatro contém estanho e antimônio. Separar o líquido em dois tubos de ensaio para realizar a análise separadamente.

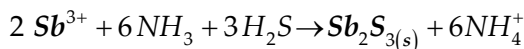
Tubo (1) para realizar a análise de Estanho: neutralizar a solução. Adicionar um prego limpo (fonte de Fe^0) à solução. Aquecer moderadamente para que ocorra a redução de Sn^{4+} para Sn^{2+} . Filtrar. Adicionar ao filtrado cloreto de mercúrio (II), HgCl_2 . Caso o estanho esteja presente na solução, ocorrerá a precipitação de um sólido branco acinzentado, correspondente a $\text{Hg}_2\text{Cl}_{2(s)}$. Veja as equações a seguir (VOGEL, 1981):



Tubo (2) para realizar a análise de Antimônio: adicionar cerca de 1g de ácido oxálico ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$) para que ele complexe o estanho [$\text{Sn}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$] $^{2-}$ e o deixe indisponível para a reação de identificação do antimônio. Levar à fervura. Veja a equação (VOGEL, 1981) a seguir:

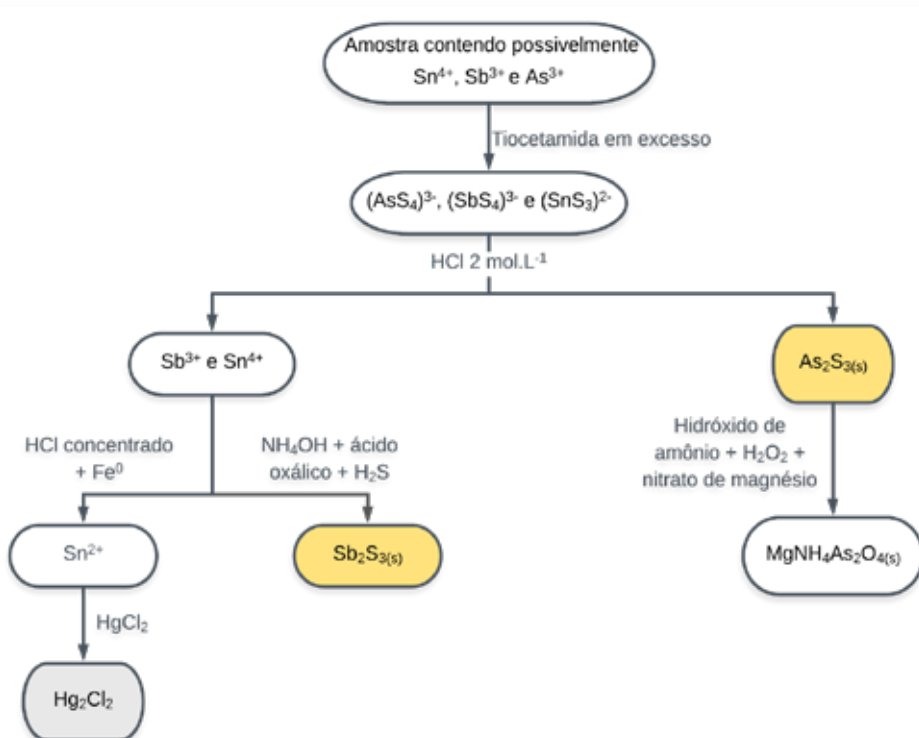


Adicionar solução diluída de hidróxido de amônio (NH_4OH) e tiocetamida (CH_3CSNH_2) (em capela). Caso o antimônio esteja presente ocorrerá o surgimento de um precipitado vermelho alaranjado ($\text{Sb}_2\text{S}_{3(s)}$). Veja a equação (VOGEL, 1981):



Veja a seguir um esquema que mostra a marcha analítica para a separação do grupo IIB dos cátions.

FIGURA 3 – MARCHA ANALÍTICA PARA A SEPARAÇÃO DO GRUPO IIB DOS CÁTIONS



FONTE: A autora

2.3 REAÇÕES DO GRUPO III

Os cátions pertencentes a este grupo formam sulfetos insolúveis em solução, sendo eles: Alumínio (Al^{3+}), Cromo (Cr^{3+}), Ferro (Fe^{3+}), Manganês (Mn^{2+}), Cobalto (Co^{2+}), Níquel (Ni^{2+}) e Zinco (Zn^{2+}). O reagente precipitante deste grupo é o ácido sulfídrico (H_2S) em meio de hidróxido de amônio (NH_4OH) e cloreto de amônio (NH_4Cl) (VOGEL, 1981).

Os valores da constante do produto de solubilidade para os compostos formados seguem conforme a tabela a seguir.

TABELA 6 – INFORMAÇÕES E CONSTANTE DO PRODUTO DE SOLUBILIDADE PARA OS CÁTIONS DO GRUPO III

Reagente precipitante	Cátions do grupo III	Comportamento com o reagente precipitante	K_{ps}
H ₂ S em meio de hidróxido de amônio e cloreto de amônio	Alumínio (Al ³⁺)	Precipitado Al(OH) ₃ (branco)	8,5.10 ⁻²³
	Cromo (III) (Cr ³⁺)	Precipitado Cr(OH) ₃ (cinza esverdeado)	2,9.10 ⁻²⁹
	Ferro (III) (Fe ³⁺)	Precipitado Fe(OH) ₃ (marrom avermelhado)	3,8.10 ⁻³⁸
	Manganês (II) (Mn ²⁺)	Precipitado MnS (rosa carne)	1,4.10 ⁻¹⁵
	Cobalto (II) (Co ²⁺)	Precipitado CoS (preto)	3,0.10 ⁻²⁶
	Níquel (II) (Ni ²⁺)	Precipitado NiS (preto)	1,4.10 ⁻²⁴
	Zinco (Zn ²⁺)	Precipitado ZnS (branco)	1,0.10 ⁻²³

FONTE: Adaptado de Vogel (1981)

Como é possível observar, todos os sulfetos e hidróxidos formados possuem constante de produto de solubilidade muito baixos, garantindo a precipitação dos cátions do grupo III. Os cátions desse grupo podem ainda ser divididos em dois subgrupos (VOGEL, 1981):

Grupo IIIA (ou subgrupo do ferro): os cátions (Al³⁺, Cr³⁺ e Fe³⁺) deste subgrupo formam **hidróxidos insolúveis** na presença de hidróxido de amônio (NH₄OH) e cloreto de amônio (NH₄Cl).

Grupo IIIB (ou subgrupo do zinco): os cátions (Mn²⁺, Co²⁺, Ni²⁺ e Zn²⁺) formam **sulfetos solúveis** na presença de Na₂S em meio de hidróxido de amônio (NH₄OH) e cloreto de amônio (NH₄Cl).

Para melhor compreensão, iremos analisar a marcha analítica para o grupo IIIA e IIIB de forma separada.

Veremos agora o início da marcha analítica para o grupo IIIA:

1 Colocar cerca de 0,5mL da amostra em um tubo de ensaio contendo Al³⁺, Cr³⁺ e Fe³⁺. Adicionar hidróxido de amônio (NH₄OH) 2mol.L⁻¹ e cloreto de amônio (NH₄Cl) 20%. Aquecer em banho maria. Os cátions do grupo IIIA estão precipitados na forma de hidróxidos e no sobrenadante estão os cátions do grupo IIIB. Reservar o sobrenadante para analisar o grupo IIIB posteriormente. Continuar trabalhando agora com o precipitado.

2 Centrifugar para separar o sólido do sobrenadante.

Veja na tabela a seguir as equações que apresentam a precipitação dos cátions segundo grupo (IIIA) frente ao reagente precipitante do grupo (hidróxido de amônio e cloreto de amônio) e outras informações reacionais.

TABELA 7 – EQUAÇÕES DO GRUPO IIIA DOS CÁTIONS E ALGUMAS INFORMAÇÕES REACIONAIS

Cátion	Equação com reagente precipitante	Informações reacionais
Alumínio	$Al^{3+} + 3NH_3 + 3H_2O \rightarrow Al(OH)_{3(s)} + 3NH_4^+$	<p>A reação do alumínio (Al^{3+}) com hidróxido de amônio (NH_4OH) e cloreto de amônio (NH_4Cl) proporciona a formação de um precipitado branco de hidróxido de alumínio ($Al(OH)_{3(s)}$). O precipitado é ligeiramente solúvel em excesso de reagente precipitante ou na presença de hidróxido de sódio ($NaOH$):</p> $Al(OH)_{3(s)} + OH^- \rightarrow [Al(OH)_4]^-$ <p>Outra reação é adicionarmos carbonato de sódio (Na_2CO_3). O carbonato de sódio (Na_2CO_3) ao encontrar o íon Al^{3+} livre em solução forma hidróxido de alumínio ($Al(OH)_{3(s)}$), como mostra a equação:</p> $Al(OH)_{3(s)} + H_2CO_3 \rightarrow [Al(OH)_4]^- + HCO_3^-$
Cromo	$Cr^{3+} + 3NH_3 + 3H_2O \rightarrow Cr(OH)_{3(s)} + 3NH_4^+$	<p>A reação do cromo (Cr^{3+}) com hidróxido de amônio (NH_4OH) e cloreto de amônio (NH_4Cl) proporciona a formação de um precipitado cinza esverdeado de hidróxido de cromo ($Cr(OH)_{3(s)}$). O precipitado é ligeiramente solúvel em excesso de reagente precipitante, formando o composto hexaminocromato (III) ($[Cr(NH_3)_6]^{3+}$), tornando a solução violeta ou rosa:</p> $Cr(OH)_{3(s)} + 6NH_3 \rightarrow [Cr(NH_3)_6]^{3+} + 3OH^-$ <p>Outra reação é adicionarmos carbonato de sódio (Na_2CO_3). O carbonato de sódio (Na_2CO_3) ao encontrar o íon Bi^{3+} livre em solução, forma hidróxido de cromo ($Cr(OH)_{3(s)}$). Este precipitado tem coloração cinza esverdeado de hidróxido de cromo ($Cr(OH)_{3(s)}$), como apresenta a seguinte equação:</p> $2Cr^{3+} + 3CO_3^{2-} + 3H_2O \rightarrow 2Cr(OH)_{3(s)} + 3CO_2$

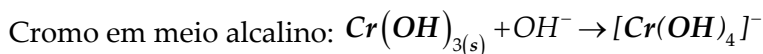
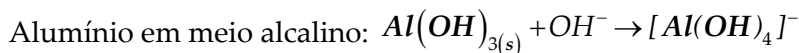
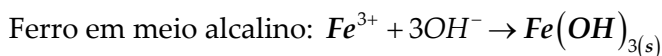
Ferro	$Fe^{3+} + 3NH_3 + 3H_2O \rightarrow Fe(OH)_{3(s)} + 3NH_4^+$	<p>A reação do ferro (Fe^{3+}) com hidróxido de amônio (NH_4OH) e cloreto de amônio (NH_4Cl) proporciona a formação de um precipitado marrom avermelhado de hidróxido de ferro ($Fe(OH)_{3(s)}$). O precipitado é insolúvel em excesso de reagente precipitante, formando o sulfeto de ferro (III) $Fe_2S_{3(s)}$, de coloração preta:</p> $2Fe^{2+} + 3S^{2-} \rightarrow Fe_2S_{3(s)}$ <p>Outra reação é adicionarmos carbonato de sódio (Na_2CO_3). O carbonato de sódio (Na_2CO_3) ao encontrar o íon Fe^{3+} livre em solução forma carbonato de ferro ($FeCO_{3(s)}$), como mostra a equação:</p> $2Fe^{3+} + 3CO_3^{2-} \rightarrow 2FeCO_{3(s)}$
-------	---	---

FONTE: Adaptado de Vogel (1981)

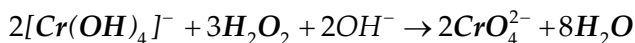
Uma vez precipitados os cátions do grupo e compreendido algumas particularidades relacionadas a reações químicas, daremos continuidade à marcha analítica do grupo IIIA para separar e identificar cada um dos cátions.

Continuação da marcha analítica para o grupo IIIA:

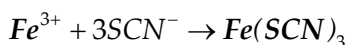
- 3 Após a centrifugação o sobrenadante é separado, os cátions do grupo IIIA estarão contidos no precipitado e, outros cátions, pertencentes a outros grupos, estarão no sobrenadante. Reserve o sobrenadante para posterior análise. Seguimos agora com o precipitado dos cátions do grupo IIIA.
- 4 Transferimos o precipitado para um béquer com um auxílio de uma solução de hidróxido de sódio ($NaOH$) ($2mol.L^{-1}$) e peróxido de hidrogênio (H_2O_2) 3%. Aquecer levemente até que haja desprendimento de gás oxigênio (O_2). Nesta etapa, o ferro permanece na forma precipitada ($Fe(OH)_{3(s)}$) e Al^{3+} e Cr^{3+} passam a fazer parte da solução. Observe as equações a seguir que mostram a manutenção do ferro como precipitado em meio alcalino e a solubilização dos demais cátions (VOGEL, 1981):



Cromo na presença de peróxido:



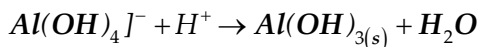
- 5 Seguimos neste momento para identificar o ferro, que ficou precipitado na etapa quatro anterior na forma de hidróxido de ferro ($\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)}$). Para tal, adicionamos cerca de 3mL de ácido clorídrico (HCl) diluído 2mol.L^{-1} para solubilizá-lo.
- 6 Uma vez solubilizado, adicionamos algumas gotas de tiocianato de amônio (NH_4SCN) $0,5\text{mol.L}^{-1}$. Ao reagir com o tiocianato de amônio (NH_4SCN), o íon ferro forma uma coloração vermelha em solução devido à formação de um complexo de tiocianato de ferro (III) ($\text{Fe}(\text{SCN})_3$), como mostra a equação a seguir (VOGEL, 1981):



- 7 Seguimos trabalhando com o sobrenadante, que agora contém solúveis os íons $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ e CrO_4^{2-} . Para identificarmos os cátions, devemos separar o conteúdo do tubo de ensaio em dois e identificá-los como tubo 1 (para identificação de alumínio) e tubo 2 (para identificação de cromo).

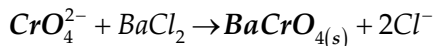
No tubo (1) reservado para a análise de alumínio:

- 8 Acidificamos o meio com a adição de ácido clorídrico (HCl) diluído (2mol.L^{-1}). Alcalinizamos o meio com a adição de hidróxido de amônio (NH_4OH) diluído (2mol.L^{-1}) para a formação de precipitado branco de hidróxido de alumínio ($\text{Al}(\text{OH})_{3(s)}$), como mostra a seguinte equação (VOGEL, 1981):



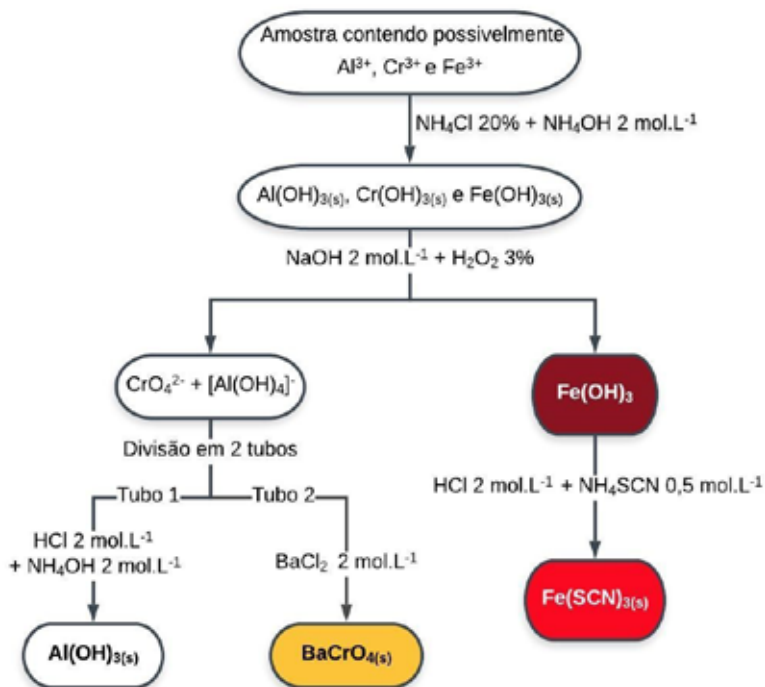
No tubo (2) reservado para a análise de cromo:

- 9 Adicionamos cloreto de bário (BaCl_2) para reação de identificação de Cr^{3+} (presente na solução na forma de CrO_4^{2-}), onde se presente, formará um precipitado de coloração amarelo, de cromato de bário ($\text{BaCrO}_{4(s)}$) como mostra a equação (VOGEL, 1981):



Veja a na figura a seguir um esquema que mostra a marcha analítica para a separação do grupo IIIA dos cátions.

