

## AULA 1

### A Química Analítica

#### Objetivos

- ✓ Definir Química Analítica.
- ✓ Definir o conceito de soluções.
- ✓ Definir o conceito de não eletrólitos, eletrólitos fortes e fracos.
- ✓ Reconhecer quando uma reação química deve (ou não) ocorrer.
- ✓ Escrever as equações que descrevem as reações químicas.

#### A Química Analítica

A Química Analítica é uma área da Química que desenvolve e aplica metodologias adequadas para obtermos informações químicas de interesse sobre os componentes de um material.

Esta ciência se divide em dois ramos:

- Química Analítica Qualitativa: separa e identifica os elementos (ou componentes) químicos existentes em uma amostra.
- Química Analítica Quantitativa: determina as quantidades relativas dos componentes presentes em uma amostra investigada.

Antes de determinarmos qualquer componente de uma amostra é necessário saber qual o elemento químico que se deseja analisar. Portanto, a informação qualitativa é requerida antes de qualquer análise quantitativa.

A Química Analítica sempre ocupou e ocupa ainda hoje uma posição central no processo de desenvolvimento da química. Todas as ciências físicas e biológicas estão intimamente ligadas a essa área, isto é, direta e indiretamente dependem de dados obtidos por métodos analíticos.

Vejamos alguns exemplos:

- Na indústria, a utilidade da análise quantitativa abrange o exame das matérias-primas, o controle dos materiais nas várias fases de produção e na avaliação da qualidade dos produtos parcial, ou totalmente, acabados.
- Nos laboratórios industriais e acadêmicos, há um permanente trabalho de pesquisa que envolve o uso de métodos analíticos em estudos relacionados com o emprego de novos processos tecnológicos, a melhoria dos padrões de qualidade dos produtos, a elaboração de novos métodos analíticos de controle.
- No setor farmacêutico, é necessário o uso de métodos analíticos de identificação e caracterização de um princípio ativo (uma ou mais substâncias) presentes em uma amostra, assim como para a dosagem e preparação de medicamentos (química farmacêutica).
- No setor clínico, o uso de métodos de análise é rotina nos exames de sangue, urina, fezes, entre outros.

De um modo geral, podemos dizer que é impossível imaginar algum produto final ou alguma matéria prima que não tenha sido submetido a um controle analítico qualitativo e quantitativo. Tomemos o vinagre, um condimento muito utilizado na cozinha, como exemplo. Um dos principais componentes do vinagre é o ácido acético,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , substância que lhe confere o sabor azedo. Para que o vinagre chegue às prateleiras de um supermercado é necessário que a quantidade de  $\text{CH}_3\text{COOH}$  seja mantida em torno de 4 g para cada 100 mL de vinagre. Portanto, para manter este padrão de acidez do vinagre é necessário ter um controle de qualidade determinado por uma análise química.

Para se realizar uma análise química confiável é necessário um amplo conhecimento teórico e prático, sobre os princípios que governam as reações químicas e o equilíbrio químico, frequentemente associado a estas reações.

Nesta disciplina estudaremos as classes de reações químicas que envolvem os equilíbrios do tipo ácido-base, complexação, solubilidade e oxirredução.

**PARA PENSAR E PESQUISAR**

Você conhece reações que envolvam os equilíbrios químicos do tipo ácido-base, complexação, solubilidade e oxirredução?

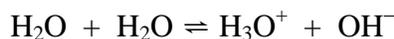
Antes de começarmos propriamente o estudo sobre reações em equilíbrio, vamos relembra alguns conceitos importantes para o estabelecimento da teoria do equilíbrio químico.

**Soluções**

O que é uma solução? Solução é uma mistura homogênea de duas ou mais substâncias. Geralmente, a substância presente em maior quantidade em uma solução é denominada de solvente e a(s) outra(s) substância(s) de soluto.

Em Química Analítica, o solvente mais usado para preparação de soluções é a água. Essas soluções são chamadas soluções aquosas. A água possui ótimas propriedades físicas e químicas que a torna um excelente solvente para um grande número de substâncias químicas. Entre essas propriedades podemos enumerar a sua grande estabilidade química, térmica e mecânica, ser líquida em uma faixa de temperatura útil para trabalhos de laboratório, possuir uma constante dielétrica e tensão superficial relativamente elevadas, entre outras. Devido a essas características, a água é conhecida como o solvente universal.

