**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE
JANEIRO**

Instituto de Química

Departamento de Química Analítica

**Caderno Digital da Disciplina IQA123-
Química Analítica Farmacêutica**

**Professores: Claudio Cerqueira Lopes e Rosangela
Sabbatini Capella Lopes**

Caderno Digital da Disciplina: IQA123- Química Analítica Farmacêutica

Neste caderno digital as notações das aulas da disciplina IQA123- Química Analítica Farmacêutica, são disponibilizadas aos alunos do curso da Faculdade de Farmácia- UFRJ, com o objetivo de facilitar o aprendizado dos conceitos fundamentais da Química Analítica Qualitativa, visando aumentar a dinâmica das aulas teóricas, facilitando a aplicação de exercícios e discussão de temas atuais, os quais interagem com o conteúdo da ementa, como por exemplo, as aplicações da Química Analítica nas seguintes áreas: farmacêutica, saúde, forense, meio ambiente, etc.

Este caderno digital não deve ser comercializado ou usado em hipótese alguma para substituir a bibliografia recomendada, tendo em vista que a leitura de outras obras de autores de Química Analítica Qualitativa, são de fundamental importância para consolidar o conjunto de conhecimentos a ser adquirido pelos alunos e alunas da disciplina IQA123- Química Analítica Farmacêutica no semestre letivo.

Agradecemos aos ex-alunos e ex-alunas da disciplina IQA123- Química Analítica Farmacêutica, que nos cederam várias fotos e gravuras deste caderno digital, sem fins lucrativos e para o uso didático de todos.

Finalmente, o nosso reconhecimento e gratidão aos professores que nos antecederam ministrando esta disciplina, desde a Faculdade Nacional de Farmácia- UFRJ, na Praia Vermelha- Urca até o Instituto de Química da UFRJ, na Cidade Universitária, a saber: Professor Donaldson Medina Quintella, Professora Alice Correia Martins, Professora Cecília Edna dos Santos Pereira e Professor Deusédu Rocha Pinto, todos responsáveis por construir os alicerces dos fundamentos teóricos da Química Analítica Qualitativa para nós, com as suas experiências acadêmicas e dedicação ao ensino de graduação na UFRJ.

Claudio Cerqueira Lopes e Rosangela Sabbatini Capella Lopes

Professores Titulares do Instituto de Química

Departamento de Química Analítica

Universidade Federal do Rio de Janeiro

Instituto de Química

Departamento de Química Analítica

IQA123- QUÍMICA ANALÍTICA FARMACÊUTICA

1) Avaliações:

- a) Primeira Avaliação Teórica;
- b) Segunda Avaliação Teórica;
- c) Exame Final;
- d) Exame de Segunda Chamada.

2) Critérios de Avaliação:

- a) $(1PT + 2 PT) / 2$; $MP >$ ou igual a 7,0= APROVADO;
- b) $(1PT + 2 PT) / 2$; $MP <$ ou igual a 3,0= REPROVADO;
- c) $(1PT + 2 PT) / 2$; $MP > 3,1$ ou $< 6,9$ = EXAME FINAL;
- d) EXAME FINAL + $MP/2 = MF >$ ou igual a 5,0= APROVADO;
- e) EXAME FINAL + $MP/2 = MF <$ ou igual a 4,9= REPROVADO;
- f) O exame de segunda chamada substitui uma das avaliações gerando uma $MF >$ ou igual a 5,0= APROVADO, entretanto com uma $MF <$ ou igual a 4,9= REPROVADO.

3) Programa

- a) Definições de Química Analítica Qualitativa e Quantitativa;
- b) Amostras;
- c) Reagentes- Gerais, Específicos e Sensíveis;
- d) Análise por via seca e por via úmida;
- e) Dissociação e poder iônico da água;
- f) Teoria Ácido-Base, Arrhenius, Bronsted- Lowry, Lewis e Pearson;
- g) Cálculo do pH de soluções de ácidos e bases fortes, fracas e muito fracas;
- h) Cálculo do pH de soluções tampão ácida e básica;
- i) Cálculo do pH de soluções de substâncias anfóteras;
- j) Neutralização e Hidrólise;
- k) Cálculo do pH de soluções salinas;
- l) Produto de Solubilidade;
- m) Compostos de Coordenação;
- n) Oxido Redução.

4) Bibliografia

- a) Arthur I. Vogel- Química Analítica Qualitativa 5a Edição; Editora Mestre Jou;
- b) Alexéev- Análise Qualitativa, Editora Portuguesa Lopes da Silva;
- c) Skoog/West/Holler/Crouch's Fundamentals of Analytical Chemistry, 9th, Thomson Brooks/Cole.
- d) <https://lasape.iq.ufrj.br/cursos-graduacao.html>

Química Analítica

É um conjunto de processos empregados para conhecer a natureza de uma ou mais substâncias químicas (Química Analítica Qualitativa) e determinar os componentes de uma mistura na sua razão percentual (Química Analítica Quantitativa).

Professor Donaldson Medina Quintella, catedrático da Faculdade Nacional de Farmácia (1925-1960).

Testes Qualitativos

Representação da estrutura química de um triglicerídeo, um derivado da glicerina.

Mencionar o alto teor de triglicerídeos encontrado no sangue dos esquimós e a baixa incidência de doenças cardíacas nestas populações, comparativamente as várias populações multirraciais urbanas que apresentam altos índices de ataques cardíacos com o aumento de triglicerídeos.