FIGURA 4 – MARCHA ANALÍTICA PARA A SEPARAÇÃO DO GRUPO IIIA DOS CÂTIONS



FONTE: A autora

Veremos agora o início da marcha analítica para o grupo IIIB:

- 10 Continuar trabalhando com o sobrenadante obtido no item 1 ou adicionar em um novo tubo de ensaio cerca de 0,5mL de Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} e Zn^{2+} .
- 11 Caso seja uma solução nova, adicionar hidróxido de amônio (NH_4OH) 2mol.L⁻¹ e cloreto de amônio (NH_4Cl) 20%. Aquecer em banho maria. Para o sobrenadante do item 1, essas substâncias já estão presentes no meio reacional. Adicionar agora, gota a gota, sulfeto de sódio (Na_2S) 0,25mol.L⁻¹ até que haja precipitação completa dos cátions do grupo IIIB na forma de sulfetos. Veja na tabela a seguir as equações que apresentam a precipitação dos cátions segundo grupo (IIIB) frente ao reagente precipitante do grupo (sulfeto de sódio (Na_2S) em meio alcalino amoniacal) e outras informações reacionais (VOGEL, 1981):

TABELA 8 – EQUAÇÕES DO GRUPO IIIB DOS CÁTIONS E ALGUMAS INFORMAÇÕES REACIONAIS

Cátion	Equação com reagente precipitante	Informações reacionais
Manganês	$Mn^{2+} + S^{2-} \rightarrow MnS_{(s)}$	<p>A reação do manganês (Mn^{2+}) com sulfeto de sódio (Na_2S) em meio de hidróxido de amônio (NH_4OH) e cloreto de amônio (NH_4Cl) proporciona a formação de um precipitado cor rosa carne de sulfeto de manganês ($MnS_{(s)}$). O precipitado é facilmente solúvel na presença de ácidos minerais e em ácido acético (CH_3COOH), como mostra a equação:</p> $MnS_{(s)} + H^+ \rightarrow Mn^{2+} + H_2S_{(g)}$
Cobalto	$Co^{2+} + S^{2-} \rightarrow CoS_{(s)}$	<p>A reação do cobalto (Co^{2+}) com sulfeto de sódio (Na_2S) em meio de hidróxido de amônio (NH_4OH) e cloreto de amônio (NH_4Cl) proporciona a formação de um precipitado preto de sulfeto de cobalto ($CoS_{(s)}$). O precipitado é insolúvel na presença de ácidos minerais e em ácido (CH_3COOH). Porém, na presença de ácidos concentrados, o precipitado se dissolve:</p> $CoS_{(s)} + 2HNO_3 + 6H^+ \rightarrow$ $Co^{2+} + 3S_{(s)} + 2NO_{(g)} + 4H_2O$
Níquel	$Ni^{2+} + S^{2-} \rightarrow NiS_{(s)}$	<p>A reação do níquel (Ni^{2+}) com sulfeto de sódio (Na_2S) em meio de hidróxido de amônio (NH_4OH) e cloreto de amônio (NH_4Cl) proporciona a formação de um precipitado preto de sulfeto de níquel ($NiS_{(s)}$). O precipitado é insolúvel na presença de ácidos minerais e em ácido acético (CH_3COOH). Porém, na presença de ácidos concentrados o precipitado se dissolve:</p> $NiS_{(s)} + 2HNO_3 + 6H^+ \rightarrow$ $Ni^{2+} + 3S_{(s)} + 2NO_{(g)} + 4H_2O$

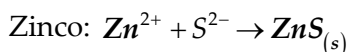
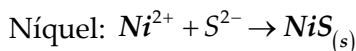
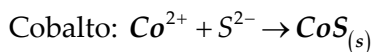
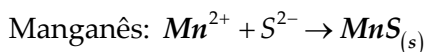
Zinco	$\text{Zn}^{2+} + \text{S}^{2-} \rightarrow \text{ZnS}_{(s)}$	<p>A reação do níquel (Ni^{2+}) com sulfeto de sódio (Na_2S) em meio de hidróxido de amônio (NH_4OH) e cloreto de amônio (NH_4Cl) proporciona a formação de um precipitado preto de sulfeto de zinco ($\text{ZnS}_{(s)}$). O precipitado é facilmente solúvel na presença de ácidos minerais e em ácido acético (CH_3COOH), como mostra a equação:</p> $\text{ZnS}_{(s)} + \text{H}^+ \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{H}_2\text{S}_{(g)}$
-------	---	---

FONTE: Adaptado de Vogel (1981)

Uma vez separados, daremos continuidade a marcha analítica do grupo IIIB para separar e identificar cada um dos cátions.

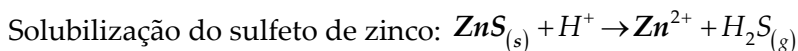
Continuação da marcha analítica para o grupo IIIB:

- 12 Após a separação do grupo IIIA, no item 3, temos no sobrenadante os íons pertencentes a este grupo (Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} e Zn^{2+}).
- 13 A este sobrenadante (que já contém hidróxido de amônio (NH_4OH) e cloreto de amônio (NH_4Cl), adiciona-se, gota a gota, sulfeto de sódio (Na_2S) $0,25\text{mol.L}^{-1}$ até que haja precipitação completa. Quando ocorre a precipitação, ocorre a formação de sulfetos insolúveis, como mostram as equações a seguir (VOGEL, 1981):



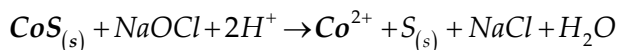
- 14 Centrifuga-se e descarta-se o sobrenadante.
- 15 O precipitado contém os íons do grupo. Lavar o precipitado com 3mL da mistura das soluções de cloreto de amônia (NH_4Cl) 1% e sulfeto de sódio (Na_2S) 1% (a mistura deve ser preparada a partir da diluição das duas soluções usadas nos passos anteriores).
- 16 Centrifugar por dois minutos e descartar o sobrenadante.

- 17 Adicionar sobre o precipitado 5mL de ácido clorídrico (HCl) diluído 2mol.L⁻¹.
- 18 Agitar bem e deixar em repouso por 3 minutos. Os sulfetos de cobalto e níquel não se solubilizam frente ao ácido clorídrico (HCl) e devem permanecer no precipitado. Já os sulfetos de manganês (MnS_(s)) e zinco (ZnS_(s)) se solubilizam e passam a fazer parte do sobrenadante, permitindo a separação parcial desses íons. As equações químicas envolvidas podem ser vistas a seguir (VOGEL, 1981):

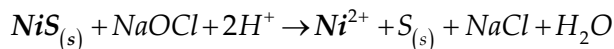


- 19 Continuaremos trabalhando agora com o precipitado que contém sulfeto de cobalto (CoS_(s)) e sulfeto de níquel (NiS_(s)). O sobrenadante é separado e reservado para posterior análise. Adicionar sobre o precipitado a mistura de 1,5mL de hipoclorito de sódio (NaOCl) 8%, 0,2mL de ácido clorídrico (HCl) diluído 2mol.L⁻¹ e 1mL de água destilada. Ferver em capela para que seja eliminado gás cloro. Quando isso acontece, os dois sulfetos (de cobalto e de níquel) se solubilizam. Veja as equações de solubilização a seguir (VOGEL, 1981):

Solubilização do cobalto:

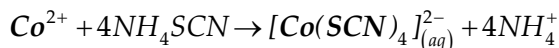


Solubilização do níquel:



- 20 Agora que cobalto e níquel estão solúveis no tubo de ensaio, separaremos o conteúdo deste tubo em dois novos tubos para que possamos realizar individualmente as reações de identificação específica para cada íon.

Tubo (1) para realizar a análise de Cobalto: adicionar ao conteúdo do tubo de ensaio (1) a quantia de 0,5mL de álcool amílico (CH₃(CH₂)₄OH) e alguns cristais de tiocianato de amônia (NH₄SCN). Agitar bem. A presença de cobalto será confirmada com o surgimento da coloração azul na fase alcoólica da solução, pela formação do complexo [Co(SCN)₄]²⁻_(aq). Veja a seguir a equação que mostra esse comportamento (VOGEL, 1981):

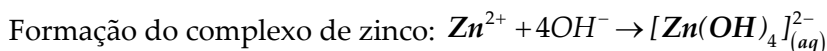
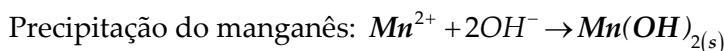


tubo (2) para realizar a análise de Níquel: adicionar ao conteúdo do tubo de ensaio (2) a quantia de 2mL de cloreto de amônio (NH_4Cl) 2mol.L^{-1} . Alcalinizar com hidróxido de amônio (NH_4OH) diluído 2mol.L^{-1} (verificar com papel tornassol indicador vermelho a basicidade da solução). Posteriormente, adicionar algumas gotas de dimetilglioxima ($\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2$) 1%. A presença de níquel é confirmada pelo aparecimento de um precipitado vermelho de $[\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2)_2]_{(s)}$, como mostra a seguinte equação (VOGEL, 1981):



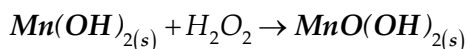
21 Agora, retomaremos as análises do sobrenadante obtido no passo 18. Este sobrenadante irá conter os íons manganês e zinco solúveis. Devemos ferver todo a solução para que se desprenda o ácido sulfídrico (H_2S) ainda presente (realizar em capela). Deixar a solução retornar a temperatura ambiente.

22 Adicionar sobre a solução 2mL de hidróxido de sódio (NaOH) diluído 2mol.L^{-1} . A formação de um precipitado branco indica a presença e a formação de hidróxido de manganês ($\text{Mn}(\text{OH})_{2(s)}$). O zinco em excesso de hidróxido de sódio (NaOH) forma um composto solúvel ($[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$) e permanece no sobrenadante. Veja as equações a seguir (VOGEL, 1981):



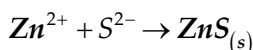
23 Centrifuga-se para separar o precipitado (contendo manganês) e o sobrenadante (contendo zinco). Separa-se os dois em tubos distintos.

24 No tubo contendo o precipitado, adiciona-se algumas gotas de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) 20 volumes. A presença de manganês é confirmada pela mudança de coloração do precipitado de branco para castanho de $\text{MnO}(\text{OH})_{2(s)}$. Isso ocorre devido à oxidação do precipitado pelo peróxido de hidrogênio, como é possível observar na equação a seguir (VOGEL, 1981):



25 No tubo contendo o sobrenadante, acidificar com algumas gotas de ácido acético (CH_3COOH) diluído 2mol.L^{-1} . Verificar a acidez do meio com papel de tornassol azul.

26 Adicionar algumas gotas de sulfeto de sódio (Na_2S) $0,25\text{mol.L}^{-1}$. A presença de zinco será confirmada pelo surgimento de um precipitado branco de sulfeto de zinco ($\text{ZnS}_{(s)}$), como mostra a seguinte equação (VOGEL, 1981):



Veja na figura a seguir o esquema que mostra a marcha analítica em forma de fluxograma para a separação do grupo IIIB dos cátions.

FIGURA 5 – MARCHA ANALÍTICA PARA A SEPARAÇÃO DO GRUPO IIIB DOS CÁTIONS



FONTE: A autora

2.4 REAÇÕES DO GRUPO IV e V

Os cátions pertencentes ao grupo IV formam carbonatos insolúveis em solução, sendo eles: Cálcio (Ca^{2+}), Bário (Ba^{2+}), Estrôncio (Sr^{2+}). O reagente precipitante deste grupo é o carbonato de amônio ($(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$). Os cátions pertencentes ao grupo V não formam cloretos, sulfetos ou carbonatos insolúveis, permanecendo no sobrenadante de qualquer um dos grupos analisados até o momento, sendo eles Mg^{2+} e NH_4^+ (DIAS, 2016; VOGEL, 1981).

Os valores da constante do produto de solubilidade para os compostos formados estão na tabela a seguir.

TABELA 9 – INFORMAÇÕES E CONANTE DO PRODUTO DE SOLUBILIDADE PARA OS CÁTIONS DO GRUPO IV e V

Reagente precipitante	Cátions do grupo IV	Comportamento com o reagente precipitante	K_{ps}
Grupo IV: Hidróxido de amônio (NH_4OH) e carbonato de amônio ($(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$)	Cálcio (Ca^{2+})	Precipitado $\text{CaCO}_{3(s)}$ (branco)	$4,8 \cdot 10^{-9}$
	Bário (Ba^{2+})	Precipitado $\text{BaCO}_{3(s)}$ (branco)	$8,1 \cdot 10^{-9}$
	Estrôncio (Sr^{2+})	Precipitado $\text{SrCO}_{3(s)}$ (branco)	$1,6 \cdot 10^{-9}$
Grupo V: Não possui reagente precipitante	Magnésio (Mg^{2+})	Precipitado $\text{MgCO}_{3(s)}$ (branco) Precipitado $\text{Mg}(\text{NH}_4)\text{PO}_{4(s)}$ (branco)	$1,6 \cdot 10^{-5}$ $2,5 \cdot 10^{-13}$
	Amônio (NH_4^+)	Solúvel $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	-

FONTE: Adaptado de Vogel (1981)

Como é possível observar, os carbonatos do grupo IV possuem constante de produto de solubilidade muito baixos (cerca de 10^{-9}), enquanto o magnésio (grupo V) possui um valor consideravelmente mais baixo ($1,6 \cdot 10^{-5}$). Isso faz com que os cátions do grupo IV precipitem primeiro, permitindo que o íon magnésio (Mg^{2+}) e o íon amônio (NH_4^+) permaneçam no sobrenadante, sendo separados do grupo IV (VOGEL, 1981).

**Lembre-se:**

Quanto menor é o valor da constante de produto de solubilidade (k_{ps}), menor é a quantidade necessária de reagentes para que ocorra a precipitação.

Quanto maior e mais negativo o expoente da notação científica, menor é o valor numérico. Por exemplo, 10^{-9} é menor que 10^{-5} .

Veremos agora o início da marcha analítica para o grupo IV e V:

- 1 Colocar cerca de 0,5mL da amostra em um tubo de ensaio contendo Ca^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Mg^{2+} e NH_4^+ . Adicionar três gotas de cloreto de amônio (NH_4Cl) 20%, alcalinizar a solução com hidróxido de amônio (NH_4OH) (verificar alcalinidade com papel de tornassol vermelho). Agitar e adicionar 0,5mL de carbonato de amônio ($(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$). A adição de carbonato de amônio faz com que os íons do grupo IV (Ca^{2+} , Ba^{2+} e Sr^{2+}) precipitem primeiro (por possuírem um k_{ps} menor) e os íons do grupo V (Mg^{2+} e NH_4^+) permaneçam no sobrenadante (VOGEL, 1981).

2 Centrifugar para separar o sólido do sobrenadante.

Veja na tabela a seguir as equações que apresentam a precipitação dos cátions do grupo IV frente ao reagente precipitante (hidróxido de amônio (NH_4OH), cloreto de amônio (NH_4Cl) e carbonato de amônia ($(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$) e outras informações reacionais.

**Lembre-se:**

Algumas substâncias são representadas na sua forma iônica em equações químicas para que a equação se torne mais simples, por exemplo, o carbonato de amônia ($(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$). Sabemos que em contato com a água, essa substância se dissocia em 2 íons amônia (NH_4^+) e um íon carbonato CO_3^{2-} . Afinal, são necessários dois íons positivos (dois íons amônio NH_4^+) para neutralizar o íon com carga 2- como o carbonato CO_3^{2-} .

Nas equações químicas, às vezes, iremos escrever somente um dos íons (cátions ou ânions) no lugar de escrever toda a fórmula molecular. Por exemplo, na tabela a seguir, ao adicionarmos o carbonato de amônia na reação, iremos representar a substância somente pelo ânion de interesse da reação, o íon carbonato CO_3^{2-} .

TABELA 10 – EQUAÇÕES DO GRUPO IV DOS CÁTIONS E ALGUMAS INFORMAÇÕES REACIONAIS

Cátion	Equação com reagente precipitante	Informações reacionais
Cálcio	$\text{Ca}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{CaCO}_{3(s)}$	<p>A reação do cálcio (Ca^{2+}) com carbonato de amônia ($(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$) proporciona a formação de um precipitado branco de carbonato de cálcio, $\text{CaCO}_{3(s)}$. O precipitado é solúvel em ácidos minerais e orgânicos, como o ácido acético (CH_3COOH). Veja as equações que ilustram esse processo de dissolução:</p> $\text{CaCO}_{3(s)} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Ca}^{2+} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_{2(g)}$ $\text{CaCO}_{3(s)} + 2\text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow$ $\text{Ca}^{2+} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_{2(g)} + 2\text{CH}_3\text{COO}^-$ <p>Ao adicionarmos oxalato de amônio ($(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$) em contato com o íon cálcio (Ca^{2+}) livre em solução, temos a formação de um precipitado branco de oxalato de cálcio ($\text{Ca}(\text{C}_2\text{O}_4)_{(s)}$), conforme mostra a seguinte equação:</p> $\text{Ca}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{CaCO}_{3(s)}$

Bário	$\text{Ba}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{BaCO}_{3(s)}$	<p>A reação do bário (Ba^{2+}) com carbonato de amônia ($(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$) proporciona a formação de um precipitado branco de carbonato de bário, $\text{BaCO}_{3(s)}$. O precipitado é solúvel em ácidos minerais e orgânicos, como o ácido acético (CH_3COOH). Veja as equações que ilustram esse processo de dissolução:</p> $\text{BaCO}_{3(s)} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Ba}^{2+} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_{2(g)}$ $\text{BaCO}_{3(s)} + 2\text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow$ $\text{Ba}^{2+} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_{2(g)} + 2\text{CH}_3\text{COO}^-$ <p>Ao adicionarmos oxalato de amônio ($(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$) em contato com o íon estrôncio (Sr^{2+}) livre em solução, temos a formação de um precipitado branco de oxalato de bário ($\text{Ba}(\text{C}_2\text{O}_4)_{(s)}$), conforme mostra a seguinte equação:</p> $\text{Ba}^{2+} + \text{C}_2\text{O}_4^{2-} \rightarrow \text{Ba}(\text{C}_2\text{O}_4)_{(s)}$
Estrôncio	$\text{Sr}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{SrCO}_{3(s)}$	<p>A reação do estrôncio (Sr^{2+}) com carbonato de amônia ($(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$) proporciona a formação de um precipitado branco de carbonato de estrôncio, $\text{SrCO}_{3(s)}$. O precipitado é solúvel em ácidos minerais e orgânicos, como o ácido acético (CH_3COOH). Veja as equações que ilustram esse processo de dissolução:</p> $\text{SrCO}_{3(s)} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Sr}^{2+} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_{2(g)}$ $\text{SrCO}_{3(s)} + 2\text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow$ $\text{Sr}^{2+} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_{2(g)} + 2\text{CH}_3\text{COO}^-$ <p>Ao adicionarmos oxalato de amônio ($(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$) em contato com o íon estrôncio (Sr^{2+}) livre em solução, temos a formação de um precipitado branco de oxalato de estrôncio ($\text{Sr}(\text{C}_2\text{O}_4)_{(s)}$), conforme mostra a seguinte equação:</p> $\text{Sr}^{2+} + \text{C}_2\text{O}_4^{2-} \rightarrow \text{Sr}(\text{C}_2\text{O}_4)_{(s)}$

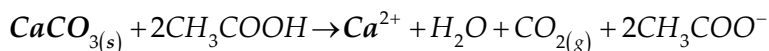
FONTE: Adaptado de Vogel (1981)

Uma vez precipitados os cátions do grupo e compreendido algumas particularidades relacionadas a reações químicas, daremos continuidade a marcha analítica do grupo IV e V para separar e identificar cada um dos cátions.

