

Química Analítica Qualitativa: identificação de cátions e ânions

Profa. Dra. Mariza Pires de Melo

Química analítica qualitativa

- Analise qualitativa → **análise descritiva de quais íons estão presentes**



Envolve a separação e identificação de cátions e ânions inorgânicos



Envolve uma série de reações ordenadas



A ordem das reações é importante no processo de separação

Equilíbrios importantes

Equilíbrios e Constantes de Equilíbrio Importantes na Química Analítica			
Tipo de Equilíbrio	Nome e Símbolo	Exemplo Típico	Expressão da Constante
Dissociação da água	Constante do produto iônico, K_w	$2 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$	$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$
Equilíbrios heterogêneos entre uma substância pouco solúvel e seus íons em uma solução saturada	Produto de solubilidade, K_{ps}	$\text{BaSO}_4(s) \rightleftharpoons \text{Ba}^{2+}(aq) + \text{SO}_4^{2-}(aq)$ 	$K_{ps} = [\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}]$
Dissociação de um ácido ou base fraca	Constante de dissociação, K_a ou K_b	$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{CH}_3\text{COO}^-$ $\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{OH}^- + \text{CH}_3\text{COOH}$	$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$ $K_b = \frac{[\text{OH}^-][\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}$
Formação de um íon complexo	Constante de formação, K_f	$\text{Ni}^{2+} + 4 \text{CN}^- \rightleftharpoons \text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$	$K_f = \frac{[\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}]}{[\text{CN}^-]^4[\text{Ni}^{2+}]}$
Equilíbrio de oxidação-redução	K_{redox}	$\text{MnO}_4^- + 5\text{Fe}^{2+} + 8\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 5\text{Fe}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$	$K_{\text{redox}} = \frac{[\text{Mn}^{2+}][\text{Fe}^{3+}]^5}{[\text{MnO}_4^-][\text{Fe}^{2+}]^5[\text{H}^+]^8}$

Regras de Solubilidade em água



 Sais derivados de ânions de ácidos fortes, no geral, são solúveis



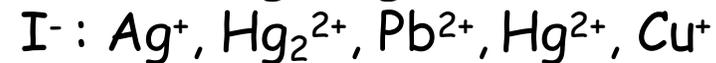
 Sais derivados de ânions de ácidos fracos, no geral, são insolúveis



 Todos os nitratos são solúveis

 A maioria sulfatos são insolúveis (Ba^{2+} e Sr^{2+}) ou pouco solúveis (Pb^{2+} , Ca^{2+} , Ag^+ , Hg_2^{2+})

 Em geral Cl^- , Br^- , I^- são solúveis, exceto  : Cl^-/Br^- : Ag^+ , Hg_2^{2+} , Pb^{2+}



 ClO_4^- são solúveis, exceto  : K^+ e NH_4^+

 Os fluoretos são insolúveis, exceto  : Ag^+ , NH_4^+ e Metais alcalinos

Regras de Solubilidade em água



+  Os sais de metais alcalinos, na sua maioria, são solúveis

 Os hidróxidos, em geral, são insolúveis.

 Hidróxidos de NH_4^+ e dos metais alcalinos são solúveis

 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ é insolúvel

  $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Sr}(\text{OH})_2$, e $\text{Ba}(\text{OH})_2$ são moderadamente solúveis.

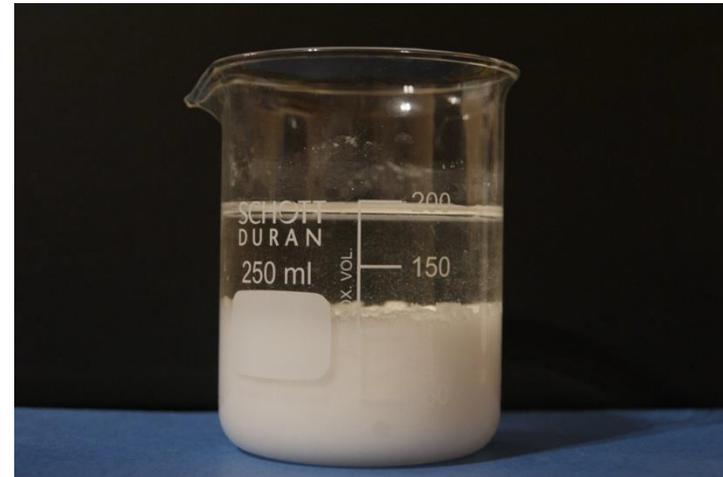
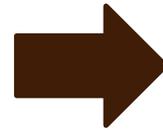
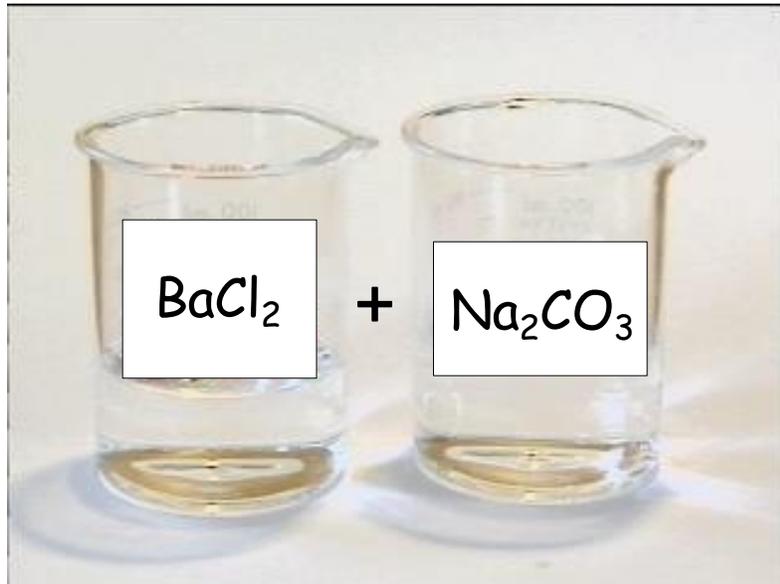
 Os hidrogenosais (bissulfato, bicarbonato) são todos solúveis.

 Os fosfatos são insolúveis exceto de NH_4^+ e dos metais alcalinos.

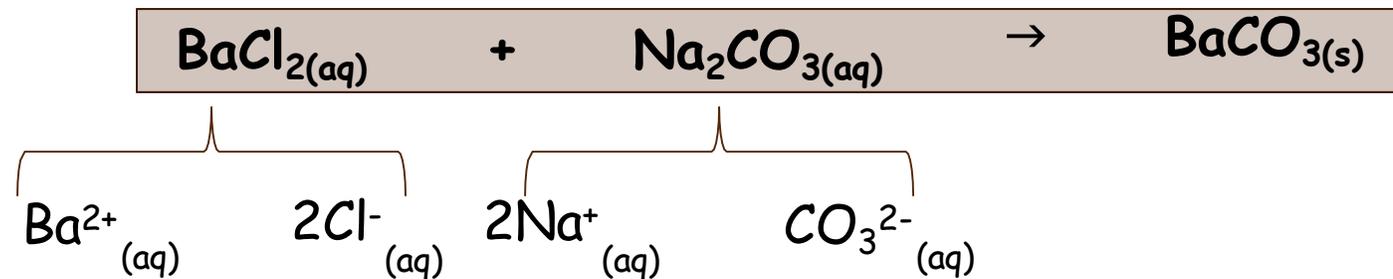
 Os sulfetos de metais alcalinos terrosos são solúveis.

 Os acetatos e nitritos são solúveis,
  aqueles formados com Ag^+ são pouco solúveis.

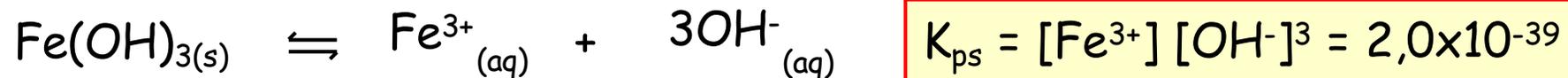
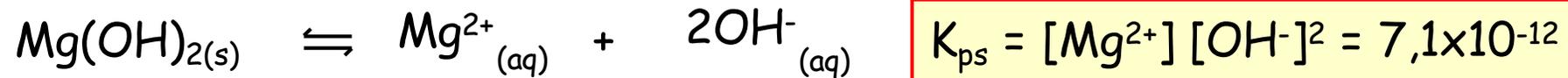
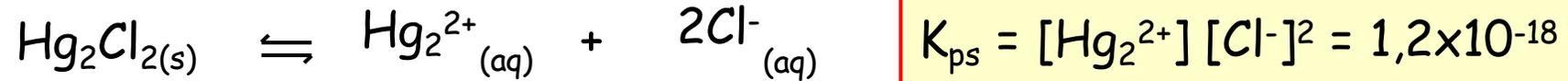
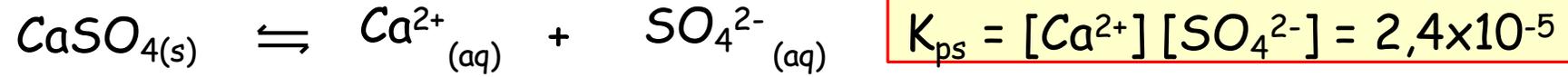
Equilíbrios em Sistemas Heterogêneos