O controle de metais pesados em rios que abastecem com água potável as grandes cidades.

Como monitorar o despejo de esgoto doméstico em lagoas, rios e outros mananciais importantes no Estado do Rio de Janeiro.

Porque a Departamento Geral de Homicídios e Proteção à Pessoa da Polícia Civil do Rio de Janeiro apresentam altos índices qualitativos e quantitativos de resolução de crimes.

Detecção de drogas ilícitas com testes do tipo Elisa.

Detecção de vírus da COVID-19 através de testes para detecção do RNA.

Química Analítica Qualitativa - Ensaio preliminares em amostras:

São utilizados para conhecer o tipo de técnica experimental a ser empregada no laboratório em função do estado ou modo físico das amostras.

a) Sólido metálico:

a.1) Qualitativo: Ditzona

a.2) Quantitativo: EDTA

b) Sólidos não- metálicos:

Sais inorgânicos (NaCl, via úmida)

Sais organometálicos (oxalato de sódio) (via úmida)

c) Líquidos:

Contendo soluções de cátions e ânions (via úmida)

Líquidos contendo sais deliquescentes (MgCl_2) (via úmida)

d) Gasometria:

Análise de gases

d.1) Oxigênio: $3 \text{O}_2 \xrightarrow{\text{descarga elétrica}} 2 \text{O}_3$; ($\text{O}=\text{O}^+ - \text{O}^-$)

Amarelo

Incolor

d.2) Dióxido de carbono:

Fonte de dióxido de carbono pode ser também gelo seco.

Deteção de dióxido de carbono através de uma solução de hidróxido de bário.

Proposta mecânica de formação de carbonato de bário.

Solubilização de amostras

Iremos submeter as amostras sólidas na seguinte escala de solvente:

a) Água:

Processo físico: solubilização

Água + sal / água + açúcar / água + leite em pó → nesses casos não há reação
lecitinas de soja

Processo químico: dissolução

Água + acetato de sódio → ácido acético + hidróxido de sódio

b) Ácido clorídrico:

O tratamento de amostras com ácido clorídrico gera cloretos solúveis.

c) Ácido nítrico:

Formação de nitratos solúveis.

d) Água régia:

É constituída de uma mistura de HCl + HNO₃ na proporção 3 :1.

SnS + água régia → SnSO₄ (solúvel)

Reagente:

É toda substância capaz de promover uma transformação química na amostra a ser analisada. Este processo pode ser comprovado pelas novas propriedades químicas e físicas do produto resultante.

a) Formação de precipitados:

b) Desprendimento de gases:

c) Mudança de cor:

d) Dissolução de precipitados:

Cloreto de diamin prata I

Classificação dos reagentes

Reagentes Gerais: são reagentes que apresentam o mesmo tipo de reação com substâncias da mesma natureza.

Reação da fenolftaleína em meio ácido produzindo o 3,3-bis (4-hidroxifenil) isobenzofurana-1(3H) - ona (ftalido) e com base formando o 2- (4-hidroxifenil) (4-oxociclohexa-2,5 dienilideno) benzoato de sódio (quinona).

Lapachol

Ipê Roxo

Ipê roxo

Ipê rosa

Ipê amarelo

Reagentes Específicos: São aqueles que promovem reações específicas em determinadas condições experimentais definidas.

Detecção de Ni^{++} com o reagente dimetilglioxima:

Ni^{++} solução de coloração verde precipitado róseo.

Detecção de sêmen com Fenolftaleína Bifosfato Tetrassódio:

A enzima fosfatase ácida é muito abundante no sêmen irá clivar a função fosfato.

Reagentes sensíveis: Esses reagentes são aqueles que em condições experimentais definidas, permitem analisar amostras em quantidades da ordem de 10^{-6} do grama (1:1.000.000ppm). Nessa classe de reagentes encontramos muitas aplicações na Química Analítica Forense, um ramo da química forense no qual a perícia criminal auxilia a justiça na elucidação de crimes contra a vida. Descrevemos abaixo a detecção de sangue oculto empregando o reagente luminol com a formulação de Weber.

Reação de Quimiluminescência; Detecção de sangue oculto.

HG= Hemoglobina ou
meta HG= Meta- hemoglobina

O luminol interage com o ferro coordenado da hemoglobina (Fe^{+2}) ou da meta-hemoglobina (Fe^{+3}), formando uma reação de quimiluminescência característica dessa substância em contato com o sangue oculto, emitindo a luz azul intensa, podendo ser observada mesmo após decorridos 15 anos do óbito. Uma tecnologia adequada para determinação do tempo post mortem de cadáveres.

O Farmacêutico é um profissional qualificado para atuar em Comissões de Combate a Infecção Hospitalar (CCIH) devido a sua formação multidisciplinar.

A detecção de sangue oculto na concentração de 1: 1.000.000, em unidades hospitalares tem como objetivo avaliar os processos de desinfecção em materiais cirúrgicos, bombas de hemodiálise, salas de cirurgia, centros de terapias intensivas, centros cirúrgicos, centrais de material esterilizado etc.

A contaminação com sangue oculto no ambiente hospitalar tem sido apontada por relatos recentes da literatura, como uma das fontes de transmissão cruzada do vírus da hepatite C em unidades de hemodiálise, sendo um indicativo potencial para viabilizar a presença de outros microrganismos patogênicos, tais como: bactérias e fungos, nos diversos setores hospitalares, aparelhos endoscópicos, bombas efusoras, cateteres, etc.