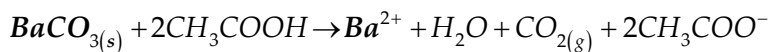
Continuação da marcha analítica para o grupo IV e V:

- 3 Após a centrifugação, o sobrenadante é separado, os cátions do grupo IV estarão contidos no precipitado (na forma de carbonatos insolúveis) e outros cátions, pertencentes ao grupo V, estarão no sobrenadante (solúveis). Reserve o sobrenadante para posterior análise. Seguimos agora com o precipitado dos cátions do grupo IV.
- 4 Lavar o precipitado com água destilada e centrifugar novamente. Descartar o sobrenadante e continuar trabalhando com o precipitado, que contém os cátions do grupo IV.
- 5 Dissolver totalmente o precipitado adicionando sobre o mesmo 5mL de ácido acético (CH_3COOH) sob aquecimento em banho maria. Os carbonatos formados são todos solúveis em ácidos orgânicos. Isso faz com que todos os cátions do grupo estejam na forma livre em solução, como é possível observar nas equações a seguir (VOGEL, 1981):

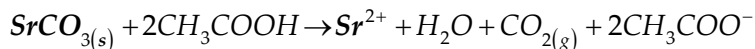
Solubilização do carbonato de cálcio:



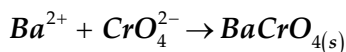
Solubilização do carbonato de bário:



Solubilização do carbonato de estrôncio:



- 6 Aquecer o tubo de ensaio (contendo os íons do grupo IV livres em solução) em banho-maria e adicionar gotas de cromato de potássio (K_2CrO_4) 5%. A presença de bário será confirmada pelo surgimento de um precipitado de coloração amarela de $\text{BaCrO}_{4(s)}$, como mostra a seguinte equação (VOGEL, 1981):

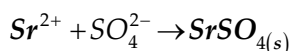


O que acontece com os outros cátions presentes no meio reacional ao entrarem em contato com cromato de potássio (K_2CrO_4)? Formam compostos insolúveis também? Para analisar, veja os valores da constante do produto de solubilidade dos compostos (VOGEL, 1981):

Valor do k_{ps} para a formação de $\text{CaCrO}_{4(s)}$: $1,6 \cdot 10^{-4}$
 Valor do k_{ps} para a formação de $\text{BaCrO}_{4(s)}$: $1,6 \cdot 10^{-10}$
 Valor do k_{ps} para a formação de $\text{SrCrO}_{4(s)}$: $4,0 \cdot 10^{-5}$

Observe que os valores de k_{ps} para os cromatos de cálcio e estrôncio possuem valores muito maiores ($1,6 \cdot 10^{-4}$ e $4,0 \cdot 10^{-5}$, respectivamente) quando comparamos ao valor de k_{ps} do cromato de bário ($1,6 \cdot 10^{-10}$). Isso quer dizer que o cromato de bário irá precipitar primeiro, utilizando uma menor quantidade de cromato de potássio, sendo separado dos demais cátions do grupo.

7 Seguimos trabalhando com o sobrenadante da etapa seis, que deverá conter os íons cálcio (Ca^{2+}) e estrôncio (Sr^{2+}). Adicionamos sobre ele 2mL de sulfato de amônio ($(NH_4)_2SO_4$) diluído 1mol.L^{-1} . A presença de estrôncio será indicada pela formação de um precipitado branco de sulfato de estrôncio ($SrSO_{4(s)}$), como mostra a equação a seguir (VOGEL, 1981):



O que acontece com o íon Ca^{2+} ? Forma sulfatos insolúveis também? Para analisar, veja os valores da constante do produto de solubilidade dos compostos (VOGEL, 1981):

Valor do k_{ps} para a formação de $CaSO_{4(s)}$: $2,3 \cdot 10^{-4}$

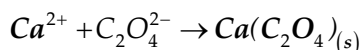
Valor do k_{ps} para a formação de $SrSO_{4(s)}$: $2,8 \cdot 10^{-7}$

Como é possível observar, o valor de k_{ps} do sulfato de estrôncio ($SrSO_{4(s)}$) é de $2,8 \cdot 10^{-7}$, um valor muito inferior quando comparamos ao valor de k_{ps} do sulfato de cálcio ($CaSO_{4(s)}$) que é de $2,3 \cdot 10^{-4}$. Isso quer dizer que o sulfato de estrôncio irá precipitar primeiro, sendo possível sua identificação.

8 Centrifugar. O precipitado será de sulfato de estrôncio ($SrSO_{4(s)}$) e o sobrenadante poderá conter íons Ca^{2+} . Seguimos trabalhando com o sobrenadante para a identificação de cálcio.

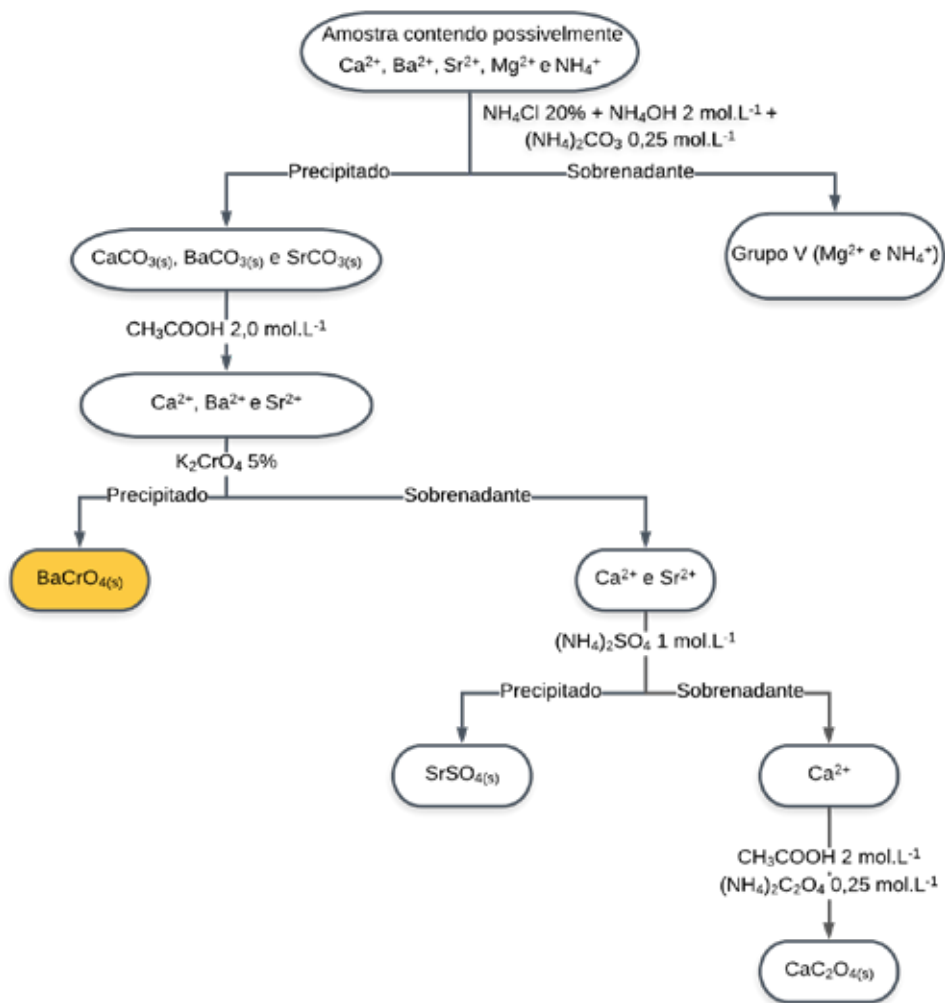
9 Adicionar sobre o sobrenadante da etapa 8, 0,5mL de oxaloacetato de amônio ($(NH_4)_2C_2O_4$) $0,25\text{mol.L}^{-1}$.

10 Adicionar quatro gotas de ácido acético (CH_3COOH) 2mol.L^{-1} e aquecer em banho maria por dois minutos. A presença de cálcio é confirmada pelo aparecimento de um precipitado branco de oxaloacetato de cálcio ($CaC_2O_{4(s)}$), conforme mostra a equação a seguir (VOGEL, 1981):



Veja na figura a seguir um esquema que mostra a marcha analítica para a separação do grupo IV dos cátions:

FIGURA 6 – MARCHA ANALÍTICA PARA A SEPARAÇÃO DO GRUPO IV DOS CÁTIONS



FONTE: A autora

Veremos agora o início da marcha analítica para o grupo V:

- Continuar trabalhando com o sobrenadante obtido no item 1 ou adicionar em um novo tubo de ensaio cerca de 0,5 mL de Mg^{2+} e NH_4^+ .

Antes de iniciarmos a marcha analítica, veja a tabela a seguir que mostra algumas reações e informações sobre os cátions do grupo V.

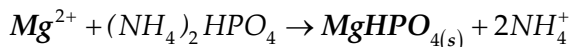
TABELA 11 – EQUAÇÕES DO GRUPO V DOS CÁTIONS E ALGUMAS INFORMAÇÕES REACIONAIS

Cátion	Equação com reagente precipitante	Informações reacionais
Magnésio	Não tem reagente precipitante	<p>A reação do magnésio (Mg^{2+}) com carbonato de amônia ($(NH_4)_2CO_3$) não proporciona a formação de um precipitado como nos cátions do grupo IV, permanecendo solúvel no sobrenadante. Posteriormente, sua identificação se dá com a precipitação do íon Mg^{2+} com hidrogenofosfato de amônio ($(NH_4)_2HPO_4$), levando à formação de precipitado branco cristalino de hidrogenofosfato de magnésio ($MgHPO_{4(s)}$), conforme mostra a equação:</p> $Mg^{2+} + (NH_4)_2HPO_4 \rightarrow MgHPO_{4(s)} + 2NH_4^+$
Amônio	Não tem reagente precipitante	<p>A reação do íon amônio (NH_4^+) com carbonato de amônia ($(NH_4)_2CO_3$) não proporciona a formação de um precipitado como nos cátions do grupo IV, permanecendo solúvel no sobrenadante. Posteriormente, sua identificação se dá com o aparecimento do odor característico ao sofrer aquecimento e papel indiciador de pH (confirmação da basicidade).</p>

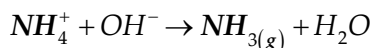
FONTE: Adaptado de Vogel (1981)

Continuação da marcha analítica para o grupo V:

- 12 Alcalinizar a solução (verificar com papel de tornassol) com a adição de algumas gotas de hidrogenofosfato de amônio ($(NH_4)_2HPO_4$) diluído $0,25\text{mol.L}^{-1}$, sob agitação. A presença de magnésio será confirmada pelo surgimento de um precipitado branco cristalino de hidrogenofosfato de magnésio ($MgHPO_4$), conforme mostra a equação (VOGEL, 1981):



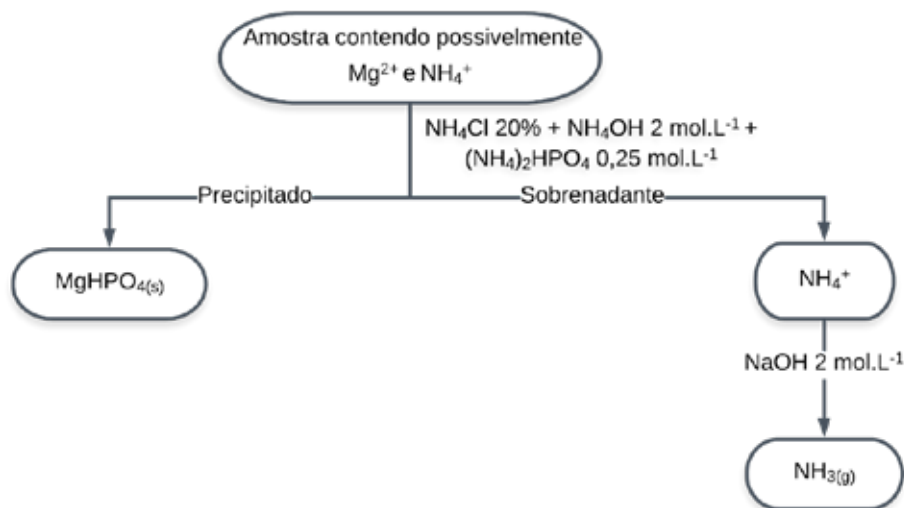
- 13 Centrifuga-se e separa-se o sobrenadante. A este iremos verificar a presença de íon amônio (NH_4^+). Para tal, adicionamos 3mL de hidróxido de sódio (NaOH) diluído 2mol.L^{-1} . O hidróxido na presença de íon amônio em solução permite a formação de amônia (NH_3), gasosa, que possui odor característico. A formação de amônia pode ser compreendida pela equação a seguir (VOGEL, 1981):



A confirmação da presença de amônia se dá pelo odor característico ou por papel indicador de pH colocado na boca do tubo. Ao liberar gás amônia, esse papel indicador mudará de coloração indicando pH básico e comprovando a liberação de amônia (NH_3).

Veja na figura a seguir um esquema que mostra a marcha analítica em forma de fluxograma para a separação do grupo V dos cátions.

FIGURA 7 – MARCHA ANALÍTICA PARA A SEPARAÇÃO DO GRUPO V DOS CÁTIONS



FONTE: A autora



Você sabia que uma liga metálica usada em odontologia pode ser analisada pelas marchas analíticas que utilizamos até aqui? Normalmente é possível encontrar nesse tipo de material os elementos: Ag, Hg, Sn, Cu e Zn. Como esses elementos são pertencentes ao grupo I, II e III, é possível o estudo sistemático desses grupos, suas identificações e análise de composição da liga (ABREU, 2006).

RESUMO DO TÓPICO 1

Neste primeiro tópico, você aprendeu:

- **Análise química clássica** é uma análise qualitativa com a presença de reações químicas, com a percepção visual do analista.
- **Análise química instrumental** é uma análise qualitativa e quantitativa que usa propriedades físicas do analito (como medida de luz, corrente elétrica, entre outros) para realizar a medida, através do uso de equipamentos modernos.
- Os cátions e ânions podem ser analisados através de separações e reações específicas. Isso quer dizer que, em primeiro momento, realizamos algum tipo de reação química que seja específica para o analito que o retire da mistura de outros íons. Posteriormente, realizamos uma reação química específica de identificação do analito, que com o surgimento de precipitado, coloração na solução ou desprendimento de gás, sua natureza é conhecida.
- Os cátions podem ser separados em cinco grupos. Os quatro primeiros possuem o que chamamos de reagente específico, ou seja, uma substância química que proporciona a precipitação (e, conseqüentemente, a separação dos demais íons) dos íons daquele grupo para posterior identificação:
 - o Grupo I: prata (Ag^+), Chumbo (Pb^{2+}) e Mercúrio I (Hg_2^{2+}). O reagente precipitante deste grupo é o ácido clorídrico (HCl).
 - o Grupo II: podem ser divididos em grupo IIA e IIB. Grupo IIA: Cobre (Cu^{2+}), Chumbo (Pb^{2+}), Cádmio (Cd^{2+}), Mercúrio (Hg_2^{2+}), Bismuto (Bi^{3+}). O reagente precipitante deste grupo é o sulfeto de hidrogênio ou ácido sulfídrico (H_2S). O ácido sulfídrico (H_2S) pode ser gerado por aquecimento da tioacetamida (CH_3CSNH_2) em meio ácido. Os cátions desse grupo formam sulfetos insolúveis. Grupo IIB: os cátions (Sn^{2+} , Sn^{4+} , Sb^{3+} , Sb^{5+} , As^{3+} e As^{5+}) formam sulfetos solúveis na presença de polissulfetos (tioacetamida) de amônio e KOH .
 - o Grupo III: podem ser divididos em grupo IIIA e IIIB. O grupo IIIA: os cátions (Al^{3+} , Cr^{3+} e Fe^{3+}) desse subgrupo formam hidróxidos insolúveis na presença de hidróxido de amônio e cloreto de amônio. Já o grupo IIIB: os cátions (Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} e Zn^{2+}) formam sulfetos solúveis na presença de Na_2S em meio de hidróxido de amônio e cloreto de amônio. Os cátions pertencentes ao grupo V não formam cloretos, sulfetos ou carbonatos insolúveis, permanecendo no sobrenadante de qualquer um dos grupos analisados até o momento, sendo eles Mg^{2+} e NH_4^+ .

- o Grupo IV: formam carbonatos insolúveis em solução, sendo eles: Cálcio (Ca^{2+}), Bário (Ba^{2+}), Estrôncio (Sr^{2+}). O reagente precipitante deste grupo é o carbonato de amônio ($(\text{NH}_4)\text{CO}_3$).
- o Os cátions pertencentes ao grupo V não formam cloretos, sulfetos ou carbonatos insolúveis, permanecendo no sobrenadante de qualquer um dos grupos analisados até o momento, sendo eles Mg^{2+} e NH_4^+ .



1 A partir dos seus conhecimentos sobre análise química, avalie as sentenças a seguir:

- I- Análise química clássica envolve o uso de propriedades físicas dos analitos e equipamentos sofisticados.
- II- Análise química qualitativa busca conhecer somente a presença ou ausência de um determinado analito, sem se preocupar com a quantidade presente.
- III- Análise química instrumental envolve o uso de reações químicas, onde através de resultados visuais, o analista consegue prever a quantidade de analito na amostra.
- IV- A análise de cátions envolve a separação do cátion através do uso de precipitação, com posterior análise para a identificação do cátion.

Agora, assinale a alternativa CORRETA:

- a) () Somente I
- b) () I e IV
- c) () I, II e III
- d) () II e III
- e) () II e IV

2 Qual dos cátions a seguir forma carbonatos insolúveis em solução na presença de carbonato de amônio $((\text{NH}_4)_2\text{CO}_3)$?