O processo de autoionização da água líquida pode ser representado pela equação



ou, simplificadamente,



Os íons produzidos,  $H_3O^+$  e  $OH^-$ , são usualmente chamados de íon hidrônio e hidroxila (ou oxidrila), respectivamente. O íon hidrônio, por sua vez, pode ser visto como uma espécie formada pela reação reversível de um próton  $H^+$  (o íon positivo formado pela ionização do átomo de hidrogênio) com uma molécula de água



A fração de moléculas de água autoionizadas em uma quantidade de água líquida pode ser conhecida pela equação que define uma constante de equilíbrio,  $K_w$ , dada por:

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

Na expressão da constante de equilíbrio,  $[H_3O^+]$  e  $[OH^-]$  representam as concentrações (indicadas por colchetes [ ]) em  $\text{mol L}^{-1}$ , dos íons hidrônio e hidroxila. A uma temperatura de 25 °C,  $K_w = 1,08 \times 10^{-14}$  e, sabendo que  $[H_3O^+] = [OH^-]$  ou  $[H^+] = [OH^-]$ , podemos concluir que  $[H_3O^+] = 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ .

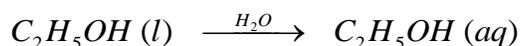
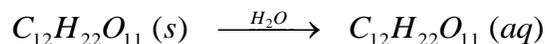
### **Eletrólitos**

Uma propriedade físico-química importante das soluções é a sua condutividade elétrica. Condutividade elétrica é a capacidade das soluções de conduzir uma corrente elétrica devido ao movimento relativo de íons presentes na solução.

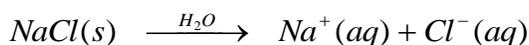
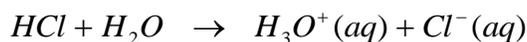
A água pura exibe uma pequena condutividade elétrica devido à baixa concentração dos íons hidrogênio,  $H^+$ , e hidróxido,  $OH^-$ . As soluções aquosas, em geral, podem exibir condutividades maiores ou iguais à da água pura, dependendo da natureza do soluto.

Substâncias que, em solução aquosa, não alteram a condutividade da água são denominadas de não-eletrólitos. Os não-eletrólitos usualmente são solúveis em água, mas não formam íons em solução. Por exemplo, a sacarose (açúcar),  $C_{12}H_{22}O_{11}$ , ou o etanol

(álcool comum),  $C_2H_5OH$ , comportam-se como não-eletrólitos ao serem dissolvidos em água,



Por outro lado, substâncias que, em solução aquosa, aumentam a condutividade da água, são denominadas eletrólitos. Os eletrólitos são responsáveis pela condução de eletricidade em uma solução aquosa e essa condução é feita pelos íons formados. Por exemplo, o ácido clorídrico, HCl, cloreto de sódio (sal de cozinha), NaCl e hidróxido de sódio, NaOH, são exemplos comuns de substâncias que comportam-se como eletrólitos em água,



A medida da condutividade de uma solução reflete o grau de dissociação ou de ionização do soluto. No entanto, a condutividade também depende da concentração da solução. Baseado na condutividade das soluções, os eletrólitos são classificados como eletrólitos fortes e eletrólitos fracos.

### **Eletrólitos fortes e fracos**

Independentemente do conhecimento das medidas de condutividade de uma solução, um analista deve ter a habilidade de reconhecer se uma dada substância é um eletrólito e, também, de reconhecer se um eletrólito é fraco ou forte. Esse conhecimento possibilita escrever corretamente as equações químicas das reações que esses eletrólitos podem sofrer em solução aquosa.

- Eletrólitos fortes são substâncias que se dissociam ou se ionizam totalmente em solução aquosa.
- Eletrólitos fracos são substâncias que se ionizam parcialmente em solução aquosa.

Com o passar do tempo, serão desenvolvidas habilidades para escrevermos as equações químicas de dissociação e ionização para um grande número de substâncias em solução aquosa. Porém, são necessários atenção e alguns cuidados especiais. Para isso vamos praticar!

Vejamos alguns exemplos de eletrólitos fortes e eletrólitos fracos.

#### Eletrólitos Fortes:

- Ácidos inorgânicos fortes formados com os halogênios (exceto ácido fluorídrico, HF) e os oxiácidos de fórmula genérica  $H_nEO_{n+3}$  e  $H_nEO_{n+2}$ , como o ácido perclórico,  $HClO_4$ , e o ácido nítrico,  $HNO_3$ ;
- Hidróxidos alcalinos como o hidróxido de sódio, NaOH, e alcalino-terrosos (exceto os hidróxidos de berílio,  $Be(OH)_2$ , e de magnésio,  $Mg(OH)_2$ );
- Todos os sais, exceto os haletos e pseudo-haletos de Hg, Cd e Zn.

O que é um pseudo-haleto? Pseudo significa falso. Portanto, um pseudo-haleto é um sal que tem um comportamento químico análogo ao de um haleto ( $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$  e  $I^-$ ) real, com os seguintes metais:  $Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  e  $Hg^{2+}$ . Exemplos de pseudo-haletos são os tiocianatos ( $SCN^-$ ) e cianetos ( $CN^-$ ) formando sais como o tiocianato de mercúrio II,  $Hg(SCN)_2$ , cianeto de cádmio,  $Cd(CN)_2$  e o tiocianato de zinco,  $Zn(SCN)_2$ .