Reação de Bioluminescência; Detecção de ATP (células)

A tecnologia Lighting envolvendo a detecção de ATP (Adenosina Trifosfato) indica a presença de células em materiais cirúrgicos, unidades de terapia intensiva, indústrias de alimentos etc. Podemos através da reação descrita abaixo, validar processos de limpeza e higienização nestas tarefas importantes tarefas para a qualidade de vida das pessoas:

Nos processos de quimiluminescência (luminol) e bioluminescência (ATP) a emissão de fótons, permite uma determinação semiquantitativa das matrizes sangue e células através de um luminometro portátil.

Kit Luminol - UFRJ com luminometro portátil *System Sure II* da Hygiena.

Modalidades da análise da amostra

Exame de via seca

- **Via Seca- O reagente químico é a chama.**

Teste de chama com Na^+ , Cu^{+2} , Ca^{+2} , Li^+ .

Após o toque da alça de platina com o respectivo íon na zona de fusão será observada uma cor característica, indicativa para identificação desta espécie iônica. O exame confirmatório somente poderá ser obtido com a via úmida.

(Cu^{++}) – Esverdeado – Amarelo – Azul

(Na^+) – Amarelo alaranjado

(Li^+) – Verde musgo

(Sr^{++}) – Vermelho carnesin

(Ni⁺⁺) – Verde atlântico

(H₃BO₃) – Verde alface

(Ca⁺⁺) – Vermelho alaranjado

(Ba⁺⁺) – Amarelo esverdeado

(Li⁺) - Vermelho escarlate

(K⁺) - Violeta

A chama é o resultado da queima de um hidrocarboneto de baixo peso molecular (metano ou propano e butano). Esse reagente é utilizado para o teste de via seca que ao contato com a solução de íon metálico, irá resultar em uma coloração característica. Esse teste **NUNCA** poderá ser considerado como um teste afirmativo ou conclusivo, e sim indicativo para o tipo de cátion que você está trabalhando.

Ao levarmos uma solução de íon metálico suportado em uma alça de platina à zona de fusão da chama, iremos observar instantaneamente a evaporação do solvente (água), e subseqüentemente a transformação do íon metálico sólido em análise para o estado gasoso (processo de sublimação), passagem do sólido para o gasoso. Estas condições de altas temperaturas, são as ideais para que ocorra esse tipo de transformação.

O sólido absorve energia para atingir o estado gasoso excitado, retornando ao estado fundamental, emitindo nesta etapa uma energia em um comprimento de onda específico perceptível ao olho humano, sobre a forma de uma cor característica, relacionada com a configuração eletrônica do íon metálico submetido à modalidade de exame por via seca.

Grupos Analíticos da Via Úmida

É uma modalidade de análise que em nosso curso iremos utilizar para identificar cátions e anions, através dos mais variados reagentes de grupos e solventes, fornecendo resultados qualitativos com bastante precisão. Portanto, afirmaremos que a via úmida é uma modalidade de análise inequívoca e conclusiva dentro dos propósitos e objetivo da disciplina IQA123- Química Analítica Farmacêutica.

Inicialmente a análise por via úmida, utiliza operações inseridas nos exames preliminares, que devem ser realizados obrigatoriamente

antes da análise por via úmida, com o objetivo de direcionar a obtenção de resultados confiáveis na amostra em análise.

Parâmetros que devem ser considerados nos ensaios preliminares:

a) Cor: soluções coloridas, em geral possuem metais pesados ou de transição, como por exemplo Fe^{3+} que apresenta coloração amarela, Cu^{2+} - azul, Cr^{3+} - verde, Co^{2+} - rosa, Ni^{2+} - verde. As amostras que não apresentam cor, podem ser uma indicação de que não possuem metais de transição na sua composição. Por outro lado, devem ser constituídos por sais do cátion amônio, metais alcalinos e/ou alcalinos terrosos.

b) pH: soluções de cátions de metais de transição apresentam o pH ácido, por exemplo o Fe^{3+} , é solúvel em $\text{pH}=2,19$, porém em um pH mais alto 3,2 já forma precipitado de $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Outro exemplo de formação de hidróxidos metálicos, ocorre durante o tratamento da água para consumo humano. Iniciando-se pela decantação, seguida pela filtração e principalmente pela floculação, quando é processada a adição de sulfato de alumínio, nestas condições ocorre a precipitação deste metal sob a forma de $\text{Al}(\text{OH})_3$, carreando consigo o material particulado presente na água durante o tratamento químico.

Soluções de sais constituídos por ácido fraco e base forte, apresentam um pH na faixa alcalina. Exemplo: acetato de sódio;

Soluções de sais constituídos por ácido forte e base fraca, apresentam um pH na faixa ácida. Exemplo: cloreto de amônio;

c) Fe^{3+} , a pesquisa desse cátion é realizada segundo a equação abaixo:

$\text{Fe}^{3+} + 3 \text{SCN}^- \rightarrow \text{Fe}(\text{SCN})_3$; essa molécula neutra, pode ser extraída em éter etílico ou álcool amílico. Também se forma uma série de complexos, tais como: $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{+2}$, $[\text{Fe}(\text{SCN})_2]^+$, $[\text{Fe}(\text{SCN})_4]^-$, $[\text{Fe}(\text{SCN})_5]^{-2}$, $[\text{Fe}(\text{SCN})_6]^{-3}$ e $[\text{Fe}(\text{SCN})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$.