- a) () Prata
- b) () Cálcio
- c) () Mercúrio
- d) () Selênio
- e) () Amônio

3 Qual dos cátions a seguir forma cloretos insolúveis em solução na presença de ácido clorídrico (HCl):

- a) () Alumínio
- b) () Magnésio
- c) () Estanho
- d) () Prata
- e) () Cádmio



IDENTIFICAÇÃO E SEPARAÇÃO DE ÂNIONS

1 INTRODUÇÃO

Neste tópico abordaremos mais profundamente a separação e identificação dos ânions. Você lembra o que é um ânion? Ânion é um átomo que RECEBEU um ou mais elétrons devido a sua elevada eletronegatividade (tendência em receber elétrons). A maioria destes elementos recebem elétrons para adquirir a mesma configuração eletrônica do gás nobre (ATKINS, 2012; BROWN, 2005).

Para a correta representação dos ânions, colocamos o sinal negativo (indicativo do GANHO de elétrons) e o número correspondente ao número de elétrons que foi ganho. Por exemplo, o ânion cloreto (Cl^-) possui carga negativa (ganho de elétrons) e como não aparece nenhum número, subentende-se que seja o ganho de um elétron. Já o ânion sulfeto (S^{2-}) possui carga negativa (ganho de elétrons) e o número dois representa o ganho de dois elétrons (MAHAN; MYERS, 1995). Toda vez que, em uma equação química, aparecer esse tipo de simbologia, subentende-se que estes íons estão **solúveis** em solução, ou seja, os íons estão na forma livre no meio reacional. Quando este íon reagir com alguma outra substância e formar um sólido, aparecerá a letra s entre parênteses, escrita de forma subscrita, como na formação do $\text{AgCl}_{(s)}$.

Assim como os cátions, os ânions são classificados em grupos, buscando-se também algumas propriedades comuns a todos os íons de um determinado grupo. Esta separação permite a menor interferência dos demais íons da solução, bem como a possibilidade de aplicação de reação específica para um determinado ânion que se queira analisar (SKOOG, 2006).

Neste tópico abordaremos a classificação analítica dos ânions, bem como a realização experimental de sua separação e identificação. A primeira etapa (separação do ânion ou do grupo de ânions) é realizada com base no coeficiente de solubilidade dos compostos formados com estes ânions, uma vez que a precipitação ocorre e o sólido pode ser separado do sobrenadante.

Uma vez separado, adicionamos reagentes específicos para o ânion que se deseja analisar e verificamos macroscopicamente, ou seja, visualmente, a ocorrência da reação (HARRIS, 2012).

Vamos iniciar nossos estudos sobre este tema tão interessante?

2 SEPARAÇÃO POR GRUPOS E SUAS REAÇÕES

Não existe um esquema para separação e identificação de ânions satisfatório como o realizado para cátions, porém podemos separar os ânions em grupos principais dependendo da solubilidade dos sais formados ao adicionarmos prata, cálcio, bário ou zinco. As reações aqui envolvidas sofrem muitas interferências, dificultando sua aplicação em amostras complexas (VOGEL, 1981).

Podemos classificar os ânions em **dois grupos**. Essa separação está baseada na formação de substâncias voláteis quando adicionamos ácidos minerais ou na capacidade de formar reações específicas de identificação, como reações de precipitação ou de oxirredução (DIAS, 2016; VOGEL, 1981).

Grupo I: são ânions que formam substâncias gasosas quando em contato com ácidos minerais. Pode ser subdividido em Sub-grupo A e Sub-grupo B, de acordo com o tipo de ácido utilizado para a formação do gás.

- **Sub-grupo A:** são os carbonatos (CO_3^{2-}), bicarbonatos (HCO_3^-), sulfitos (SO_3^{2-}), tiosulfato ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$), sulfeto (S^{2-}), nitrito (NO_2^-), hipoclorito (OCl^-), cianeto (CN^-) e cianato (OCN^-). **Esses ânions reagem com ácido clorídrico (HCl) ou sulfúrico (H_2SO_4) diluídos.**
- **Sub-grupo B:** são os carbonatos (CO_3^{2-}), bicarbonatos (HCO_3^-), sulfitos (SO_3^{2-}), tiosulfato ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$), sulfeto (S^{2-}), nitrito (NO_2^-), hipoclorito (OCl^-), cianeto (CN^-) e cianato (OCN^-), fluoreto (F^-), hexafluorsilicato ($[\text{SiF}_6]^{2-}$), cloreto (Cl^-), brometo (Br^-), iodeto (I^-), nitrato (NO_3^-), clorato (ClO_3^-), perclorato (ClO_4^-), permanganato (MnO_4^-), bromato (BrO_3^{3-}), borato (BO_3^{3-}), hexacianoferrato II e III ($[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$), ($[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$), tiocianato (SCN^-), formiato (HCOO^-), acetato (CH_3COO^-), oxalato ($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$), tartarato ($\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6^{2-}$) e citrato ($\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-}$). **Reagem com ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4).**

Observem que os ânions do sub-grupo A estão novamente citados no sub-grupo B. Isso quer dizer que os ânions do sub-grupo A reagem tanto frente ao ácido clorídrico quanto com ácido sulfúrico concentrado.

Grupo II: são ânions que formam algum tipo de composto em solução, sendo sua identificação possível de ser realizada através de precipitação ou reações de oxirredução. Também pode ser dividido em sub-grupo A e B, dependendo do tipo de reação envolvida.

- **Sub-grupo A:** sulfato (SO_4^{2-}), persulfato ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$), fosfato (PO_4^{3-}), fosfito (HPO_3^{2-}), hipofosfito (H_2PO_2^-), arseniato (AsO_4^{3-}), arsenito (AsO_3^{3-}), cromato (CrO_4^{2-}), dicromato ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$), silicato (SiO_3^{2-}), hexafluorsilicato ($[\text{SiF}_6]^{2-}$), salicilato ($\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{COO}^-$), benzoato ($\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$) e succinato ($\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4^-$). **Envolve reações de precipitação.**
- **Sub-grupo B:** manganato (MnO_4^{2-}), permanganato (MnO_4^-), cromato (CrO_4^{2-}) e dicromato ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$). **Envolve reações de oxidação e redução em solução.**

Como as reações químicas envolvidas causam mudança no sistema reacional para muitos ânions ao mesmo tempo, é necessário realizar o que chamamos de **testes prévios**. Estes testes nos ajudam a eliminar algumas possibilidades de conclusão e nos direcionam ao resultado (VOGEL, 1981).

Realizaremos três tipos de testes prévios:

Teste prévio 1: na presença de ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4).

Teste prévio 2: na presença de substâncias redutoras.

Teste prévio 3: na presença de substâncias oxidantes.

2.1 TESTE PRÉVIO 1: ÁCIDO SULFÚRICO (H_2SO_4) CONCENTRADO

A adição de ácido sulfúrico (H_2SO_4) concentrado nos ajudará a identificar a presença de ânions do Grupo I (sub-grupo B) a partir do desprendimento de gás da mistura sob aquecimento (VOGEL, 1981).

Veremos na tabela a seguir as reações de alguns ânions frente à adição de ácido sulfúrico (H_2SO_4) concentrado seguido de aquecimento, bem como as características das reações para cada ânion.

TABELA 12 – INFORMAÇÕES E CARACTERÍSTICAS DOS ÂNIONS FRENTE À ADIÇÃO DE ÁCIDO SULFÚRICO (H_2SO_4) CONCENTRADO

Reagente de identificação	Ânion	Equação química	Características e outras informações
H_2SO_4 concentrado	Carbonato (CO_3^{2-}) e bicarbonato (HCO_3^-)	<p>Carbonato:</p> $CO_3^{2-} + H_2SO_4 \rightarrow CO_{2(g)} + SO_4^{2-} + H_2O$ <p>Bicarbonato:</p> $2HCO_3^- + H_2SO_4 \rightarrow 2CO_{2(g)} + SO_4^{2-} + 2H_2O$	Adicionando ácido sulfúrico (H_2SO_4) sobre a amostra a quente ocorre o desprendimento de gás incolor de dióxido de carbono ($CO_{2(g)}$). O gás pode ser identificado pela capacidade de turvar a água de cal ($Ca(OH)_2$) para a produção de carbonato de cálcio, $CaCO_{3(s)}$.

Sulfito (SO_3^{2-})	$\text{SO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$ $\text{SO}_{2(g)} + \text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$	<p>Adicionando ácido sulfúrico (H_2SO_4) sobre a amostra a quente, ocorre o desprendimento de gás incolor de dióxido de enxofre ($\text{SO}_{2(g)}$). O gás pode ser identificado pelo seu odor sufocante. Outra maneira de identificar o gás é umedecer um papel filtro com dicromato de potássio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) e colocar sobre a boca do tubo de ensaio. Caso haja a presença de sulfito (SO_3^{2-}), ocorre o surgimento da coloração verde pela formação de sulfato de cromo ($\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$), como mostra a equação a seguir:</p> $3\text{SO}_3^{2-} + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} \rightarrow \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{H}_2\text{O}$
Tiosulfato ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$)	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$ $\text{S}_{(s)} + \text{SO}_{2(g)} + \text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$	<p>Adicionando ácido sulfúrico (H_2SO_4) sobre a amostra a quente, ocorre o desprendimento de gás incolor de dióxido de enxofre ($\text{SO}_{2(g)}$) e a formação de enxofre sólido ($\text{S}_{(s)}$), turvando a solução e emitindo odor característico de enxofre.</p>
Sulfeto (S^{2-})	$\text{S}^{2-} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$ $\text{H}_2\text{S}_{(g)} + \text{SO}_4^{2-}$	<p>Adicionando ácido sulfúrico (H_2SO_4) sobre a amostra a quente ocorre o desprendimento de gás incolor de ácido sulfídrico ($\text{H}_2\text{S}_{(g)}$). Outra maneira de identificar o gás de ácido sulfídrico é umedecer um papel filtro com acetato de chumbo ($\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$) e colocar sobre a boca do tubo de ensaio. Caso haja a presença de sulfeto, ocorre o surgimento da coloração preta pela formação de sulfeto de chumbo ($\text{PbS}_{(s)}$), como mostra a equação a seguir:</p> $\text{H}_2\text{S}_{(g)} + \text{Pb}^{2+} \rightarrow \text{PbS}_{(s)}$

Nitrito (NO_2^-)	$\text{NO}_2^- + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{NO}_{(g)} + \text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$	Adicionando ácido sulfúrico (H_2SO_4) sobre a amostra a quente, ocorre a efervescência e a liberação de um gás marrom amarelado de óxido nitroso ($\text{NO}_{(g)}$).
Hipoclorito (OCl^-)	$2\text{OCl}^- + 2\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Cl}_{2(g)} + 2\text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$	Adicionando ácido sulfúrico (H_2SO_4) sobre a amostra a quente, ocorre a efervescência e a liberação de um gás verde amarelado de gás cloro ($\text{Cl}_{2(g)}$). Outra maneira de identificar o gás cloro ($\text{Cl}_{2(g)}$) é o branqueamento do papel de tornassol na boca do tubo de ensaio.
Cianeto (CN^-)	$2\text{CN}^- + 2\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_{(g)} + \text{SO}_4^{2-} + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	Adicionando ácido sulfúrico (H_2SO_4) sobre a amostra a quente, ocorre a liberação de monóxido de carbono ($\text{CO}_{(g)}$) incolor. Outra maneira de identificar o gás cloro é através da inflamabilidade dele, quando a chama possui coloração azul.
Cianato (OCN^-)	$2\text{OCN}^- + 2\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_{2(g)} + \text{SO}_4^{2-} + \text{NH}_4^+$	Adicionando ácido sulfúrico (H_2SO_4) sobre a amostra a quente, ocorre efervescência devido à liberação de dióxido de carbono ($\text{CO}_{(g)}$) incolor. Outra maneira de identificar o gás ($\text{CO}_{2(g)}$) é umedecer um papel filtro com nitrato de mercúrio (I) ($\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$) sobre a boca do tubo de ensaio e colocar na solução hidróxido de sódio (NaOH). Caso haja a presença do ânion cianato (OCN^-), ocorre a liberação de gás amônia (NH_3) com formação de composto de mercúrio de coloração branca, como mostra a equação a seguir: $2\text{Hg}^{2+} + \text{NO}_3^{2-} + 4\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HgO} \cdot \text{Hg}(\text{NH}_2)\text{NO}_{3(s)} + 3\text{NH}_4^+$

Fluoreto (F ⁻)	$F^{-} + H_2SO_4 \rightarrow H_2F_{2(g)} + SO_4^{2-}$	Adicionando ácido sulfúrico (H ₂ SO ₄) sobre a amostra a quente, ocorre o desprendimento de gás incolor e corrosivo. Pode-se confirmar a presença do íon umedecendo o tubo de ensaio, quando o gás adquire a aparência oleosa devido ao desgaste do vidro do tubo de ensaio.
Cloreto (Cl ⁻)	$Cl^{-} + H_2SO_4 \rightarrow HCl_{(g)} + HSO_4^{-}$	Adicionando ácido sulfúrico (H ₂ SO ₄) sobre a amostra a quente, ocorre o desprendimento de gás incolor, de odor picante. Pode-se confirmar colocando papel de tornassol na boca do tubo.
Brometo (Br ⁻)	$Br^{-} + H_2SO_4 \rightarrow HBr_{(g)} + HSO_4^{-}$	Adicionando ácido sulfúrico (H ₂ SO ₄) sobre a amostra a quente, ocorre o desprendimento de gás marrom avermelhado de HBr _(g) .
Iodeto (I ⁻)	$2I^{-} + 2H_2SO_4 \rightarrow I_{2(s)} + SO_4^{2-} + 2H_2O$	Adicionando ácido sulfúrico (H ₂ SO ₄) sobre a amostra a quente, ocorre o desprendimento de gás violeta. Para confirmação da identidade, coloca-se sobre a boca do tubo de ensaio um papel filtro umedecido com amido. Caso ocorra a liberação de gás I _{2(g)} , ocorrerá a formação de um complexo de coloração azul escura sobre o papel filtro.
Nitrato (NO ₃ ⁻)	$4NO_3^{-} + 2H_2SO_4 \rightarrow 4NO_{2(g)} + O_2 + 2SO_4^{2-} + 2H_2O$	Adicionando ácido sulfúrico (H ₂ SO ₄) sobre a amostra a quente, ocorre o desprendimento de gás de coloração marrom de dióxido de nitrogênio (NO _{2(g)}).
Clorato (ClO ₃ ⁻)	$3ClO_3^{-} + 3H_2SO_4 \rightarrow 2ClO_{2(g)} + ClO_4^{2-} + 3SO_4^{2-} + 4H^{+} + H_2O$	Adicionando ácido sulfúrico (H ₂ SO ₄) sobre a amostra a quente, ocorre o desprendimento de gás de coloração amarelo esverdeado de dióxido de cloro (ClO _{2(g)}).

Perclorato (ClO_4^-)	$3\text{ClO}_4^- + 3\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$ $\text{HClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}_{(g)} + 3\text{HSO}_4^-$	Adicionando ácido sulfúrico (H_2SO_4) sobre a amostra a quente, ocorre o desprendimento de gás de coloração branca de dióxido de ácido perclórico monohidratado ($\text{HClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}_{(g)}$).
Permanganato (MnO_4^-)	$2\text{MnO}_4^- + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$ $\text{Mn}_2\text{O}_7 + \text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$	Adicionando ácido sulfúrico (H_2SO_4) sobre a amostra a quente, ocorre a formação de heptóxido de manganês (VII) Mn_2O_7 que torna a solução verde, com elevado risco de explosão.
Bromato (BrO_3^{3-})	$4\text{BrO}_3^{3-} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$ $2\text{Br}_{2(g)} + 5\text{O}_2 + \text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$	Adicionando ácido sulfúrico (H_2SO_4) sobre a amostra a quente, ocorre a formação de gás bromo (Br_2) de coloração castanha e gás oxigênio (O_2).
Borato (BO_3^{3-})	$2\text{BO}_3^{3-} + 6\text{CH}_3\text{OH} + 3\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$ $2\text{B}(\text{OCH}_3)_3_{(g)} + 3\text{SO}_4^{2-} + 6\text{H}_2\text{O}$	Adicionando ácido sulfúrico (H_2SO_4) e metanol sobre a amostra a quente e inflamar a mistura, a chama ganha coloração verde devido à formação de borato de metila ($\text{B}(\text{OCH}_3)_3$).
Hexacianoferrato II e III ($[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$) ($[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$)	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} + 6\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$ $\text{Fe}^{2+} + 6\text{NH}_4^+ + 6\text{CO}_{(g)} + 6\text{SO}_4^{2-}$	Adicionando ácido sulfúrico (H_2SO_4) sobre a amostra a quente ocorre o desprendimento de gás incolor monóxido de carbono ($\text{CO}_{(g)}$) que, se levado à chama, produz uma chama de coloração azul.
Tiocianato (SCN^-)	$\text{SCN}^- + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$ $\text{COS}_{(g)} + \text{NH}_4^+ + \text{SO}_4^{2-}$	Adicionando ácido sulfúrico (H_2SO_4) sobre a amostra a quente, ocorre uma reação violenta, com o desprendimento de gás incolor de sulfeto de carbonila ($\text{COS}_{(g)}$) que, se levado à chama, produz uma chama de coloração azul.