#### Eletrólitos Fracos:

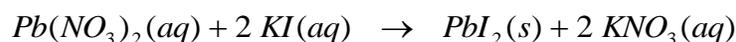
- Ácidos inorgânicos fracos como o ácido fluorídrico, HF, e demais hidroácidos e oxiácidos de fórmula genérica  $H_nEO_{n+1}$ ,  $H_nEO_n$  e  $H_nEO_{n-1}$ . Alguns exemplos são o ácido sulfuroso,  $H_2SO_3$ , ácido hipocloroso, HClO e o ácido hipofosforoso,  $H_3PO_2$ ;
- Ácidos orgânicos em geral, como o ácido acético,  $CH_3COOH$  e o ácido oxálico,  $H_2C_2O_4$ , exceto os ácidos sulfônicos e os ácidos  $\alpha$ -substituídos;
- Hidróxidos fracos como a maioria dos hidróxidos divalentes, trivalentes e tetravalentes dos metais, principalmente por serem pouco solúveis. Alguns exemplos são o hidróxido de magnésio,  $Mg(OH)_2$  e o hidróxido de alumínio,  $Al(OH)_3$ ;
- Compostos orgânicos como a dimetilhidrazina,  $(CH_3)_2N_2H_2$  e a piridina,  $C_5H_5N$ ;
- Substâncias inorgânicas como a amônia,  $NH_3$ , a hidrazina,  $N_2H_4$ ; a hidroxilamina,  $NH_2OH$ , o dióxido de carbono,  $CO_2$ , o dióxido de enxofre,  $SO_2$ , o dióxido de nitrogênio,  $NO_2$  e a água,  $H_2O$

#### OBSERVAÇÃO

Cuidado para não confundir a solubilidade de um soluto com a sua classificação como um eletrólito forte ou fraco. O sal cloreto de prata,  $AgCl$ , é um sal pouco solúvel em água ( $K_{ps} = 1,8 \times 10^{-10}$ ), entretanto é um eletrólito forte. Isto ocorre porque a parte do sal que se solubiliza se encontra completamente dissociado nos íons  $Ag^+$  e  $Cl^-$ . Por outro lado, o cloreto de mercúrio II,  $HgCl_2$ , apesar de ter uma alta solubilidade é um eletrólito fraco pois dissocia-se muito pouco em água. Podemos assim concluir que nem todos os sais pouco solúveis são eletrólitos fracos e vice versa.

#### Reações Químicas

Podemos definir uma reação química como um fenômeno associado à transformação das substâncias. A ocorrência ou não de uma reação é detectada através de uma modificação direta ou indireta, percebida no sistema em observação. Algumas modificações podem ser percebidas por algum de nossos sentidos sensoriais, as chamadas modificações diretas. Por exemplo, observamos o aparecimento de um precipitado amarelo, devido à formação do iodeto de chumbo,  $PbI_2$ , na reação entre uma solução de nitrato de chumbo,  $Pb(NO_3)_2$  e iodeto de potássio, KI,



Em uma análise química seria ideal se pudéssemos conhecer todas as reações químicas e as condições nas quais elas ocorrem. Na impossibilidade disso, podemos observar muitas reações químicas e, a partir desses experimentos, racionalizar os seus resultados e, assim, termos elementos para fazer previsões sobre reações não experimentadas ou não conhecidas. O analista deve possuir essa habilidade.

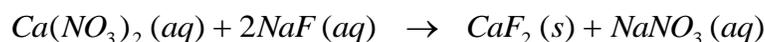
A ocorrência de uma reação pode ser prevista conhecendo-se a variação da energia livre de Gibbs,  $\Delta G$ , que a acompanha. Se  $\Delta G < 0$  uma reação química ocorre de forma espontânea; se  $\Delta G > 0$  a reação química não é espontânea no sentido indicado pela sua equação química; será espontânea justamente a reação inversa à equação química descrita. A variação de energia livre de Gibbs  $\Delta G$ , ou simplesmente energia livre, é uma função termodinâmica que combina a variação de energia,  $\Delta H$ , e a variação de entropia,  $\Delta S$ , que acompanha qualquer processo físico ou químico observado na natureza.

Mesmo se não dispusermos dos valores de  $\Delta G$ , podemos ainda prever através de regras qualitativas a possibilidade da ocorrência das reações mais comuns entre íons em soluções aquosas. Como? Ao misturarmos duas soluções eletrolíticas, como é possível saber se ocorrerá ou não a reação? A resposta a tais questões depende do conhecimento prévio da solubilidade dos eletrólitos, de seus estados físicos, se são fortes ou fracos, da força relativa de ácidos e bases, da estabilidade de complexos, da força relativa de agentes oxidantes e redutores.