A composição do produto em solução depende, principalmente, das quantidades relativas de ferro III e do tiocianato presentes.

d) NH_4^+ : O cátion amônio deve ser o primeiro a ser pesquisado nos ensaios preliminares, porque ao longo do processo de separação e identificação de uma mistura de cátions até o 5º grupo analítico, adicionamos várias vezes a solução em exame, reagentes que contém o cátion amônio, tais como: cloreto de amônio, hidróxido de amônio, carbonato de amônio etc. Desta forma, ao final de nossa pesquisa de cátions não poderíamos

saber se o cátion NH_4^+ , foi adicionado ou já estava presente na mistura original.

Papel de tornassol rosa $\rightarrow$ azul

e) Mn^{2+} a pesquisa do cátion manganês deve ser realizada na presença do $\text{NaBiO}_3/\text{HNO}_3$.

f) Teste de hidrólise: diluir 1ml da amostra para o volume de 10ml com água destilada. Havendo a formação do precipitado, constataremos a presença de um hidróxido metálico de transição, visto que metais alcalinos e alcalinos terrosos não formam precipitados nestas condições.

Grupos Analíticos ou Via Úmida

É uma modalidade de análise pela qual em nosso curso identificamos cátions e ânions de modo conclusivo.

Portanto a via seca é indicativa e a via úmida é conclusiva.

Pela via úmida utilizando os mais variados tipos de reagentes e solventes, serão obtidos resultados qualitativos com precisão. Portanto, podemos afirmar que a via úmida ao contrário da via seca é uma modalidade de análise inequívoca e conclusiva dentro dos propósitos e objetivos das disciplinas IQA123 e IQA124.

GRUPOS	CÁTIONS	REAGENTES	PRECIPITADO
1º	Ag^{+1} , Hg_2^{+2} , Pb^{++}	HCl	Cloretos
2º	Cu^{+2} , Cd^{+2} , Bi^{+3} Sn^{+2} , Sn^{+4} , Sb^{+3} ,	HCl, H_2S	Sulfetos e Hidróxidos

	$\text{Sb}^{+5}, \text{As}^{+3}, \text{As}^{+5}$		
3º	$\text{Ni}^{+2}, \text{Co}^{+2}, \text{Fe}^{+3},$ $\text{Mn}^{+2}, \text{Cr}^{+3}, \text{Zn}^{+2}$ $\text{Al}^{+3}, \text{UO}_2^{+2}$	NH_4OH NH_4Cl H_2S	Sulfetos e Hidróxidos
4º	$\text{Ca}^{+2}, \text{Ba}^{+2}, \text{Sr}^{+2}$.	NH_4OH NH_4Cl $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	Carbonatos
5º	$\text{Na}^{+1}, \text{Li}^{+1}, \text{K}^{+1},$ $\text{Mg}^{+2},$ NH_4^{+1}	*	*

Os cátions do 5º grupo tendem a formar ligações iônicas, portanto não formam precipitados nas condições de precipitação da via úmida, apresentam-se como cátions solúveis no meio aquoso.

Teoria Ácido-Base

I) Teoria de Arrhenius (1880 – 1890)

O sueco Svante Arrhenius (1859-1927).

Foi a primeira tentativa de explicar as propriedades iônicas exibidas por determinadas substâncias em soluções aquosas, particularmente para substâncias como ácidos e bases.

Assim, ao H^+ foram atribuídas propriedades ácidas e ao grupo hidroxila (OH^-), propriedades básicas.

Entretanto, esta teoria conduzia a situações muito difíceis de serem explicadas, como por exemplo:

A molécula da glicose possui cinco grupamentos OH^- , porém a solução aquosa dessa substância não apresenta o pH alcalino.

Os íons carbonatos não apresentam grupos OH^- em sua estrutura química, porém, as moléculas contendo este íon tem propriedades básicas, ex: $Na_2CO_3 + 2 H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3 + 2 NaOH$ (base forte). Finalmente, a molécula do gás amônia (NH_3) possui átomos de hidrogênio, porém, nenhum deles é dissociado em água, pelo fato desta substância ser uma base, em solução aquosa, gerando hidróxido de amônio, $NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4OH$, com propriedades químicas bastante definidas.

A verdadeira natureza do próton (H^+) em solução aquosa só foi devidamente esclarecida, pelos trabalhos de Debye e Hückler, os quais demonstraram que os prótons (H^+) não existem (não coordenados) em solução aquosa, mas associados a moléculas de água. Deste modo devemos reescrever a equação anterior da seguinte maneira:

Em conclusão, podemos afirmar que uma substância ácida não é aquela que possui próton (H^+) em sua estrutura química, entretanto possuem prótons (H^+), os quais são capazes de protonar moléculas de H_2O . Atualmente, os conceitos como atividade e força iônica (μ) de uma solução, são associados a concentração e a natureza ácido base da substância em análise.

$$\mu = 1/2 (C_1 + Z_1^2 \times C_2 + Z_2^2 \times C_3 + Z_3^2 \times \dots \dots \dots C_n + Z_n^2)$$

O holandês Peter Debye
(1884-1966)

O alemão Erich Hückel
(1896-1980)

II) Teoria de Bronsted e Lowry

O dinamarquês Johannes Nicolaus
Bronsted
(1879-1947)

O inglês Thomas Martin
Lowry
(1874-1936).