Acetato (CH_3COO^-)	$\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH} + \text{HSO}_4^-$	Adicionando ácido sulfúrico (H_2SO_4) sobre a amostra a quente, ocorre o desprendimento de gás incolor de ácido acético (CH_3COOH) com odor característico de vinagre.
Oxalato ($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$)	Oxalato: $\text{C}_2\text{O}_4^{2-} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{CO}_{(g)} + \text{CO}_{2(g)} + \text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$	Adicionando ácido sulfúrico (H_2SO_4) sobre a amostra a quente, ocorre o desprendimento de gás incolor de dióxido de carbono ($\text{CO}_{2(g)}$) e monóxido de carbono ($\text{CO}_{(g)}$) que, se levado a chama, produz uma chama de coloração azul.
Tartarato ($\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6^{2-}$) e	Tartarato: $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_6^{2-} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{CO}_{(g)} + \text{CO}_{2(g)} + \text{SO}_4^{2-} + 3\text{H}_2\text{O}$	
Citrato ($\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-}$)	Citrato: $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{CO}_{(g)} + \text{HSO}_4^{2-} + \text{C}_5\text{H}_6\text{O}_6$	

FONTE: Adaptado de Vogel (1981)

Agora que conhecemos algumas características dos ânions frente ao ácido sulfúrico, iremos analisar o caráter redutor ou oxidante destes ânions.

2.2 TESTE PRÉVIO 2: PRESENÇA DE REDUTORES

Neste teste prévio, a identificação acontece a partir de reações de oxirredução. Este tipo de reação acontece com troca de elétrons entre seus reagentes. As substâncias presentes na amostra serão capazes de reduzir o íon permanganato (MnO_4^-) presente na solução. Ou seja, os íons da amostra (como por exemplo, o íon iodeto) se oxidam (doam elétrons) para que o íon permanganato (MnO_4^-) possa receber estes elétrons e se reduzir (ATKINS, 2012).

- **Analito:** espécie de interesse se oxida (doa elétrons, NOX aumenta), ou seja, a espécie de interesse é capaz de reduzir o reagente adicionado (íon permanganato).
- **Reagente adicionado (íon permanganato):** ele se reduz (recebe elétrons, NOX diminui). É reduzido pela presença de um analito que se oxida (doa elétrons).



Redução: ganho de elétrons. Espécie que ganha elétrons faz com que outra espécie se oxide, sendo chamado de agente oxidante.

Oxidação: perda de elétrons. Espécie que perde elétrons faz com que outra espécie se reduza, sendo chamado de agente redutor.

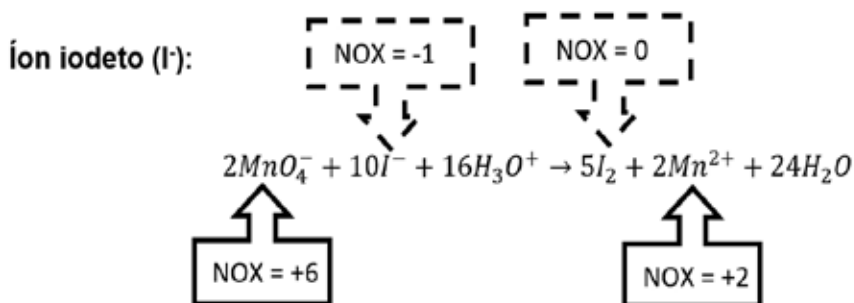
Você deve também lembrar de como encontramos o número de oxidação (NOX) das espécies. Lembre-se de que o NOX de íons é igual à carga, por exemplo, o NOX do Ca^{2+} é igual a +2. Para substâncias moleculares, devemos encontrar o NOX pela família da tabela periódica que cada elemento se encontra e aplicarmos a regra do "chiqueirinho". Vejamos o exemplo do NaCl: o cloro está na família 17 e, portanto, possui 7 elétrons na camada de valência faltando apenas 1 elétron para completar o octeto. Dessa forma seu NOX é igual a -1 (sinal negativo é igual a recebimento de elétrons). Já o sódio, pertence à família 1 da tabela periódica, e como bom representante dos metais alcalinos, tem tendência em doar esse elétron da camada de valência. Isso faz com que o NOX do sódio seja +1. A soma dos NOX dos átomos que compõe a molécula deve ser zero, já que se trata de uma molécula neutra. Para moléculas com carga, como o SO_4^{2-} , a soma dos NOX do oxigênio e enxofre deve ser igual a carga da molécula, que é -2.

O teste basicamente consiste em permanganato de potássio (KMnO_4) na solução em meio ácido. Caso haja a presença de substâncias redutoras (que doam elétrons para o permanganato se reduzir), elas irão reduzir o permanganato (MnO_4^-) (NOX do Mn = +7) até a formação de Mn^{2+} (NOX = +2). Essa redução do íon permanganato faz com que a solução perca a coloração violeta do permanganato de potássio, fazendo com que o analista perceba a presença do redutor.

A seguir veja a marcha analítica realizada para este teste prévio da presença de redutores:

- 1 Adicionar em três tubos de ensaios a seguinte mistura: uma gota de ácido sulfúrico (H_2SO_4) concentrado (6mol.L^{-1}) + três gotas de permanganato de potássio (KMnO_4) $0,01\text{mol.L}^{-1}$. Dessa forma, temos no tubo de ensaio os íons permanganato (MnO_4^-) na forma livre em solução.
- 2 Adicionar em cada tubo 1mL da amostra (contendo os possíveis redutores). Assim, caso haja a presença de ânion de caráter redutor na amostra, a solução de permanganato de potássio perde a coloração violeta característica.

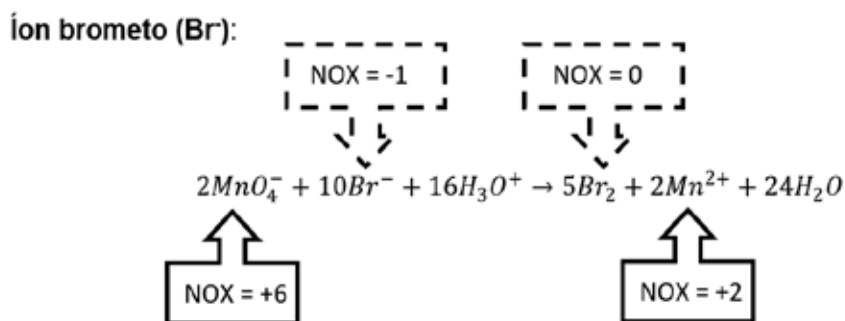
Veja a seguir as equações que mostram esse comportamento e de todos os outros íons presentes na reação (VOGEL, 1981):



Observe na equação:

O NOX do manganês é de +7 no íon permanganato (MnO_4^-) e nos produtos ele é de +2. A diminuição do valor do NOX indica a redução do íon manganês. Isso quer dizer que a espécie que estava na amostra (iodeto) atuou como redutor do manganês.

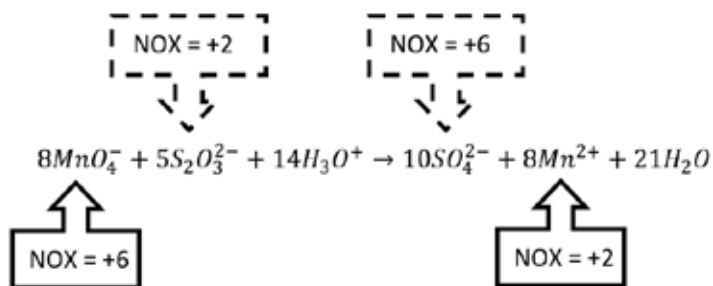
Já o NOX do iodeto (I⁻) nos reagentes é igual a -1 (igual a sua carga) e nos produtos é igual a zero. O aumento do valor do NOX indica a oxidação, ou seja, a doação de elétrons para o íon permanganato.



Observe na equação:

O NOX do manganês é de +7 no íon permanganato de MnO_4^- e nos produtos ele é de +2. A diminuição do valor do NOX indica a redução do íon manganês. Isso quer dizer que a espécie que estava na amostra (brometo) atuou como redutor do manganês.

Já o NOX do brometo (Br⁻) nos reagentes é igual a -1 (igual a sua carga) e nos produtos é igual a zero. O aumento do valor do NOX indica a oxidação, ou seja, a doação de elétrons para o íon permanganato.

Íon tiosulfato ($S_2O_3^{2-}$):

Observe na equação:

O NOX do manganês é de +7 no íon permanganato MnO_4^- e nos produtos ele é de +2. A diminuição do valor do NOX indica a redução do íon manganês. Isso quer dizer que a espécie que estava na amostra (tiosulfato) atuou como redutor do manganês.

Já o NOX do enxofre no íon tiosulfato nos reagentes é igual a +2 e nos produtos é igual a +6. O aumento do valor do NOX indica a oxidação.

Outras espécies também são classificadas como redutoras, como: íon tiocianato (SCN^-), íon sulfeto (S^{2-}) e íon sulfito (SO_3^{2-}).

2.3 TESTE PRÉVIO 3: PRESENÇA DE OXIDANTES

Neste teste prévio, assim como no teste prévio 2, a identificação acontece a partir de reações de oxirredução. Esse tipo de reação acontece com troca de elétrons entre seus reagentes. As substâncias presentes na amostra serão capazes de oxidar o íon iodeto (I^-) presente na solução. Ou seja, os íons da amostra (como por exemplo, o íon cromato) se reduzem (recebem elétrons) para que o íon iodeto (I^-) possa doar estes elétrons e se oxidar (ATKINS, 2012).

Não se confunda! No teste anterior, o íon iodeto (I^-) fazia parte da amostra, ou seja, ele era um dos analitos. Agora, neste teste sobre a presença de oxidantes, o íon iodeto não é mais analito e sim reagente adicionado. Isso quer dizer que adicionamos a amostra (contendo os analitos) sobre a solução de iodeto (I^-) para observar a mudança de coloração.

- **Analito:** espécie de interesse se reduz (recebe elétrons, NOX diminui), ou seja, a espécie de interesse é capaz de oxidar o reagente adicionado (íon iodeto).
- **Reagente adicionado (íon iodeto):** oxida-se (doa elétrons, NOX aumenta). É oxidado pela presença de um analito que se reduz (recebe elétrons).

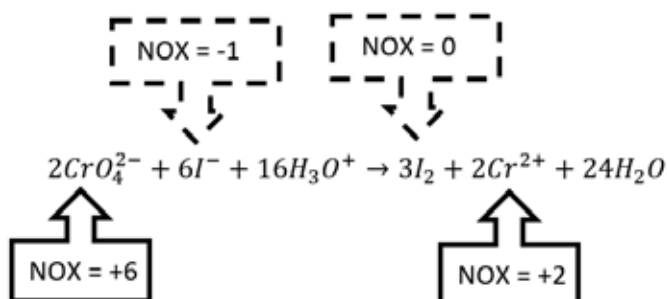
O teste basicamente consiste em iodeto de potássio (KI) em solução, em meio ácido. Caso haja a presença de substâncias redutoras (que recebem elétrons), elas irão oxidar (receber elétrons) o íon iodeto (I) (NOX do I = -1) até a formação de I_2 (NOX = 0). Essa oxidação do íon iodeto faz com que a solução perca a coloração castanha característica do iodeto de potássio (KI), fazendo com que o analista perceba a presença do analito oxidante.

A seguir veja a marcha analítica realizada para este teste prévio da presença de oxidantes (VOGEL, 1981):

- 1 Adicionar em três tubos de ensaios a seguinte mistura: uma gota de ácido clorídrico (HCl) concentrado (6mol.L^{-1}) + 3 gotas de iodeto de potássio (KI) 2%. Dessa forma, temos no tubo de ensaio os íons iodeto (I) na forma livre em solução.
- 2 Adicionar em cada tubo 1mL da amostra (contendo os possíveis oxidantes). Assim, caso haja a presença de ânion de caráter oxidante na amostra, a solução de iodeto de potássio perde a coloração castanho característica.

Veja a seguir as equações que mostram esse comportamento e de todos os outros íons presentes na reação.

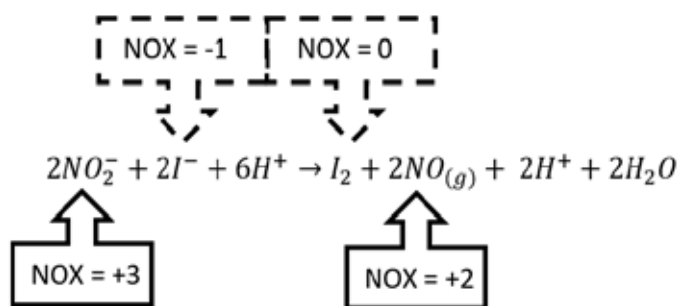
Íon cromato (CrO_4^{2-}):



Observe na equação:

O NOX do iodeto (I) nos reagentes é igual a -1 (igual a sua carga) e nos produtos é igual a zero. O aumento do valor do NOX indica a oxidação. Isso quer dizer que a espécie adicionada (cromato) foi capaz de oxidar o iodeto, sendo caracterizada como oxidante.

O NOX do cromo é de +6 no íon cromato CrO_4^{2-} e nos produtos ele é de +2. A diminuição do valor do NOX indica a redução do íon cromo. Isso quer dizer que essa espécie que estava na amostra (cromato) recebeu elétrons do iodeto, atuando como oxidante.

Íon nitrito (NO_2^-):

Observe na equação:

O NOX do iodeto nos reagentes é igual a -1 (igual a sua carga) e nos produtos é igual a zero. O aumento do valor do NOX indica a oxidação. Isso quer dizer que a espécie adicionada (nitrito) foi capaz de oxidar o iodeto, sendo caracterizada como oxidante.

O NOX do nitrogênio é de +3 na molécula de NO_2^- e nos produtos ele é de +2. A diminuição do valor do NOX indica a redução do íon nitrito. Isso quer dizer que essa espécie que estava na amostra (nitrito) recebeu elétrons do iodeto, atuando como oxidante.

Outras espécies também são classificadas como oxidantes, como: íon arseniato (AsO_4^{3-}), íon clorato (ClO_3^-) e íon iodato (IO_3^-).

Uma vez que aprendemos a realizar testes prévios, através da reação dos ânions com ácido sulfúrico concentrado e pelo teste de caráter redutor ou oxidante de alguns ânions, iremos conhecer algumas reações de identificação de alguns deles (VOGEL, 1981).

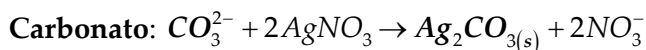
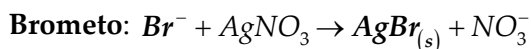
2.4 REAÇÕES DE IDENTIFICAÇÃO

Podemos realizar algumas separações e identificações dos ânions utilizando a precipitação seletiva com nitrato de prata (AgCl) ou cloreto de bário (BaCl_2), ou seja, utilizaremos a capacidade dos ânions em formar compostos insolúveis com estas duas substâncias (VOGEL, 1981).

Veremos agora o início da marcha analítica utilizando AgCl :

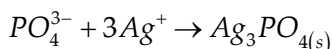
- 1 Colocar cerca de 0,5mL da amostra que contenha possivelmente os seguintes ânions: cloreto (Cl⁻), brometo (Br⁻), iodeto (I⁻), fosfato (PO₄²⁻), nitrito (NO₂⁻), sulfato (SO₄²⁻), acetato (CH₃COO⁻) e carbonato (CO₃²⁻).
- 2 Adicionar sobre a amostra cerca de 10 gotas de nitrato de prata (AgNO₃) 0,2mol.L⁻¹. Os ânions que formam compostos de prata insolúveis, nesta etapa farão parte do precipitado. O restante permanece no sobrenadante. Os ânions que precipitam na presença de prata são listados a seguir, juntamente com as equações químicas que mostram a formação do precipitado (VOGEL, 1981):

Precipitado:

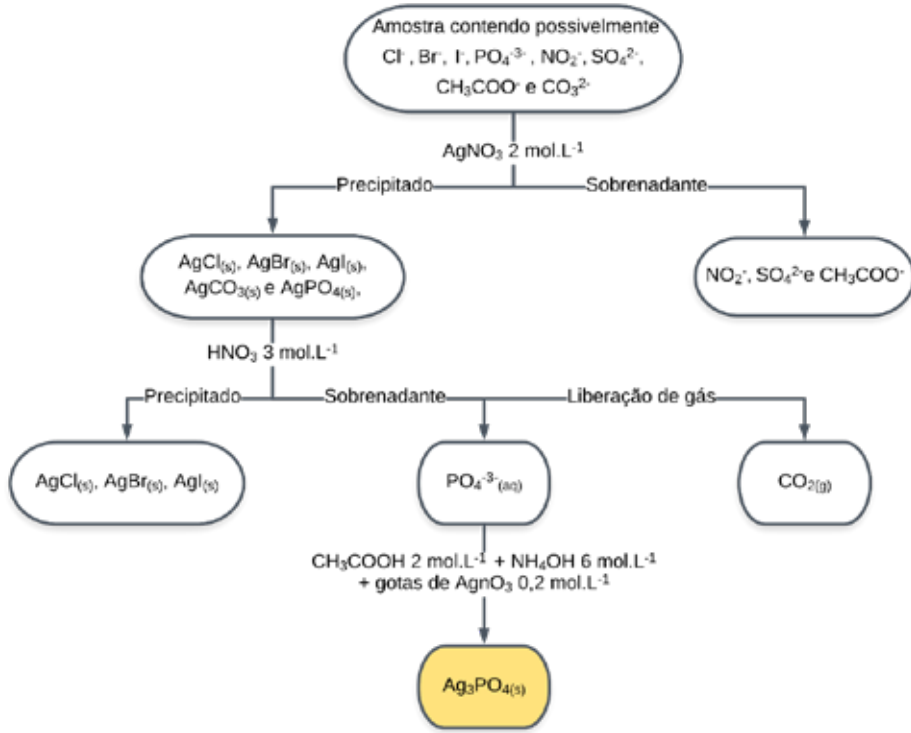


Sobrenadante: Nitrito (NO₂⁻), sulfato (SO₄²⁻), acetato (CH₃COO⁻)

- 3 Centrifugar e separar o sobrenadante do precipitado. O sobrenadante irá conter os demais íons, como o nitrito (NO₂⁻), sulfato (SO₄²⁻), acetato (CH₃COO⁻). Estes não podem ser separados adequadamente.
- 4 Ao precipitado adicionar 1mL de ácido nítrico (HNO₃) diluído (3mol.L⁻¹). Essa adição irá solubilizar o íon fosfato, o carbonato será liberado na formação de dióxido de carbono (CO₂), confirmado pela liberação de bolhas pela solução. Os íons brometo (Br⁻), cloreto (Cl⁻) e iodeto (I⁻) permanecerão como precipitados. Estes precipitados não podem ser separados e identificados individualmente.
- 5 O sobrenadante do item quatro irá conter íon fosfato solúvel (PO₄²⁻). Neutralizamos esse sobrenadante adicionado com cuidado hidróxido de amônio (NH₄OH) concentrado sob agitação. Após, adicionamos ácido acético (CH₃COOH) 6mol.L⁻¹ até a solução tornar-se levemente ácida (confirmar com papel de tornassol). Adicionar novamente algumas gotas de nitrato de prata (AgNO₃) 0,2mol.L⁻¹. A confirmação da presença de fosfato se dá pelo surgimento do precipitado de coloração amarelada de fosfato de prata (Ag₃PO_{4(s)}). A equação a seguir mostra o mecanismo de formação do precipitado (VOGEL, 1981):



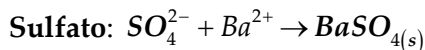
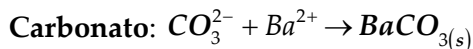
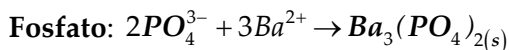
Veja a figura a seguir que apresenta a marcha analítica da separação e identificação dos íons pela adição de nitrato de prata (AgNO₃).

FIGURA 8 – MARCHA ANALÍTICA PARA A SEPARAÇÃO DOS ÂNIONS UTILIZANDO AgNO_3 

FONTE: A autora

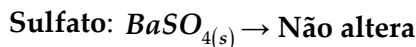
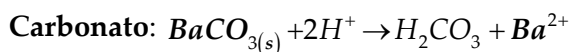
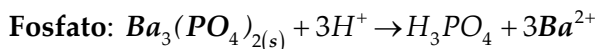
Veremos agora o início da marcha analítica utilizando BaCl_2 :

- 1 Colocar cerca de 0,5mL da amostra que contenha possivelmente os seguintes ânions: cloreto (Cl^-), brometo (Br^-), iodeto (I^-), fosfato (PO_4^{2-}), nitrito (NO_2^-), sulfato (SO_4^{2-}), acetato (CH_3COO^-) e carbonato (CO_3^{2-}).
- 2 Adicionar sobre a amostra cerca de 10 gotas de hidróxido de amônio (NH_4OH) $5,0\text{mol.L}^{-1}$. Os cátions que possam estar presentes formam hidróxidos insolúveis, que serão separados, e parte do precipitado. O restante permanece no sobrenadante, que deve possuir uma coloração azulada.
- 3 Centrifugar e separar o sobrenadante do precipitado. Ao sobrenadante adicionar 1mL de cloreto de bário (BaCl_2) diluído ($0,2\text{mol.L}^{-1}$). Essa adição irá precipitar o íon fosfato (PO_4^{3-}), o carbonato (CO_3^{2-}) e sulfato (SO_4^{2-}) juntamente com o bário. O sobrenadante irá conter os íons cloreto (Cl^-), brometo (Br^-), iodeto (I^-), nitrito (NO_2^-) e acetato (CH_3COO^-). As equações podem ser observadas a seguir (VOGEL, 1981):

Precipitado:

Sobrenadante: cloreto (Cl⁻), brometo (Br⁻), iodeto (I⁻), nitrito (NO₂⁻) e acetato (CH₃COO⁻).

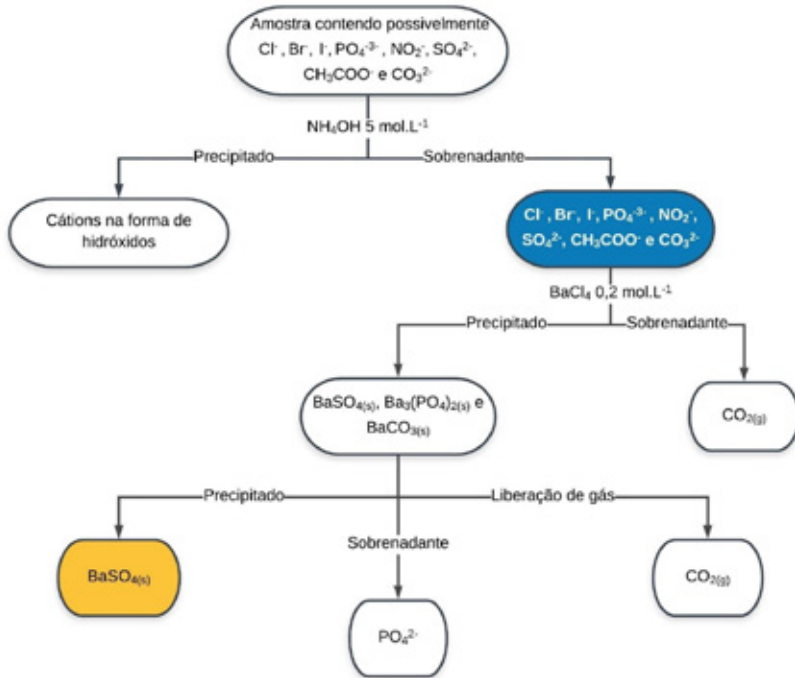
4 Ao precipitado devemos adicionar 0,5mL de ácido clorídrico (HCl) diluído (2mol.L⁻¹) para solubilizar o carbonato de bário (CaCO₃) e o fosfato de bário (Ba₃(PO₄)₂). O sulfato de bário (BaSO_{4(s)}) não solubiliza em ácido clorídrico (HCl) diluído, permanecendo como precipitado de coloração amarela. O carbonato de bário (CaCO₃) forma CO₂ em água e é visualizado como formação de bolhas/desprendimento de gás. O íon fosfato (PO₄³⁻) permanece livre no sobrenadante. Veja as equações a seguir que mostram o mecanismo destas reações (VOGEL, 1981):

Precipitado:**Sobrenadante:**

Lembre-se: H₂CO₃ em meio aquoso forma CO₂ e H₂O.

5 O sobrenadante do item três irá conter cloreto (Cl⁻), brometo (Br⁻), iodeto (I⁻), nitrito (NO₂⁻) e acetato (CH₃COO⁻).

Veja a figura a seguir que apresenta a marcha analítica da separação e identificação dos íons pela adição de cloreto de bário (BaCl₂).

FIGURA 9 – MARCHA ANALÍTICA PARA A SEPARAÇÃO DOS ÂNIONS UTILIZANDO BaCl_2 

FONTE: A autora

RESUMO DO TÓPICO 2

Neste tópico, você aprendeu que:

- Ânion é uma espécie química que RECEBE elétrons. Sua representação se dá através da fórmula molecular ou atômica, acompanhada de um número subscrito, indicando a quantia de elétrons recebidos e um sinal negativo, indicando o recebimento deste número de elétrons. Exemplo. Cl^- , S^{2-} , O^{2-} , entre outros.
- Não existe um esquema para separação e identificação de ânions satisfatório como o realizado para cátions, porém podemos separar os ânions em grupos principais dependendo da solubilidade dos sais formados ao adicionarmos prata, cálcio, bário ou zinco ou ainda analisando suas características redutoras ou oxidantes.
- Grupo I A: são os carbonatos (CO_3^{2-}), bicarbonatos (HCO_3^-), sulfitos (SO_3^{2-}), tiosulfato ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$), sulfeto (S^{2-}), nitrito (NO_2^-), hipoclorito (OCl^-), cianeto (CN^-) e cianato (OCN^-). **Esses ânions reagem com ácido clorídrico (HCl) ou sulfúrico (H_2SO_4) diluídos.**
- Grupo I B: são os carbonatos (CO_3^{2-}), bicarbonatos (HCO_3^-), sulfitos (SO_3^{2-}), tiosulfato ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$), sulfeto (S^{2-}), nitrito (NO_2^-), hipoclorito (OCl^-), cianeto (CN^-) e cianato (OCN^-), fluoreto (F^-), hexafluorsilicato ($[\text{SiF}_6]^{2-}$), cloreto (Cl^-), brometo (Br^-), iodeto (I^-), nitrato (NO_3^-), clorato (ClO_3^-), perclorato (ClO_4^-), permanganato (MnO_4^-), bromato (BrO_3^-), borato (BO_3^{3-}), hexacianoferrato II e III ($[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$), ($[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$), tiocianato (SCN^-), formiato (HCOO^-), acetato (CH_3COO^-), oxalato ($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$), tartarato ($\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6^{2-}$) e citrato ($\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-}$). **Reagem com ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4).**
- Grupo II A: sulfato (SO_4^{2-}), persulfato ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$), fosfato (PO_4^{3-}), fosfito (HPO_3^{2-}), hipofosfito (H_2PO_2^-), arseniato (AsO_4^{3-}), arsenito (AsO_3^{3-}), cromato (CrO_4^{2-}), dicromato ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$), silicato (SiO_3^{2-}), hexafluorsilicato ($[\text{SiF}_6]^{2-}$), salicilato ($\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{COO}^-$), benzoato ($\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$) e succinato ($\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4^-$). **Envolve reações de precipitação.**
- Grupo II B: manganato (MnO_4^{2-}), permanganato (MnO_4^-), cromato (CrO_4^{2-}) e dicromato ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$). **Envolve reações de oxidação e redução em solução.**
- É necessário conhecer a natureza dos ânions presentes através do que chamamos de **testes prévios**. Estes têm a finalidade de identificarmos alguma característica particular dos ânions contidos na amostra. Eles podem ser: teste de solubilidade frente ao ácido sulfúrico concentrado, reações frente a substâncias redutoras e com substâncias oxidantes.

- Podemos realizar algumas separações e identificações dos ânions utilizando a precipitação seletiva com nitrato de prata (AgCl) ou cloreto de bário (BaCl_2), ou seja, utilizaremos a capacidade dos ânions em formar compostos insolúveis com estas duas substâncias.
- Independentemente do reagente precipitante escolhido, os ânions não são capazes de serem analisados e identificados individualmente, como nos cátions. Porém, estas análises nos ajudam a identificar uma boa quantidade de ânions importantes.

AUTOATIVIDADE



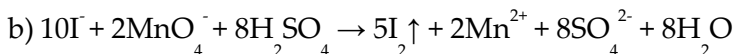
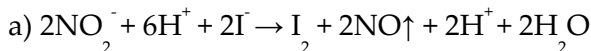
1 Assinale V para verdadeiro ou F para falso:

- () Ânions são substâncias que doam elétrons por conta de sua elevada eletronegatividade.
- () Ânions podem ser facilmente separados e identificados, semelhante ao modo de análise dos cátions.
- () A separação de grupos de acordo com a solubilidade em ácidos concentrados possui ânions completamente distintos, dependendo do ácido escolhido.
- () A separação utilizando BaCl_2 e AgCl está baseada em reações de precipitação de determinados ânions.

2 Assinale a alternativa que representa adequadamente o produto formado da seguinte equação: $\text{KI} + \text{AgCl} \rightarrow ?$

- a) () $\text{AgK} + \text{ClI}$
- b) () $\text{AgI} + \text{KCl}$
- c) () $\text{AgI} + \text{ClK}$
- d) () $\text{KI} + \text{Ag}$
- e) () $\text{ClI} + \text{K}$

3 Durante nossos estudos sobre ânions, utilizamos iodeto ou permanganato como agentes redutores ou oxidantes. Observe as equações a seguir e informe quem é a **espécie oxidada e/ou reduzida**, assim como quem é o **agente redutor e/ou oxidante**.





MISTURAS DE SÓLIDOS E TESTE DA CHAMA

1 INTRODUÇÃO

Na vida real de um analista, as análises serão desafiadoras. Sempre que imaginamos uma amostra perfeita, ela é extremamente homogênea, de preferência líquida, transparente, com ausência de sólidos e que seja solúvel em água. Porém, quando nos deparamos com análises de amostras com misturas de sólidos e que ainda possam ser visualmente distintas, a dificuldade da análise aumenta.

Para realizarmos um ensaio qualitativo de forma eficiente, a aparência da amostra mista sólida deve ser cuidadosamente observada, incluindo a análise sob microscópio, quando possível. Podemos avaliar odor, coloração, textura, brilho, entre outras características. Essas características ajudam a prever os constituintes da amostra (VOGEL, 1981).

Uma vez analisada a amostra cuidadosamente, devemos garantir a sua homogeneidade, a fim de que nenhum tipo de analito fique de fora da fração coletada. Para tal, recomenda-se maceração em almofariz e pistilo ou ainda moinho de bolas para amostras mais resistentes.

Após a homogeneização, normalmente ocorre a decomposição da matéria orgânica para liberação dos constituintes inorgânicos que serão analisados (cátions e ânions). Para tal, emprega-se primeiramente água para identificar alguma mudança de coloração para compostos solúveis em água. Posteriormente, ocorre a adição de ácidos inorgânicos diluídos ou concentrados e observa-se a coloração da solução. A realização de um teste simples e barato, que nos ajuda a identificar a natureza química dos componentes de uma solução é o teste da chama (HARRIS, 2012; VOGEL, 1981).

O teste da chama compreende a passagem da solução por uma chama, observando a mudança da coloração dela. Cada metal irá emitir uma coloração diferente, possibilitando a identificação dele (VOGEL, 1981). Iniciaremos agora uma importante parte do entendimento das análises químicas qualitativas. Vamos lá?

2 MISTURA DE SÓLIDOS

É comum no cotidiano de um laboratório de análises químicas que muitas das amostras a serem analisadas cheguem em estado sólido. Muitas delas como solo, sementes, minerais etc., são compostas por uma mistura de componentes sólidos, sendo que o resultado desta mistura pode ser homogêneo (1 único aspecto) ou heterogêneo (mais de um aspecto). Esse tipo de análise sempre é desafiador e requer do analista uma série de observações que vamos conhecer nos itens a seguir.

2.1 OBSERVAÇÕES FÍSICAS DA MISTURA

Conforme dito anteriormente, é necessário conhecer todos os aspectos possíveis da amostra antes da homogeneização para que um número maior de informações possa ser coletado. Por exemplo, se o sólido, antes da homogeneização, apresentar alguns grânulos da coloração vermelha e outros pretos, essa informação pode ser perdida após a homogeneização, uma vez que este processo pode “esconder” a presença de uma das cores.

É importante reforçar que uma das observações mais importantes é a coloração dos possíveis sólidos presentes na mistura. Veja na tabela a seguir a coloração do sólido e a possível presença de componentes a partir desta coloração (VOGEL, 1981).

TABELA 13 – INFORMAÇÕES SOBRE POSSÍVEL COMPOSIÇÃO DE SÓLIDOS A PARTIR DE SUA COLORAÇÃO

Coloração	Possíveis componentes
Vermelho	Pb_3O_4 , As_2S_3 , HgO , HgI_2 , HgS , Sb_2S_3 , CrO_3 , Cu_2O , $K_3[Fe(CN)_6]$; $K_2Cr_2O_7$, $KMnO_4$ e $KCrS_2O_8$
Rosa	Sais hidratados de manganês e cobalto.
Amarelo	CdS , As_2S_3 , SnS_2 , PbI_2 , HgO , $K_4[Fe(CN)_6]$, K_2CrO_4 , $FeCl_3$ e $Fe(NO_3)_3$.
Verde	Cr_2O_3 , Hg_2I_2 , $Cr(OH)_3$, $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, $FeSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$, $FeCl_2 \cdot 4H_2O$, $CrCl_3 \cdot 6H_2O$, $CuCl_2 \cdot 2H_2O$, $CuCO_3 \cdot K_2MnO_4$.
Azul	Sais de cobalto, sais de cobre II e azul da prússia.
Marrom	PbO_2 , $CdO \cdot Fe_3O_4$, Ag_3AsO_4 , SnS , Fe_2O_3 e $Fe(OH)_3$
Preto	PbS , CuS , CuO , HgS , FeS , MnO_3 , Co_3O_4 , CoS , NiS , Ni_2O_3 , Ag_2S , C .

FONTE: Adaptado de Vogel (1981)

Lembre-se sempre de que estas observações de colorações não são resultados definitivos, ou seja, são somente uma previsão da possível composição da amostra.

2.2 TESTE DE SOLUBILIDADE E COLORAÇÃO

Após a análise de observação da coloração inicial da mistura de sólidos, realizamos a homogeneização com almofariz e pistilo, ou ainda, com moinho de bolas. Na sequência, realizamos o ensaio de solubilidade em água e ácidos inorgânicos diluídos a frio. A coloração obtida deste líquido ao encontrar o sólido homogeneizado pode nos indicar a presença de um determinado composto. Muitos cátions apresentam colorações específicas ao entrar em contato com ácidos diluídos, como vimos no Tópico 1. Observe a tabela a seguir que apresenta as colorações das soluções com seus possíveis cátions presentes (VOGEL, 1981).

TABELA 14 – INFORMAÇÕES SOBRE POSSÍVEL COMPOSIÇÃO DE SÓLIDOS A PARTIR DE SUA COLORAÇÃO APÓS ADIÇÃO DE SOLVENTE

Coloração	Possíveis componentes
Azul	Cu^{2+}
Verde	Ni^{2+} , Fe^{2+} , Cr^{3+} , MnO_4^-
Amarelo	CrO_4^{2-} , $\text{Fe}(\text{CN})_6^{2-}$ e Fe^{2+}
Vermelho – Laranja	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$
Púrpura	MnO_4^-
Rosa	Co^{2+} e Mn^{2+}

FONTE: Adaptado de Vogel (1981)

Após este teste preliminar, colocamos uma pequena quantidade de sólido (de 4 a 5mg) em um tubo de ensaio, com o cuidado de não deixar sólidos nas paredes do tubo, e levamos para aquecimento, muito cautelosamente. Devemos manter sob aquecimento até que três fenômenos possam ser observados: mudança de cor, formação de sublimado ou desprendimento de gás. Esses três fenômenos não necessariamente devem acontecer simultaneamente, ou seja, uma determinada amostra pode, por exemplo, somente mudar de cor e não apresentar os outros dois fenômenos. Quem define a aparição destes fenômenos? A composição da amostra.