Solução saturada de BaCO_3



Constantes do Produto de Solubilidade (água/25°C)



Constantes de Produtos de Solubilidade a 25°C

Composto	Fórmula	Kps
Sulfato e cálcio	CaSO_4	$2,4 \times 10^{-5}$
Carbonato de bário	BaCO_3	$5,0 \times 10^{-9}$
Fluoreto de cálcio	CaF_2	$3,9 \times 10^{-11}$
Cloreto de prata	AgCl	$1,82 \times 10^{-10}$
Brometo de prata	AgBr	$5,0 \times 10^{-13}$
Iodeto de prata	AgI	$8,3 \times 10^{-17}$
Carbonato de prata	Ag_2CO_3	$8,1 \times 10^{-12}$
Sulfeto de zinco	$\text{ZnS} (\alpha)$	$2,0 \times 10^{-25}$
	$\text{ZnS} (\beta)$	$3,0 \times 10^{-23}$
Sulfeto de cobre (II)	CuS	$8,0 \times 10^{-37}$
Hidróxido de alumínio	$\text{Al}(\text{OH})_3$	$3,0 \times 10^{-34}$
Hidróxido de ferro (III)	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	$2,0 \times 10^{-39}$
Hidróxido de cálcio	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	$6,5 \times 10^{-6}$
Hidróxido de magnésio	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	$7,1 \times 10^{-12}$

A expressão da Constante do Produto de Solubilidade pode ser empregada para:

- Calcular a solubilidade de uma substância
- Determinar a constante do produto de solubilidade
- Estimar a mínima concentração de uma das espécies (cátion ou ânion) que pode estar presente em um sistema para que ocorra ou não a precipitação
- Muito utilizada na separação de cátions e ânions

Marcha analítica Analítica

Classificação analítica dos cátions

Grupo I	Na ⁺	K ⁺	NH ₄ ⁺	Li ⁺				
Grupo II	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Sr ²⁺	Ba ²⁺				
Grupo III	Cr ³⁺	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Mn ²⁺	Ni ²⁺	Co ²⁺	Zn ²⁺	Al ³⁺
Grupo IV A	Cu ²⁺	Cd ²⁺	Pb ²⁺	Hg ²⁺	Bi ³⁺			
Grupo IV B	As ³⁺	As ⁵⁺	Sb ³⁺	Sb ⁵⁺	Sn ²⁺	Sn ⁴⁺		
Grupo V	Ag ⁺	Hg ₂ ²⁺	Pb ²⁺					

Grupo I: não possui um reagente específico para separá-los e a identificação de cada um deve ser feita numa solução contendo todos os íons sem prévia separação.

Grupo II: íons dos metais alcalinos terrosos, caracterizados pela **insolubilidade** de seus carbonatos e pela solubilidade de seus sulfetos em água

Grupo III: formam **precipitados** com sulfeto de amônio em meio neutro ou amoniacal; são precipitados como hidróxidos; não reagem com HCl e não formam sulfetos insolúveis em ácido mineral diluído.

grupo IV: não reagem com HCl, mas formam sulfetos insolúveis (**precipitados**) em ácido mineral diluído

Grupo V: reagem com cloretos formando **precipitados**

A importância da formação de precipitados

Grupo	Reagentes precipitantes de grupo	Cátions constituintes
I	Não possui reagentes de grupo	Na^+ , K^+ e NH_4^+
II	CO_3^{-2}	Mg^{2+} , Ba^+ , Na^{2+} e Sr^{2+}
III	S^{-2} em meio amoniacal	Fe^{3+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , e Mn^{2+}
IVA	S^{-2} em meio ácido diluído	Hg^{2+} , Pb^{2+} , Bi(III) , Cu^{2+} e Cd^{2+}
IVB	S^{-2} em meio ácido diluído	As(III) , As(V) , Sb(III) , Sb(V) , Sb^{2+} e Sn^{4+}
V	Cl^-	Ag^+ , Pb^{2+} e Hg_2^{2+}

A importância dos diferentes Kps na separação de cátions (marcha analítica