Segundo esses pesquisadores, um ácido é aquela substância capaz de doar prótons (H^+) para uma base. Por outro lado, uma base será toda substância capaz de aceitar prótons (H^+) em sua estrutura química.

Os ácidos denominados próticos são os ácidos de Bronsted-Lowry, popularmente conhecidos com relação as suas constantes de dissociação. Essa propriedade físico-química impõe as seguintes classificações:

- 1) Ácidos Fortes;
- 2) Ácidos Fracos;
- 3) Ácidos de Força Média;
- 4) Ácidos Muito Fracos

Podemos fazer um prognóstico com relação a maior capacidade de protonação de um ácido através dos seguintes conceitos:

- Um ácido será dito mais dissociado (+ forte) do que o outro, quanto maior for a estabilidade da sua base conjugada, após a protonação de uma base qualquer;

- Quanto menor for a força de ligação do átomo de hidrogênio com a base conjugada, mais forte será o ácido de Bronsted-Lowry em análise. Esse tipo de comportamento é válido sendo muito observado com relação aos átomos de hidrogênios ligados a átomos do mesmo grupo da tabela periódica, no qual à medida que o raio é aumentado, a força de ligação dos hidrogênios com esses átomos decresce drasticamente. Portanto, hidrogênios ligados a átomos grandes (comparativamente), conferem a essas substâncias uma acidez bastante acentuada;

- Átomos de hidrogênios ligados a elementos mais eletronegativos, geralmente são mais ácidos comparativamente aos ligados a elementos menos eletronegativos.

EXEMPLO: O-H; o átomo de hidrogênio ligado ao oxigênio é mais ácido (ácidos carboxílicos e fenóis), comparativamente ao átomo de hidrogênio ligado ao nitrogênio (aminas alifáticas e aromáticas); o hidrogênio ligado ao carbono pode ser ácido, porém na presença de bases muito fortes (superbases), em sistemas bidentados, alfa carbonila e heteroaromáticos. $\text{OH} > \text{NH} \gg \text{CH}$

Ácidos Fortes– São substâncias com capacidade de total de dissociação (100%). Podemos incluir nessa classe os seguintes ácidos: Ácido perclórico, Ácido sulfúrico, HX (onde X é um haleto) e o Ácido nítrico.

Exercícios:

1) Indique no par abaixo qual ácido é o mais forte. Justifique detalhadamente a sua resposta.

A) HClO₄ X HCl

Na base conjugada perclorato a carga está mais dispersa, portanto mais fraca, sendo dessa maneira mais estável. Portanto, o ácido perclórico é o ácido mais forte ou dissociado.

HClO₄ é o ácido mais forte.

Na base cloreto a carga está concentrada comparativamente a base perclorato, portanto o cloreto é uma base mais forte.

HCl é mais fraco. (**Comparativamente**)

B) H₂SO₄ X FHSO₄ (hipotético)

Flúor é um elemento muito eletronegativo, por isso deixa o par de elétrons da base flúor sulfato menos disponível, portanto menos reativa e mais estável, a carga do flúor sulfato está mais dispersa.

FHSO₄⁻ ácido flúor sulfúrico é um ácido mais forte do que ácido sulfúrico.

C) HI X HBr X HCl X HF

Quanto maior for o raio atômico, menor será a interação do próton com o halogênio. A ligação entre o átomo de hidrogênio e o haleto será mais fraca, portanto, a dissociação será maior.

Exercício: Aponte o ácido mais forte nos pares abaixo.

Ácido Moderado– Nesta classe está inserido o ácido fosfórico- H_3PO_4 , conservante e acidulante de refrigerantes do tipo cola.

A ionização do H_3PO_4 é considerada semiforte para o primeiro $K_1(7,5 \times 10^{-3})$, fraca para o segundo $K_2(6,2 \times 10^{-8})$ e mais fraca ainda para o $K_3(3,6 \times 10^{-13})$

Ácidos Fracos – São substâncias com capacidade de dissociação em torno de 2 a 5%. Como representante desta classe podemos mencionar os seguintes ácidos descritos abaixo:

1) Ácido fórmico (formiga)

2) Ácido acético (vinagre)

3) Ácido Butírico (manteiga)

4) Ácidos capríco, caprílico, cáprico (caprinos); 3-metil-hex-2-enóico (suor)

5) Ácido Bórico (Água boricada) H_3BO_3 , germicida

6) Ácido sulfídrico, H_2S (matéria orgânica em decomposição)

7) Ácido carbônico, H_2CO_3 (bebidas gaseificadas)

Ácido benzóico conservante de refrigerante e sucos

9) HOCl (poderoso biocida).

Exercício: Aponte o ácido mais forte nos pares abaixo.

Ácidos muito fracos: São substâncias com constante de dissociação em torno de 10^{-14} , são muito usados em medicamentos e conservantes (biocidas).

Fenol

Cresóis (Creolina- biocidas)

Guaiacol (expectorante, antisséptico e anestésico local)

Bases fortes: São hidróxidos de metais alcalinos e alcalinos terrosos. São substâncias que em meio aquoso apresentam 100% de dissociação. Hidróxido de sódio é usado para fabricar sabão e biodiesel, processo de transesterificação.