Como temos que fazer? Inicialmente é necessário combinar de todas as maneiras os íons que foram misturados e analisar as combinações resultantes de acordo com as variáveis citadas no parágrafo anterior. Se, entre as novas combinações houver a formação de um eletrólito fraco, ou de um precipitado, ou de um gás, ou de um complexo, ou de uma

espécie com um novo estado de oxidação, isto indica que ocorreu uma reação química. Os casos apresentados a seguir envolvem transformações químicas e, portanto, são exemplos de reações químicas observadas na natureza ou em laboratório.

- a) A mistura de nitrato de cálcio,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ , com fluoreto de sódio,  $\text{NaF}$ , ambos eletrólitos fortes, levará a formação de um precipitado de fluoreto de cálcio,  $\text{CaF}_2$ , e um eletrólito forte nitrato de sódio,  $\text{NaNO}_3$ . Portanto, ocorre uma reação química.



Eletrólito	Eletrólito	Precipitado	Eletrólito
forte	forte		forte

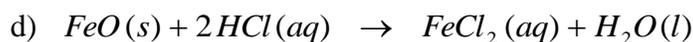
De forma análoga, os exemplos seguintes mostram evidências de reações químicas:



Eletrólito	Eletrólito	Eletrólito	Eletrólito
forte	forte	fraco	forte

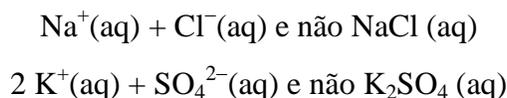


Eletrólito	Eletrólito	Gás	Eletrólito	Eletrólito
forte	forte		fraco	forte



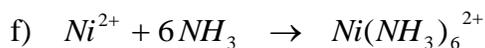
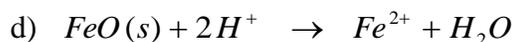
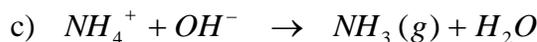
Sólido	Eletrólito	Eletrólito	Eletrólito
	forte	forte	fraco





Os gases, os precipitados, os eletrólitos fracos e os não-eletrólitos são representados por fórmulas moleculares:  $\text{CO}_2 (\text{g})$ ;  $\text{Cl}_2 (\text{g})$ ;  $\text{CaF}_2 (\text{s})$ ;  $\text{NH}_3 (\text{aq})$ ;  $\text{H}_2\text{O} (\text{l})$ ;  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6(\text{aq})$ . Em se tratando de soluções aquosas, o símbolo (aq) é geralmente omitido a menos que seja importante para destacar alguma característica deste fato. Também o símbolo (l) para a água líquida não é representado. A equação química deve mostrar apenas as espécies que participam diretamente da reação química; as espécies que não participam do processo reativo, os íons espectadores, podem ser omitidos sem que nenhuma informação importante seja perdida.

Utilizando as convenções estabelecidas, as equações químicas dos exemplos de (a) até (g), podem ser representadas por:



### Autoavaliação

1. Defina o que deve ser entendido por Química Analítica.
2. O que é uma solução?

3. Podemos ter soluções líquidas cujo solvente não seja água? Dê dois exemplos de soluções líquidas não aquosas.
4. Defina o conceito de eletrólitos fortes e eletrólitos fracos. Dê alguns exemplos de espécies químicas que se comportam como eletrólitos em solução aquosa.
5. Qual o critério físico-químico que indica se uma reação ocorre espontaneamente, a uma dada temperatura e pressão?
6. Escreva as equações químicas que descrevem as seguintes reações químicas:
  - a. Carbonato de sódio,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , e ácido clorídrico,  $\text{HCl}$ .
  - b. Cloreto de cálcio,  $\text{CaCl}_2$ , e nitrato de prata,  $\text{AgNO}_3$ .
  - c. Ácido acético,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , e nitrato de prata,  $\text{AgNO}_3$ .
  - d. Cloreto de ferro (III),  $\text{FeCl}_3$ , e hidróxido de sódio,  $\text{NaOH}$ .
  - e. Cloreto de prata,  $\text{AgCl}$ , e amônia,  $\text{NH}_3$ .
  - f. Sulfeto de ferro (II),  $\text{FeS}$ , e ácido clorídrico,  $\text{HCl}$ .
  - g. Cianeto de sódio,  $\text{NaCN}$ , e ácido clorídrico,  $\text{HCl}$ .
  - h. Hidróxido de sódio,  $\text{NaOH}$ , e cloreto de bário,  $\text{BaCl}_2$ .
  - i. Cromato de potássio,  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ , e cloreto de bário,  $\text{BaCl}_2$ .
  - j. Mistura de dicromato de potássio,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , cloreto de ferro (II),  $\text{FeCl}_2$ , e ácido sulfúrico,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .