

# 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**

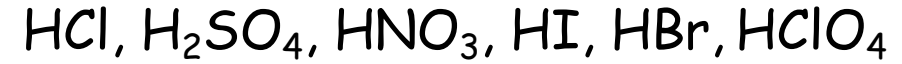
# Equilíbrios importantes


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	$K_{\text{redox}}$	$\text{MnO}_4^- + 5\text{Fe}^{2+} + 8\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 5\text{Fe}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$	$K_{\text{redox}} = \frac{[\text{Mn}^{2+}][\text{Fe}^{3+}]^5}{[\text{MnO}_4^-][\text{Fe}^{2+}]^5[\text{H}^+]^8}$

# Regras de Solubilidade em água



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





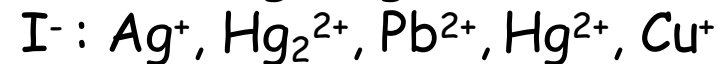
 Sais derivados de ânions de ácidos fracos, no geral, são insolúveis





 Todos os nitratos são solúveis

 A maioria sulfatos são insolúveis ( $\text{Ba}^{2+}$  e  $\text{Sr}^{2+}$ ) ou pouco solúveis ( $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Hg}_2^{2+}$ )

 Em geral  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$  são solúveis, exceto  :  $\text{Cl}^-/\text{Br}^-$  :  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Hg}_2^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$



  $\text{ClO}_4^-$  são solúveis, exceto  :  $\text{K}^+$  e  $\text{NH}_4^+$

 Os fluoretos são insolúveis, exceto  :  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$  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  $\text{NH}_4^+$  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.

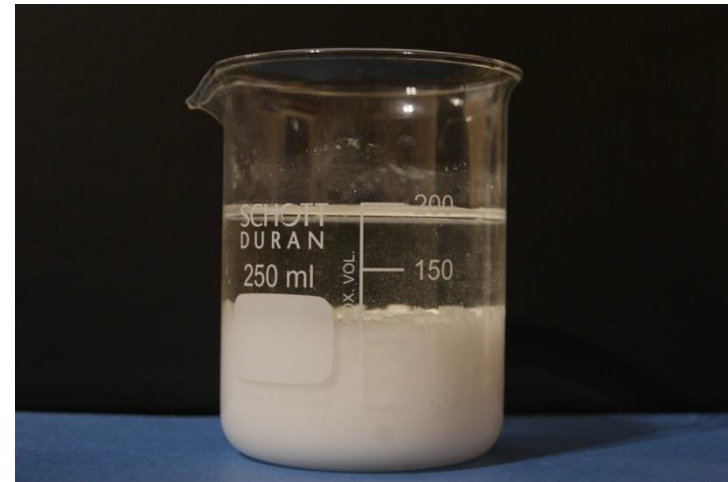
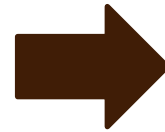
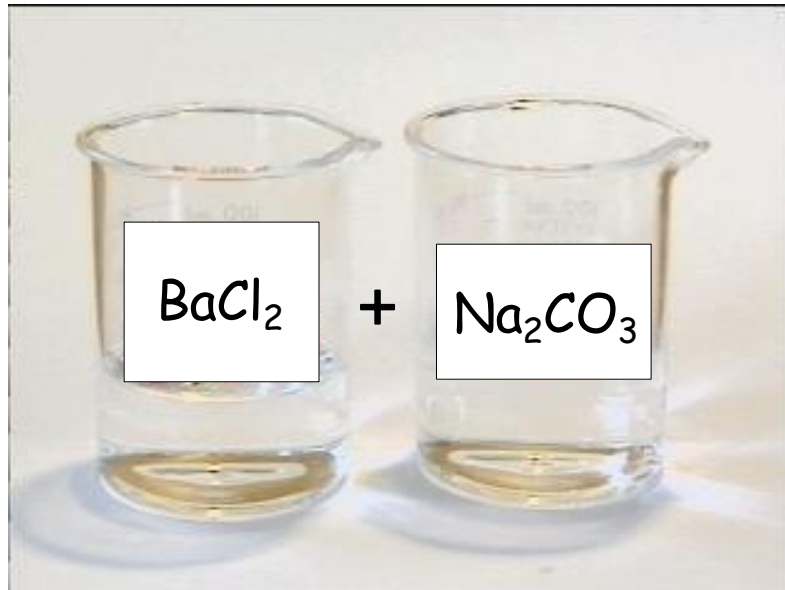
 Os hidrogenosais (bissulfato, bicarbonato) são todos solúveis.

 Os fosfatos são insolúveis exceto de  $\text{NH}_4^+$  e dos metais alcalinos.