1) NaOH; KOH, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Ba}(\text{OH})_2$

Bases Fracas: São substâncias com baixa capacidade de dissociação em solução aquosa, em torno de 2%. Podemos citar como exemplo dessa classe de substâncias:

- 1) Hidróxido de amônio- NH_4OH
- 2) Aminas alifáticas, trietilamina, butilamina etc.
- 3) Aminas Aromáticas

- 4) Aminas Heteroaromáticas

- 5) Carbonato – CO_3^{-2}
- 6) Acetato- $\text{CH}_3\text{CO}_2^{-2}$

Bases muito fracas

São bases pouco dissociáveis em água com K_b em torno de 10^{-10} a 10^{-14} .

* Benzoato – base conjugada do ácido benzóico– conservante de bolos, doces etc.

* Borato- BO_3^{-3}

* Picrato-

III) Teoria de Lewis

O norte-americano Gilbert Newton Lewis (1875-1946).

Nesta teoria um ácido é toda substância capaz de receber elétrons, e por outro lado, uma base é toda substância capaz de doar elétrons.

Normalmente, vamos observar os ácidos de Lewis como substâncias deficientes em elétrons, que ao se associarem às bases de Lewis formam complexos coordenantes ácido-base bastante estáveis.

Exercícios

1) Indique no qual o ácido de Lewis mais efetivo:

Resposta: O BCl_3 é o ácido mais forte entre os dois. O ácido de Lewis é um aceitador de elétrons. No BF_3 , embora a carga positiva parcial no átomo de boro seja maior, a tendência de aceitar um par solitário foi reduzida porque os átomos de flúor doam seu próprio par solitário aos orbitais de boro vazios, formando a ligação posterior p (π) - p (π). O flúor tem uma tendência máxima de doação de elétrons, de modo que a deficiência de elétrons do boro é compensada, dessa maneira o caráter ácido de Lewis diminui.

Um ácido de Lewis é um aceptor de elétrons e o flúor é um elemento mais eletronegativo, o par de elétrons nas ligações de B-F são atraídos fortemente, aumentando assim a densidade de carga no átomo de boro, que facilmente aceita os elétrons disponibilizados pelo átomo de flúor.

BCl_3 é o ácido de Lewis mais forte porque o átomo de Boro é o elemento central na molécula do BF_3 , participando na ligação por ressonância do orbital 2p (π) - 2p (π), com os átomos de flúor com uma maior sobreposição eletrônica, reduzindo assim a sua deficiência. Este tipo de sobreposição ocorre em menor grau com o átomo de cloro, devido a uma disparidade de tamanho, portanto, o caráter de ácido Lewis do BCl_3 é relativamente maior do que o BF_3 .

Entre as substâncias BF_3 , BCl_3 , BBr_3 e BI_3 , qual é o mais ácido?

A sobreposição efetiva entre as diminuições do comprimento das ligações devido ao tamanho dos orbitais p dos halogenetos. Assim, a deficiência de elétrons do átomo de boro em seus haletos correspondentes, segue a seguinte tendência: $\text{BI}_3 > \text{BBr}_3 > \text{BCl}_3 > \text{BF}_3$.

A distância da ligação B-X prevalece para explicar a acidez de Lewis destas substâncias, ao invés do caráter de eletronegatividade dos haletos.

2) Indique no par abaixo qual a base de Lewis mais efetiva.

Resposta: O átomo de enxofre possui um raio atômico maior do que o átomo de oxigênio, portanto os elétrons do dietilsulfeto estão mais disponíveis comparativamente aos do dietiléter. A distância do núcleo do átomo de enxofre sendo maior, torna os elétrons do dietilsulfeto menos atraídos, portanto, mais disponíveis do que o átomo de oxigênio, um elemento mais eletronegativo do que o átomo de enxofre.

Com relação à estrutura intrínseca de cada ácido de Lewis observamos que a maioria dessas substâncias são haletos de metais de transição ou ametais, como por exemplo, o cloreto de zinco (ZnCl_2), tricloreto de alumínio (AlCl_3), tetracloreto de titânio (TiCl_4), pentacloreto de nióbio (NbCl_5).

Os ácidos de Lewis participam de vários processos químicos de importâncias nos mais variados campos da química, tais como: catálise ácida, fragmentações moleculares e na conservação de ácidos carboxílicos para carboxamidas.

Nery's Reaction

Com relação às bases de Lewis, estas substâncias caracterizam-se por apresentarem elétrons não ligantes disponíveis em suas estruturas químicas, especificamente podemos mencionar a presença de heteroátomos em suas estruturas.

1) Nitrogênio: N

A) Aminas alifáticas; dietilamina, butil amina

B) Aminas Aromáticas

C) Aminas Heteroaromáticas

2) Enxofre: S

Diethylsulfeto

Benzilmercaptana

3) Oxigênio: O

Dietiléter

4) Fósforo: P

Trifenilfosfina

Fosfina

Exercício: Indique os sítios ácido-base de Lewis no produto da reação da ditizona com Zn^{+2} .

CI) Teoria de Ralph G. Pearson (1963)

O norte-americano Ralph G. Pearson (1919).

- A) J. Chem. Ed., V. 45, 9,581-587(1968);
- B) J. Chem. Ed., V. 45, 10,634-648(1968);
- C) Tse-Lok Ho Chemical Review, V. 75, 1, 1-20(1975).

A classificação dos ácidos e bases de Lewis em duros e moles foi introduzida por Ralph G. Pearson em 1963, anteriormente, muitos químicos já haviam observado que pelo seu comportamento em soluções aquosas os ácidos e bases de Lewis se dividiam em 2 grandes grupos. O termo duro é usado para descrever graficamente aqueles casos em que os elétrons permanecem localizados nas espécies reagentes e os ácidos e bases desta categoria tendem a formar ligações iônicas.

Exemplo:

O termo mole descreve graficamente aqueles casos em que os orbitais nos reagentes são facilmente distorcidos, ou ainda hibridizados e desta forma os ácidos e bases desta classe tendem a formar ligações covalentes.

Pearson descreveu resumidamente o comportamento químico destas substâncias, afirmando que "os ácidos duros preferem ligar-se as bases duras e os ácidos moles às bases moles."

Em geral, os complexos de ácidos-base mais fortes são formados pela combinação de ácidos duros com bases duras (meio iônico).

Água do mar apresenta um pH= 7.8- 8.2, por causa da presença de bicarbonato $\rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$. Os oceanos são grandes captadores de dióxido de carbono.

Em geral a água dos rios é um pouco mais ácida, pois há desgaste dos solos de plantações e rochas através do processo de lixiviação.

<-----

Aumento da localização dos elétrons

Duras		Moles
(A+n) (B-m)	A-B	A — B
	C — C
Iônica	Covalente polar	Covalente
NaCl	AgCl	
Solúveis em água; alto ponto de fusão.	Forma precipitado não se dissociando na água.	

Quanto mais o ácido for duro irá se ligar preferencialmente à base mais dura, mais solúvel esse complexo é solúvel em água.

- *Carga concentrada* -> + *dura* (+ *iônica*) se *dissocia mais*

- *Carga mais dispersa* -> + *mole* (+ *covalente*)

Ex: Cloreto é uma base dura

OBS: Li^{+2} é mais duro que o Na^{+} e o K^{+}

Assim, o que é mais solúvel em água, pode ser observado por estes dados solubilidade: LiCl (63,7g/100ml), NaCl 36g/100ml) ou KCl (34/100ml)

R: LiCl é mais solúvel porque o lítio é mais duro e possui o menor raio atômico.

Na água apropriada ao consumo humano nunca poderá ocorrer a presença de um metal pesado, a tendência destes íons é formar ligações covalentes. Poderá ocorrer a presença de metais alcalinos e metais alcalinos terrosos, íons com uma maior tendência a formar ligações iônicas.

Obs:

BaCl_2 – Cloreto é uma base mais dura (maior dissociação em água).

BaSO_4 – Sulfato é uma base mais mole (SO_4^{-2} – apresenta estruturas de ressonância).

Ácidos duros

H^{+} (mais duro), Li^{++} , Na^{++} , K^{+}

Be^{+2} , Mg^{+2} , Ca^{+2} , Si^{+4} , Ba^{+2}

La^{+3} , Ce^{+4}

Ti^{+4} , Zr^{+2} , Fe^{+3} , Cr^{+3} , Co^{+3}

BF_3 , BCl_3 , Al^{+3} , $\text{AlCl}(\text{CH}_3)_2$

CO_2 , Sn^{+4} , UO_2^{+2} , As^{+3} , SO_3^{-} , HX

Quanto mais duro, mais iônico e mais solúvel em água.

Ácidos moles

Pd^{+2} , Pt^{+2} , Pt^{+4} , Cu^{+} , $\text{Cu}^{+2}\text{Ag}^{+}$, Au^{+} , Rh^{+3}

Cd^{++} , Hg^{+2} , Hg_2^{+2} , CH_3Hg^{+} , Tl^{+}

Br_2 , I_2

Bases duras

NH_3 , RNH_2 , N_2H_4

H_2O , OH^- , O^{-2} , ROH , CH_3CO_2^- ,

CO_3^{-2} , NO_2^- , NO_3^- , PO_4^{-3} , SO_4^{-2} , ClO_4^- , F^-

Bases moles

H^- , R^- , $\text{HC}\equiv\text{C}^-$, RCH_2^- (carbânion)

, CN^- , CO , SCN^- , $\text{S}_2\text{O}_3^{-2}$, I^- , S^{-2}

Qual a base de Lewis mais efetiva para reagir com Fe(II) da hemoglobina?

Cianeto ou monóxido de carbono?

A base mais efetiva tem os elétrons mais disponíveis.

$\uparrow\downarrow\text{C}\equiv\text{N} \rightarrow$ elétron mais disponível o átomo de nitrogênio tem caráter de eletronegatividade menor do que o átomo de oxigênio.

$\uparrow\downarrow\text{C}\equiv\text{O} \rightarrow$ O átomo de oxigênio puxa mais os elétrons do átomo de C (por ser mais eletronegativo), com isso os elétrons deste átomo são menos disponíveis para o compartilhamento eletrônico.

O cianeto reagindo com Fe da hemoglobina (Fe^{+2}) é mais efetivo porque o par de elétrons nesta base de Lewis está mais disponível, para coordenar com o ferro do que o par de elétrons do carbono na molécula do monóxido de carbono.

Os ácidos duros em geral possuem átomos receptores pequenos de difícil polarização, as bases duras são aquelas que retêm fortemente os elétrons de valência.