Dependendo da composição da mistura de sólidos, ela apresentará comportamento distinto. Veja a tabela a seguir que apresenta os fenômenos observados quando uma amostra é submetida ao aquecimento e as conclusões a partir deles sobre a composição amostral (VOGEL, 1981).

TABELA 15 – INFORMAÇÕES SOBRE POSSÍVEL COMPOSIÇÃO DE SÓLIDOS APÓS AQUECIMENTO

Fenômeno	Características	Possíveis componentes
Mudança de coloração	Enegrecimento por separação do carbono, normalmente acompanhada de combustão.	Substâncias orgânicas.
	Enegrecimento não acompanhada de combustão ou odor.	Cobre (Cu^{2+}), Manganês (Mn^{2+}) e sais de níquel.
	Amarela quando quente, branca quando fria.	Óxido de zinco (ZnO) e sais de zinco.
	Marrom amarelada quando quente, amarela quando fria	Dióxido de estanho (SnO_2).
	Amarela quando quente, amarela quando fria.	Óxido de chumbo (PbO) e sais de chumbo.
	Marrom quando quente, marrom quando fria.	Óxido de cádmio (CdO) e sais de cádmio.
	Vermelha a preta quando quente, marrom quando fria.	Óxido de ferro (Fe_2O_3).
Formação de sublimado	Sublimado branco.	Cloreto de mercúrio (II) (HgCl_2), brometo de mercúrio (II) (HgBr_2), cloreto de mercúrio (I) (Hg_2Cl_2), halogenetos de amônio, dióxido de arsênio (II) (As_2O_2), Trióxido de antimônio (III) (Sb_2O_3), ácido oxálico ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$), ácido benzoico ($\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2$).
	Sublimado cinza.	Mercúrio (Hg)
	Sublimado verde-aço com odor de alho.	Arsênio (As)
	Sublimado amarelo.	Enxofre (S), Trissulfeto de arsênio (As_2S_3), Iodeto de mercúrio (II) (HgI_2)
	Sublimado preto azulado; vapor violeta.	Iodo (I)
	Sublimado preto.	Sulfeto de mercúrio (HgS)

Desprendimento de gás	Desprendimento de água. Testar pH da água com papel de tornassol.	Compostos com água. Quando pH ácido: sais de ácidos fortes e quando pH básico: sais de amônio.
	Desprendimento de oxigênio (O ₂) (reacende lasca de madeira).	Nitratos (NO ₃ ⁻), cloratos (ClO ₃ ⁻), percloratos (ClO ₄ ⁻), bromatos (BrO ₃ ⁻), iodatos (IO ₃ ⁻), peróxidos (O ₂ ²⁻) e permanganatos (MnO ₄ ⁻).
	Desprendimento de óxido nitroso (N ₂ O) (reacende lasca de madeira).	Nitrato de amônio (NH ₄ NO ₃) ou nitrato misturado com sais de amônio.
	Desprendimento de vapor marrom escuro ou avermelhados (óxidos de nitrogênio).	Nitratos (NO ₃ ⁻) ou nitritos (NO ₂ ⁻) de metais pesados.
	Desprendimento de dióxido de carbono (CO ₂) (turva a água de cal).	Carbonatos (CO ₃ ²⁻), hidrogenocarbonatos (HCO ₃ ⁻), oxalatos (C ₂ O ₄ ²⁻) e compostos orgânicos.
	Desprendimento de monóxido de carbono (CO) (queima com chama azul).	Oxalatos (C ₂ O ₄ ²⁻).
	Desprendimento cianogênio (C ₂ N ₂) (queima com chama violeta).	Cianetos de metais pesados, por exemplo, cianeto de mercúrio (Hg(CN) ₂) e cianeto de ouro (AuCN).
	Desprendimento de acetona (C ₃ H ₆ O) (queima com chama luminosa).	Acetatos (C ₂ H ₃ O ₂ ⁻).
	Desprendimento de amônia (NH ₃) (odor característico, torna azul o papel de tornassol vermelho).	Sais de amônio e certas aminas complexas.
	Desprendimento de fosfina (PH ₃) (odor de peixe)	Fosfitos (PO ₃ ³⁻) e hipofosfitos (H ₂ PO ₂ ²⁻).
	Desprendimento de dióxido de enxofre (SO ₂) (odor de enxofre queimado)	Sulfitos (SO ₃ ²⁻) neutros e ácidos, tiosulfatos (S ₂ O ₃ ²⁻) e alguns sulfatos (SO ₄ ²⁻).
	Desprendimento de gás sulfídrico (H ₂ S) (odor de ovos podres)	Sulfetos (S ²⁻) ácidos e sulfetos hidratados.

Desprendimento de gás cloro (Cl_2) (gás verde amarelado, branqueia o papel tornassol).	Cloretos instáveis, como o cloreto de cobre (CuCl_2), cloreto de ouro (AuCl_3) e cloreto de platina (PtCl_4).
Desprendimento de bromo (vapor marrom avermelhado).	Alguns brometos (Br).
Desprendimento de iodo (vapor violeta, condensado em cristais pretos).	Iodo livre e alguns iodetos (I).

FONTE: Adaptado de Vogel (1981)

3 TESTE DA CHAMA

Desde o século IX, os chineses utilizam a pólvora para diferentes finalidades. Ao colocar essa substância em contato com determinados materiais, observa-se que a chama apresenta uma coloração diferente, de acordo com o tipo de material. Porém, foram os italianos e alemães que, na idade média, atribuíram aos compostos metálicos a justificativa da mudança de coloração, descobrindo uma gama maior de cores de chama (GRACETTO; HIOKA; FILHO, 2006).

Ao colocarmos uma determinada substância em contato com a chama, ocorrem os três seguintes fenômenos, na sequência em que são apresentados:

- 1º vaporização da amostra;
- 2º decomposição da amostra em átomos e/ou moléculas simples;
- 3º excitação eletrônica dos átomos e moléculas simples.

A etapa de vaporização é a primeira que acontece e está relacionada com a evaporação dos solventes e dos analitos presentes na amostra. Nesta etapa, todas as moléculas estão na forma de gás.

Na continuidade da presença das moléculas sob a chama, ocorre a decomposição de moléculas grandes em moléculas pequenas, e moléculas pequenas em átomos livres (cátions e ânions). Esta etapa também pode ser chamada de ionização. Nela, ocorre a formação de íons, quando estes serão responsáveis pela absorção de energia luminosa e pelo efeito da coloração da chama. Estes íons, capazes de absorver energia luminosa e emitirem luz na faixa do visível, são cátions metálicos (SKOOG, 2006; HARRIS, 2012).

A última etapa é chamada de excitação eletrônica. Esta é explicada a partir da estrutura eletrônica dos átomos, ou seja, como os elétrons estão distribuídos nas camadas dos elementos metálicos. Os elétrons da nuvem eletrônica, pertencentes à última camada do elemento químico (camada

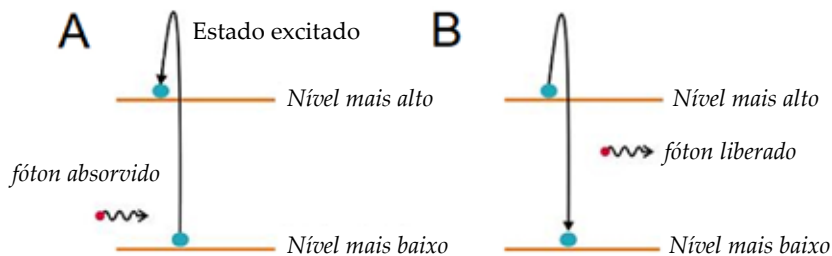
de valência, mais energética) recebem energia da chama na forma de fótons e aumentam sua energia, podendo ser deslocados até uma próxima camada (camada mais externa). Esse estado energético transitório de maior energia é chamado de **estado excitado** (BROWN, 2005).



Você lembra o que é um fóton? A energia na forma de luz pode se comportar tanto como partícula quanto como onda eletromagnética (chamado de dualidade partícula-onda). Ao atingir uma superfície, a luz pode se comportar como pequenos pacotes de energia. Cada pacote de energia atua como uma partícula e é chamado de **fóton**.

Ao retornarem ao estado de energia inicial (camada inicial), esses elétrons perdem a energia absorvida na forma de luz (fóton). Veja a figura a seguir que ilustra o processo de absorção de energia do elétron (ida para o estado excitado de maior energia, Figura 10A) e seu retorno para o estado inicial (liberação do comprimento de onda específico, liberando o fóton absorvido, Figura 10 B) (BROWN, 2005; MAHAN, 1995).

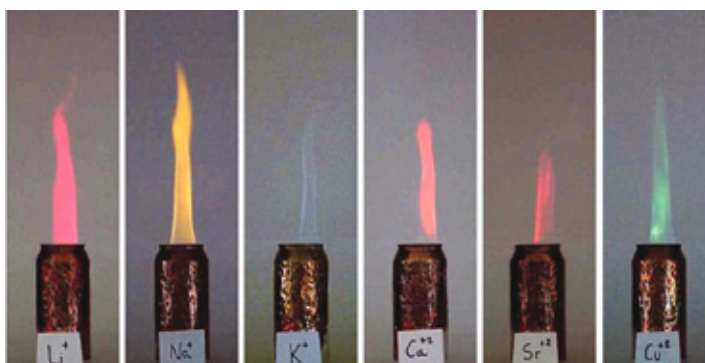
FIGURA 10 – ABSORÇÃO E EMISSÃO DE LUZ POR ELEMENTO QUÍMICO



FONTE: <<http://www.if.ufrgs.br/cref/camiladebom/lmg/fot.jpg>>. Acesso em: 28 mar. 2019.

Essa luz emitida possui um comprimento de onda específico para cada elemento químico, pois dependerá da estrutura química única dos elementos. Sendo assim, cada elemento metálico, que é facilmente excitável pela chama, emitirá um comprimento de onda durante o retorno do estado excitado, emitindo uma coloração diferente aos olhos do analista (ATKINS, 2012). Veja a figura seguinte que apresenta a coloração da chama para cada elemento metálico em que entra em contato.

FIGURA 11 – COLORAÇÃO DA CHAMA EM CONTATO COM DIFERENTES METAIS



FONTE: Gracetto, Hioka e Filho (2006, p. 47)

Como realizamos este experimento? Devemos colocar uma pequena quantidade (3 a 4mg) da substância a ser analisada em um vidro relógio. Umedecer um pouco com ácido clorídrico (HCl) concentrado para liberar os metais do sólido. Introduzir um pouco da mistura sob um fio de platina limpo na base de uma chama do bico de Bunsen (VOGEL, 1981).

Veja a tabela a seguir que apresenta as colorações referentes a diferentes metais em contato com a chama do bico de Bunsen.

TABELA 16 – COLORAÇÕES OBTIDAS NO ENSAIO DO TESTE DA CHAMA

Coloração da chama	Possível elemento químico
Amarelo dourado	Sódio
Violeta	Potássio
Vermelho-carmim	Lítio
Vermelho-tijolo	Cálcio
Vermelho-amarelada	Estrôncio
Carmesim	Bário
Verde amarelada	Boratos, cobre
Verde	Chumbo, arsênio, antimônio
Azul pálida	Cobre

FONTE: Adaptado de Vogel (1981)

Todavia, quando a amostra é composta de uma mistura desses elementos? Quando isso acontece, tanto o resultado quanto a precisão deles ficam dificultadas. Há alguns métodos antigos que podem auxiliar nesse caso, como a observação da chama através de duas lentes de vidro de cobalto, nas quais a coloração amarelada de sódio (metal extremamente comum em diversas amostras) é suprimida (VOGEL, 1981).

Dessa maneira, este tipo de análise é recomendado para investigações preliminares e altamente sujeitas a interferências, devendo o analista ser cauteloso ao realizá-la e emitir resultados.



Indicamos algumas referências de conteúdos que servirão de aporte para aprofundar seus conhecimentos a respeito desta unidade. Boa leitura!

ABREU, D. G. et al. Uma proposta para o ensino da química analítica qualitativa. **Química Nova**, v. 29, n. 6, p. 1381-1386, 2006. Disponível em: http://quimicanova.sbq.org.br/imagebank/pdf/Vol29No6_1381_38-ED05190.pdf. Acesso em: 28 maio 2019.

DANTAS, J. M.; SILVA, M. G. L.; FILHO, P. F. S. **Um estudo em química analítica e a identificação de cátions do grupo III**. Educ. quím., n. 22, v. 1, p. 32-37, 2011. Disponível em: <http://www.scielo.org.mx/pdf/eq/v22n1/v22n1a6.pdf>. Acesso em: 28 maio 2019.

SOUZA, A. C. et. al. Separação e identificação dos ânions cloreto, brometo e iodeto: uma proposta para o ensino em química analítica qualitativa. **Rev. Virtual Quim.**, n. 7, v. 6, p. 2531-2538, 2015. Disponível em: <http://rvq.sbq.org.br/imagebank/pdf/v7n6a41.pdf>. Acesso em: 28 maio 2019.

LEITURA COMPLEMENTAR**ESTRUTURA E COMPOSIÇÃO DAS CHAMAS**

Augusto César Gracetto
Noboru Hioka
Ourides Santin Filho

As chamas têm estrutura e composição bastante complexas. A emissão de luz nestas resulta da presença não só de átomos e íons excitados, mas também de fragmentos de moléculas e partículas sólidas incandescentes. O processo de combustão envolve, com raras exceções, muitas etapas e depende de fatores tais como composição do combustível, fração relativa deste e do oxigênio, temperatura e pressão. A combustão de compostos orgânicos (por exemplo, hidrocarbonetos e álcoois) é conhecida apenas em seus aspectos mais gerais. Os mecanismos que envolvem a combustão destes compostos são complexos em função da diversidade de moléculas, radicais e fragmentos moleculares que tomam parte no processo. Diversos produtos podem ser gerados, em função da composição do combustível e sua concentração relativa ao oxigênio. Em geral o excesso de oxigênio conduz à combustão completa, gerando gás carbônico e água, com chama normalmente azulada. A diminuição na quantidade relativa de oxigênio conduz à oxidação parcial da matéria orgânica, podendo-se gerar, por exemplo, monóxido de carbono e água. No caso extremo, formam-se partículas de carbono (negro de fumo) incandescentes e em parte responsáveis pela cor amarelada das chamas fuliginosas.

As chamas podem ser classificadas em dois tipos: chamas de pré-mistura e chamas de difusão. Nas primeiras, o combustível, normalmente gasoso, é misturado ao oxigênio antes da queima. O que se inflama, portanto, é a mistura desses dois componentes. Este procedimento gera chamas normalmente de temperatura muito alta e de baixa luminosidade, controladas pela proporção combustível/oxigênio. Outro exemplo, comum a todos, é a chama de um fogão. As chamas de difusão são aquelas em que não houve pré-mistura de seus componentes. A difusão molecular, que ocorre muitas vezes de modo turbulento, é responsável pela mistura de gases nesse tipo de chama. Nesses casos, a proporção combustível-oxigênio é de difícil controle, resultando muitas vezes em baixa quantidade de comburente, gerando chamas luminosas, turbulentas e fuliginosas. Chamas de difusão são geradas normalmente pela combustão livre de sólidos e líquidos expostos ao ar. Como pode ser observado nas figuras, as chamas não-turbulentas apresentam uma estrutura definida. Cada uma das regiões observáveis é conhecida como cone de chama. Os cones têm diferente composição e temperatura. A parte mais interna da chama é conhecida como zona de combustão primária, enquanto que aparte mais externa é dita zona de combustão secundária. Entre essas duas situa-se a região interzonal, a mais quente da chama. A temperatura alcançada pelas chamas depende de vários fatores,

entre os quais os tipos de combustível e comburente usados. Como exemplo, misturas típicas de gás butano/ar geram chamas cuja temperatura fica na faixa 1700-1900 °C, enquanto que misturas a base de acetileno/N₂O geram chamas que podem alcançar cerca de 2800 °C.

Em meados do século XVIII começaram os estudos sistemáticos de identificação de compostos pelo uso de chamas, conduzidos mais ou menos de modo simultâneo por vários pesquisadores. Thomas Melvill (1726-1753) observou, em 1752, o espectro de linhas brilhantes emitido por chamas contendo sais metálicos. Em 1758, Andreas Marggraf (1709-1782) conseguiu diferenciar sais de sódio e sais de potássio pela cor de suas chamas. John Herschel (1792-1871), por sua vez, mostrou que a radiação emitida pelas chamas de bário, cálcio, estrôncio e cobre, ao atravessar um prisma de vidro, era resolvida em suas linhas espectrais características, fato que poderia ser usado para fins de identificação química. Joseph Fraunhofer (1787-1826) fez o mesmo tipo de estudo, observando em particular o par de linhas amarelas emitidas pelo sódio, quando fazia estudos de índice de refração de vidros. Tais estudos redundaram na construção do espectroscópio de Bunsen e Kirchoff (LOCKEMANN, 1956), valioso instrumento de identificação de metais, que culminou com a descoberta, pelos dois cientistas, dos elementos cério e rubídio (novamente recomenda-se a leitura do trabalho de Filgueiras). Esta vasta gama de estudos permitiu, em 1928, que o botânico dinamarquês Henrik Lunde-gardh (1888-1969) criasse a fotometria de chama (Maar, 1999). Neste trabalho ilustramos a obtenção de algumas chamas, tanto de difusão quanto de pré-mistura, usando produtos de baixo custo, disponíveis em boa parte nos laboratórios de Química do Ensino Médio. As chamas podem ser usadas para identificação qualitativa de cátions, ilustrando de modo fácil o uso dos testes de chama. Salienta-se a importância da segurança na execução dos experimentos, recomendando-se fortemente que sejam atendidas as sugestões que seguem:

- 1) As atividades propostas são de natureza didática e não devem ser, JAMAIS, executadas em casa.
- 2) Os experimentos só devem ser executados pelo professor responsável da turma.
- 3) Os experimentos envolvem o uso de álcoois inflamáveis, tóxicos se ingeridos ou inalados, que devem ser manipulados apenas pelo professor responsável. Deve-se tomar especial cuidado com os vapores do metanol.
- 4) Os experimentos só devem ser executados em condições de ventilação adequada, em ambiente aberto. O ideal é conduzir o experimento no interior de uma capela exaustora de gases.
- 5) Os frascos que contêm álcool (ou outros líquidos inflamáveis) devem ser mantidos longe das chamas.
- 6) É imprescindível que o laboratório disponha de um extintor de incêndio classe B (para uso em líquidos inflamáveis).
- 7) Chamas de metanol em ambientes claros, na presença de luz do dia, são praticamente invisíveis. Deve-se, portanto, tomar o máximo de cuidado ao inflamá-lo. Para ter certeza que uma chama se extinguiu totalmente, teste-a passando um palito de fósforo já usado pelas suas vizinhanças.