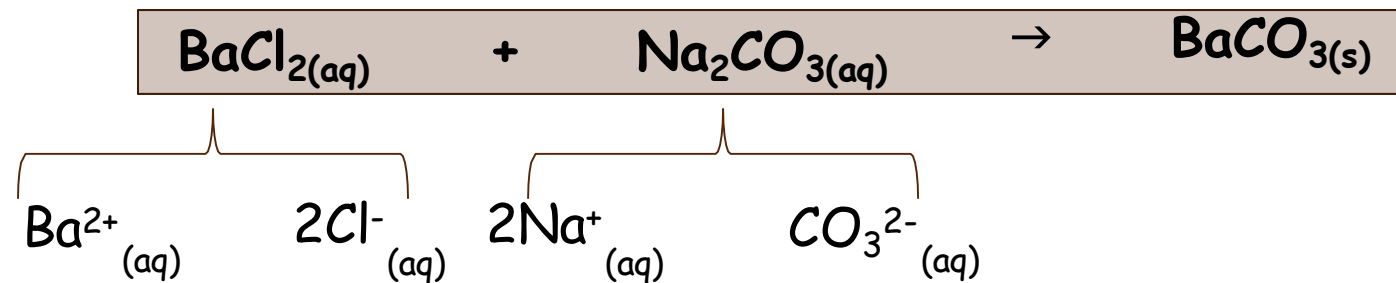
 Os sulfetos de metais alcalinos terrosos são solúveis.

 Os acetatos e nitritos são solúveis,  
  aqueles formados com  $\text{Ag}^+$  são pouco solúveis.

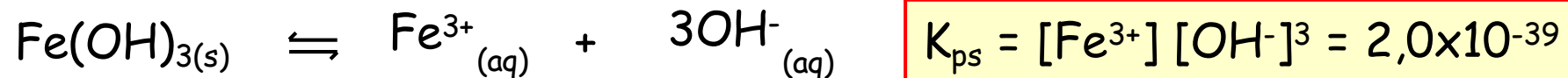
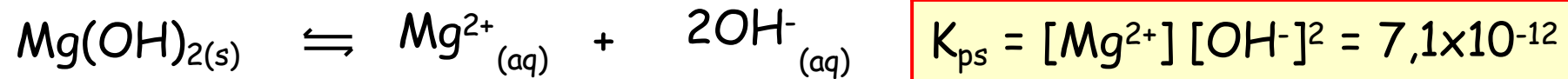
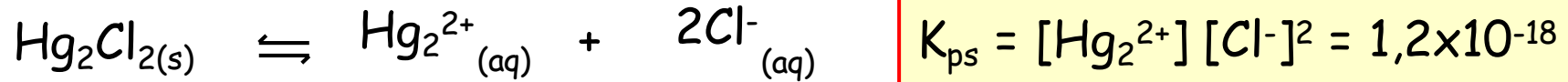
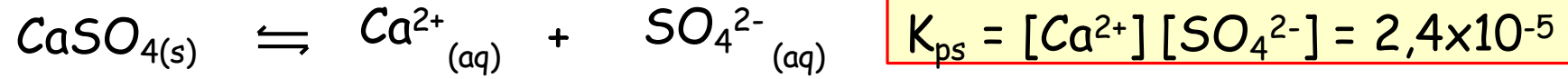
# Equilíbrios em Sistemas Heterogêneos



Solução saturada de  $\text{BaCO}_3$



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



## Constantes de Produtos de Solubilidade a 25°C

<b>Composto</b>	<b>Fórmula</b>	<b>Kps</b>
Sulfato e cálcio	$\text{CaSO}_4$	$2,4 \times 10^{-5}$
Carbonato de bário	$\text{BaCO}_3$	$5,0 \times 10^{-9}$
Fluoreto de cálcio	$\text{CaF}_2$	$3,9 \times 10^{-11}$
Cloreto de prata	$\text{AgCl}$	$1,82 \times 10^{-10}$
Brometo de prata	$\text{AgBr}$	$5,0 \times 10^{-13}$
Iodeto de prata	$\text{AgI}$	$8,3 \times 10^{-17}$
Carbonato de prata	$\text{Ag}_2\text{CO}_3$	$8,1 \times 10^{-12}$
Sulfeto de zinco	$\text{ZnS} (\alpha)$	$2,0 \times 10^{-25}$
	$\text{ZnS} (\beta)$	$3,0 \times 10^{-23}$
Sulfeto de cobre (II)	$\text{CuS}$	$8,0 \times 10^{-37}$
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

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

**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	$\text{Na}^+$ , $\text{K}^+$ e $\text{NH}_4^+$
II	$\text{CO}_3^{-2}$	$\text{Mg}^{2+}$ , $\text{Ba}^+$ , $\text{Na}^{2+}$ e $\text{Sr}^{2+}$
III	$\text{S}^{-2}$ em meio amoniacal	$\text{Fe}^{3+}$ , $\text{Al}^{3+}$ , $\text{Cr}^{3+}$ , $\text{Ni}^{2+}$ , $\text{Co}^{2+}$ , $\text{Zn}^{2+}$ , e $\text{Mn}^{2+}$
IVA	$\text{S}^{-2}$ em meio ácido diluído	$\text{Hg}^{2+}$ , $\text{Pb}^{2+}$ , $\text{Bi(III)}$ , $\text{Cu}^{2+}$ e $\text{Cd}^{2+}$
IVB	$\text{S}^{-2}$ em meio ácido diluído	$\text{As(III)}$ , $\text{As(V)}$ , $\text{Sb(III)}$ , $\text{Sb(V)}$ , $\text{Sb}^{2+}$ e $\text{Sn}^{4+}$
V	$\text{Cl}^-$	$\text{Ag}^+$ , $\text{Pb}^{2+}$ e $\text{Hg}_2^{2+}$

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