- 8) Os recipientes ficam muito aquecidos, portanto deixe-os esfriar antes de manuseá-los.
- 9) No uso do etanol com a lata perfurada, decorre certo tempo para que o sistema fique bem aquecido e a chama saia pela boca da lata.

Material e métodos

- Latas de refrigerantes limpas e secas, das quais foram removidos o anel e a lingueta de abertura.
- Álcoois com cadeias de diversos tamanhos (no presente trabalho testou-se metanol, etanol, butan-1-ol e álcool tert-butilico). Caso alguns desses álcoois não estejam disponíveis, pode-se encontrar propan-2-ol, vendido em farmácias como álcool isopropílico e metanol em oficinas de refrigeração.
- Tesoura grande (para corte das latas) CUIDADO!
- Pipeta graduada (ou seringa) de capacidade 5 mL.
- Alicates e pregos.
- Areia seca e uma rolha, para auxiliar na perfuração das latas.
- Fósforos longos.
- Soluções de sais metálicos (lítio, sódio, potássio, cálcio, estrôncio, bário e cobre), de preferência cloretos ou nitratos.

Para os experimentos com chamas foram utilizadas latas preparadas de duas formas diferentes: **Latas recortadas** - corte uma lata de refrigerante para que fique com altura máxima de 3 centímetros. Tome especial cuidado com as bordas do alumínio, que são bastante cortantes. Assim, dobre para dentro cerca de 3 mm da parede das mesmas, para evitar bordas cortantes. **Latas perfuradas** - para evitar que a lata se amasse com a perfuração, preencha-a com areia até a boca e tampe com uma rolha. Com o auxílio do prego, faça diversos furos na parede lateral da lata, guardando altura mínima de 2 cm da base. Um artefato de madeira com alguns pregos atravessados pode facilitar o trabalho. As latas utilizadas neste artigo têm cerca de 250 furos.

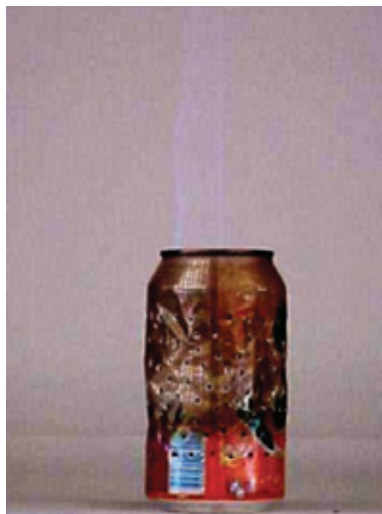


Preparo das chamas - Chamas de difusão e de pré-mistura

Pegue uma lata recortada e uma lata perfurada e adicione 3 mL de etanol em cada uma delas, usando a pipeta (ou seringa). Inflame o conteúdo (jogue com cuidado o palito aceso dentro da lata perfurada e aguarde). Observe as diferenças de textura, cor, estabilidade e altura entre as chamas. Certifique-se de que as chamas se extinguíram e deixe todo o material esfriar completamente antes de tocá-lo.



A queima começa a acontecer no interior da lata, possivelmente sobre o álcool. Com o aumento da temperatura do recipiente e, conseqüentemente, do líquido, acontece aumento da pressão de vapor deste, provocando expansão da chama, até que ela abandona a lata, saindo pela abertura superior. Com isso, o ar é injetado para dentro da lata pelas perfurações laterais, ocorrendo pré-mistura na base da chama.



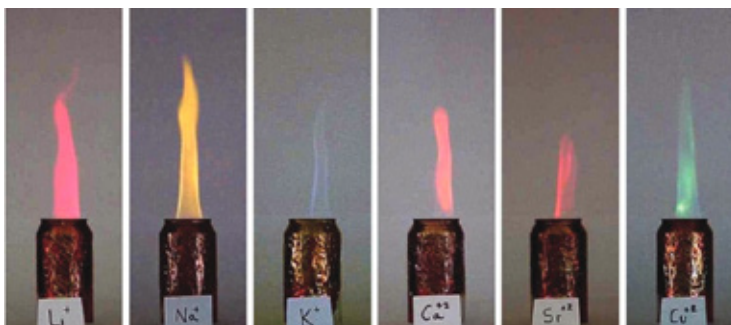
Série dos álcoois com diferentes cadeias

Usando chamas de difusão, varie a relação combustível/oxigênio, por meio da combustão dos diferentes álcoois, desde o metanol até o butan-1-ol. Vale lembrar que álcoois de cadeia mais longa não se inflamam nas condições propostas, provavelmente por apresentarem pressão de vapor insuficiente. Trabalhe em local ventilado ou no interior de uma capela e remova das proximidades todos os recipientes contendo inflamáveis, bem como quaisquer outros materiais tais como papel, papelão, borrachas etc. Caso a capela disponha de bicos de gás, certifique-se de que eles estão fechados. Pegue quatro latas recortadas e adicione 3 mL de cada álcool em latas diferentes, pela ordem crescente do número de átomos de carbono. Acenda (cuidado!) os álcoois e observe a textura, cor, estabilidade, presença de fuligem e altura aproximada das chamas. Compare os resultados. Chamas obtidas nessas condições são de difusão.



Testes de chama com as soluções de sais

Testes de chama são executados sistematicamente com chamas de pré-mistura. Para esses experimentos, usam-se as latas maiores, com os furos laterais, contendo 3 mL de etanol. Deposite sobre a tampa da lata, nas vizinhanças da abertura, algumas gotas de solução aquosa de cada um dos sais e inflame o conteúdo da lata. Com o aquecimento da tampa, a solução de sal ferve e pequenas gotas de solução serão aspergidas para a chama, gerando as cores características de cada cátion. Veja as cores de chamas produzidas pelos cátions usados neste trabalho.



Resultados e discussão

Chamas de difusão e de pré-mistura. Neste experimento evidencia-se claramente as diferenças das chamas de pré-mistura nos aspectos de estabilidade, cor e temperatura. A chama de difusão é turbulenta e sem estrutura definida; entretanto, ela é mais adequada para iluminação (no escuro a diferença é notável). Uma vez que a mistura dos componentes não é homogênea e é limitada pela concentração de O₂ nas vizinhanças da chama, a queima tende a ser incompleta, gerando espécies menos oxidadas (CO e C) em maior quantidade. Por outro lado, quando a mistura é antecipada, a queima é mais completa, gerando maior proporção de CO₂ e redundando em chama mais estável, limpa e mais quente do que no primeiro caso, porém bem menos luminosa.

Série dos álcoois

Nas condições em que o experimento foi executado – queima em atmosfera aberta com chama de difusão – pode-se considerar constante a quantidade de oxigênio disponível (pressão parcial de O₂ na atmosfera) na queima de cada um dos álcoois. Sendo assim, ao se aumentar o número de átomos de carbono, aumenta-se a razão carbono/oxigênio na queima, diminuindo-se a geração de produtos mais oxidados (CO₂) e aumentando-se a de espécies menos oxidadas (C na forma de fuligem). Em particular, esta última é observada mais claramente na queima do álcool tert-butilico do que na queima do butan-1-ol. Em situação oposta está o metanol, que se inflama com chama quase invisível. Deste fato resulta a grande preocupação de engenheiros e técnicos que trabalham para equipes de competição de automóveis, que usam este álcool como combustível de seus motores (por exemplo, na Fórmula Indy).

Testes de chama

As chamas geradas por pré-mistura se mostraram excelentes para experimentos de testes de chama, como pode ser visto nas fotos. Para um volume de 3 mL de etanol, a duração média das chamas foi de 1 min e 40 s, tempo suficientemente elevado para permitir uma boa demonstração. A chama fica totalmente tingida pela cor emitida pelo cátion, com baixíssima interferência da cor amarela característica das combustões incompletas. Desse modo, discussões acerca da estrutura eletrônica dos átomos e da sua identificação tornam-se mais atraentes para o aluno do Ensino Médio. O professor de Química Orgânica pode utilizar-se deste experimento para introduzir séries homólogas de compostos orgânicos, bem como a termodinâmica de sua combustão. Alternativamente, na queima dos sais pode-se usar o método do fio de platina preso em um suporte, substituindo-se a platina por um pedaço de resistência de chuveiro elétrico (liga de níquel-cromo), barateando ainda mais o experimento.

FONTE: Adaptado de <<http://qnesc.sbg.org.br/online/qnesc23/a11.pdf>> Acesso em: 5 jun. 2019.

RESUMO DO TÓPICO 3

Neste tópico, você aprendeu que:

- **A análise de misturas sólidas** é dificultada pela heterogeneidade da amostra. Devemos seguir os seguintes passos:
 - o **análise visual da amostra**: podemos avaliar odor, coloração, textura, brilho etc. Essas características ajudam a prever os constituintes da amostra;
 - o **homogeneidade**: recomenda-se maceração em almofariz e pistilo ou ainda moinho de bolas para amostras mais resistentes;
 - o **solubilidade e coloração**: realizamos o ensaio de solubilidade em água e ácidos inorgânicos diluídos a frio. A coloração obtida deste líquido ao encontrar o sólido homogeneizado pode nos indicar a presença de um determinado composto;
 - o **aquecimento**: aquecer cautelosamente a mistura sólida e manter o aquecimento até que três fenômenos possam ser observados: mudança de cor, formação de sublimado ou desprendimento de gás.
- **Teste da chama** consiste na absorção de energia (fóton) pelo elemento metálico e a geração de um estado energético de maior energia chamado de estado excitado. Ao retornar ao estado energético inicial, o elemento químico emite radiação de coloração específica.
- Cada elemento metálico, que é facilmente excitável pela chama, possuirá um comprimento de onda durante o retorno do estado excitado, emitindo uma coloração diferente.
- Basta umedecer um pouco com ácido clorídrico (HCl) concentrado para liberar os metais do sólido. Introduzir um pouco da mistura sob um fio de platina limpo na base de uma chama do bico de Bunsen.

AUTOATIVIDADE



1 Sobre análise química qualitativa de amostra sólida que contenha mistura de sólidos, assinale a alternativa CORRETA:

- a) () A coloração da amostra não fornece nenhuma informação relevante sobre a composição da amostra.
- b) () O aquecimento da amostra sólida não é recomendado.
- c) () A adição de ácidos impedirá a identificação de compostos químicos.
- d) () A homogeneização é uma etapa dispensável da análise, uma vez que uma mistura de sólidos é naturalmente homogênea.
- e) () A coloração da amostra, previamente à etapa de homogeneização, pode fornecer informações importantes quanto à possível composição da amostra.

2 O sal de cozinha (NaCl) emite luz de coloração amarela quando colocado em uma chama. Baseando-se na teoria atômica, é CORRETO afirmar que:

- a) () Os elétrons do cátion Na^+ , ao receberem energia da chama, saltam de uma camada mais externa para uma mais interna, emitindo luz amarela.
- b) () A luz amarela emitida nada tem a ver com o sal de cozinha, pois ele não é amarelo.
- c) () A emissão da luz amarela se deve a átomos de oxigênio.
- d) () Os elétrons do cátion Na^+ , ao receberem energia da chama, saltam de uma camada mais interna para uma mais externa e, ao perderem a energia ganha, emitem-na sob a forma de luz amarela.
- e) () Qualquer outro sal também produziria a mesma coloração.

3 (ENEM - 2017) Um fato corriqueiro ao se cozinhar arroz é o derramamento de parte da água de cozimento sobre a chama azul do fogo, mudando-a para uma chama amarela. Essa mudança de cor pode suscitar interpretações diversas, relacionadas às substâncias presentes na água de cozimento. Além do sal de cozinha (NaCl), nela se encontram carboidratos, proteínas e sais minerais. Cientificamente, sabe-se que essa mudança de cor da chama ocorre pela:

FONTE: <<https://www.resumov.com.br/provas/enem-2017/q132-um-fato-corriqueiro-ao-se-cozinhar-arroz/>>. Acesso em: 28 maio 2019.

- a) () Reação do gás de cozinha com o sal volatilizando gás cloro.
- b) () Emissão de fótons pelo sódio, excitado por causa da chama.
- c) () Produção de derivado amarelo pela reação com o carboidrato.
- d) () Reação do gás de cozinha com a água formando gás hidrogênio.
- e) () Excitação das moléculas de proteínas com formação de luz amarela.

REFERÊNCIAS

ABREU, D. G. *et al.* Uma proposta para o ensino da química analítica qualitativa. **Química nova**. v. 29, n. 6, p. 1381-1386, 2006. Disponível em: http://quimicanova.sbq.org.br/imagebank/pdf/Vol29No6_1381_38-ED05190.pdf. Acesso em: 28 maio 2019.

ATKINS, P.; JONES, L. **Princípios de química**: questionando a vida moderna e o meio ambiente. 5. ed. Porto Alegre: Bookman, 2012.

BACCAN, N. *et al.* **Química analítica quantitativa elementar**. 3. ed. São Paulo: Blücher, 2001.

BROWN, T. L. *et al.* **Química a ciência central**. 9. ed. São Paulo: Pearson, 2005.

CAMPOS, G. de Q. **Uma proposta de experimentos demonstrativo-investigativos para o ensino de equilíbrio químico**. 2016. 35 f. TCC (Graduação) – Curso de Química, Instituto de Química, Universidade de Brasília, Brasília, 2016. Disponível em: http://bdm.unb.br/bitstream/10483/13855/1/2016_GustavodeQueirozCampos.pdf. Acesso em: 10 maio 2019.

DANTAS, J. M.; SILVA, M. G. L.; FILHO, P. F. S. **Um estudo em química analítica e a identificação de cátions do grupo III**. Educ. quím., n. 22, v. 1, p. 32-37, 2011. Disponível em: <http://www.scielo.org.mx/pdf/eq/v22n1/v22n1a6.pdf>. Acesso em: 28 maio 2019.

DIAS, S. L. P. *et al.* **Química analítica teoria e prática essenciais**. Porto Alegre: Bookman, 2016.

FILHO, O. F. **Equilíbrio iônico**: aplicações em química analítica. São Carlos: EdUFSCar, 2016.

GRACETTO, A. C.; HIOKA, N.; FILHO, O. S. Combustão, chamas e teste da chama para cátions: proposta de experimento. **Química nova na escola**. n° 23, 2006. Disponível em: <http://qnesc.sbq.org.br/online/qnesc23/a11.pdf>. Acesso em: 28 maio 2019.

HAGE, D. S.; CARR, J. D. **Química analítica e análise quantitativa**. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2012.

HARRIS, D. C. **Análise química quantitativa**. 8. ed. Rio de Janeiro: LTC-Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 2012.

MAHAN, B. H.; MYERS, R. J. **Química**: um curso universitário. São Paulo: Blücher, 1995.

MAIA, D. J. *et al.* Um experimento para introduzir conceitos de equilíbrio químico e acidez no ensino médio. **Química nova na escola**, n. 21, 2005. Disponível em: <http://qnesc.sbq.org.br/online/qnesc21/v21a09.pdf>. Acesso em: 20 out. 2018.

NELSON, D. L.; COX, M. M. **Princípios de bioquímica de lehniger**. 6. ed. Porto Alegre: Artmed, 2014.

OHLWEILER, O. A. **Química analítica quantitativa**. v. 1 e 2. 3. ed. Rio de Janeiro: LTC - Livros Técnicos e Científicos, 1982.

RAVILOLO, A., GARRITZ, A. Analogias ao ensino do equilíbrio químico. **Química nova na escola**, n. 27, 2008. Disponível em: <http://webeduc.mec.gov.br/portaldoprofessor/quimica/sbq/QNEsc27/04-ibero-3.pdf>. Acesso em: 17 maio 2019.

RUSSEL, J. B. **Química geral**. v.1, 2. ed. São Paulo: Pearson, 1994.

SABADINI, E.; BIANCHI, J. C. A. **Ensino do equilíbrio químico**: uma breve reflexão. **Química nova na escola**. n. 25, 2007. Disponível em: <http://qnesc.sbq.org.br/online/qnesc25/ccd02.pdf>. Acesso em: 21 out. 2018.

SANTANA, G. P. **Equilíbrio químico**. 1 ed. Manaus (AM): Clube da Química, 2013.

SCHNEIDER, A. B. **Determinação sequencial de cromo, tálio, cádmio, chumbo, cobre e antimônio em concentrado polieletrólítico para hemodiálise por voltametria de redissolução através de um gradiente de pH**. Dissertação – Mestrado em Química – Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2010. Disponível em: <https://repositorio.ufsm.br/bitstream/handle/1/10463/SCHNEIDER%2c%20ALEXANDRE%20BATISTA.pdf?sequence=1&isAllowed=y>. Acesso em: 20 out. 2019.

SKOOG, A. D. *et al.* **Fundamentos de química analítica**. 8. ed. São Paulo: Editora Thomson, 2006.

SOUZA, A. C. *et al.* Separação e identificação dos ânions cloreto, brometo e iodeto: uma proposta para o ensino em química analítica qualitativa. **Rev. virtual quim.**, n. 7, v. 6, p. 2531-2538, 2015. Disponível em: <http://rvq.sbq.org.br/imagebank/pdf/v7n6a41.pdf>. Acesso em: 28 maio 2019.

VOGEL, A. I. **Análise química quantitativa**. 6. ed. Rio de Janeiro (RJ): LTC - Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 2002.

VOGEL, A. I. **Química analítica qualitativa**. São Paulo: Mestre Jou, 1981.