Os ácidos moles possuem átomos receptores maiores, os quais são facilmente polarizáveis e as bases moles possuem elétrons de valência os quais apresentam uma forte tendência para serem deslocados ou abstraídos. As bases moles possuem na maioria dos casos elétrons em orbitais d disponíveis para um compartilhamento eletrônico através de uma ligação covalente.

As bases moles possuem na maioria das vezes, elétrons em orbitais d disponíveis para um compartilhamento eletrônico através de uma ligação covalente.

O conceito de dureza e moleza está associado com as propriedades dos elementos, tais como: eletronegatividade, polarizabilidade, raio atômico, hibridização etc. Estes dados ajudam a explicar por que metais como Ca^{+2} e Mg^{+2} são encontrados na natureza sob forma de óxidos e carbonatos, enquanto metais como o Cu^+ e Hg_2^{+2} são encontrados sob forma de sulfetos. Os íons Ca^{+2} e Mg^{+2} são ácidos duros e as bases óxido e carbonato são duras. Por outro lado, os íons Cu^+ e Hg_2^{+2} são ácidos moles e os íons sulfetos são bases moles.

É observada uma tendência dos metais de transição atuarem como ácidos moles, promovendo a formação da ligação covalente ao interagirem com espécies de dissulfetos dos aminoácidos cisteína nas moléculas proteínas. Este fato deve ser considerado como preocupante do ponto de vista toxicológico, podendo ser aceito como uma explicação relacionada com a toxicidade desses cátions em muitos organismos vivos, associado a uma debilidade fisiológica de órgãos vitais, tais como: fígado, rins, baço, estômago e intestinos; acumuladores de enzimas responsáveis pelos mecanismos de absorção e excreção dos seres vivos.

DISSOCIAÇÃO E PRODUTO IÔNICO DA ÁGUA

A água é uma substância que apresenta um comportamento químico semelhante a um solvente muito polar, apesar de sua estrutura química ser constituída de ligações covalentes, entre átomos de oxigênio e hidrogênio. Essa propriedade é atribuída ao seu alto momento dipolar e poder ionizante estabilizador em substâncias contendo ligações iônicas e/ou covalentes polares.

Uma molécula é dita polar quando o seu centro de carga positiva não coincide com seu centro de carga negativa.

Exemplo: Clorofórmio, benzeno e água.

A dissociação da água pode ser descrita pelas duas reações abaixo:

Lei de ação de massas: para calcular o pH.

$$K = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]}$$

$$1,86 \times 10^{-16} = [\text{H}^+][\text{OH}^-]/55,6$$

Condutância elétrica: $K = 1,82 \times 10^{-16}$ mols/L

Um litro de água destilada deionizada a 25°C
 Número de mols = massa/PM = 1000g/18 = 55,6

$$K_w = 10^{-14} = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$$

(I) $K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$

(II) $[\text{H}^+] = K_w/[\text{OH}^-]$

(III) $[\text{OH}^-] = K_w/[\text{H}^+]$

Expoente hidrogeniônico (pH)

A fim de evitarmos o incômodo de escrevermos números ou fatores negativos de 10, em concentrações baixas de hidrogeniônico Sorensen & Fridenthal, atribuíram o termo pH ao expoente logarítmico multiplicado por -1, por exemplo: $[H^+] = 10^{-1}$, sendo $pH = \log [H^+]$, $pH = 1$.

Cálculos para ácidos fortes (100% ionizados):

$$pH = -\log [H^+] = \log (1/[H^+]) \text{ ou } [H^+] = 10^{-pH}$$

Cálculos para base fortes

$$pOH = -\log [OH^-] = \log (1/[OH^-]) \text{ ou } [OH^-] = 10^{-pOH}$$

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

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

$$(IV) pK_w = pH + pOH$$

Exercícios

1) Calcule o pH fornecido pela adição de 3×10^{-3} moles de cloreto de tionila ($SOCl_2$) em 1000 ml de água destilada. Para resolução deste problema, observe a equação química descrita abaixo:

$$pH = -\log [H^+] = [2 \times 3 \times 10^{-3}]$$

$$pH = -\log 6 \times 10^{-3}$$

$$pH = -(0,78-3) = -(-2,22) = +2,22$$

2) Calcule o pH fornecido pela adição 5×10^{-2} moles de n-butil lítio em 1000ml de água destilada. Para resolução deste problema, observe a equação química descrita abaixo:

$$5 \times 10^{-2}$$

$$5 \times 10^{-2}$$

$$5 \times 10^{-2}$$

$$5 \times 10^{-2}$$

$$\log 5 = 0,7$$

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

$$pOH = -\log 5 \times 10^{-2}$$

$$pOH = -(0,7-2) = -(-1,3)$$

$$pOH = 1,3; \text{ent\~{a}o:}$$

$$pK_w = pH + pOH;$$

$$pH = 14 - 1,3 = 12,7$$

C\~{a}lculo do pH de \~{a}cidos fracos

Os \~{a}cidos fracos s\~{a}o subst\~{a}ncias conhecidas por apresentarem um baixo grau de dissocia\~{c}o em torno de aproximadamente 2 a 5%. Nos c\~{a}lculos do pH dessa subst\~{a}ncia vamos observar que para termos valores coerentes com os resultados experimentais, devemos desprezar a fra\~{c}o ionizada dessas subst\~{a}ncias. Iremos descrever a seguinte equa\~{c}o:

No equil\~{i}brio:

$$[H^+] = [An^-]$$

$$[HAn] = Ca - [H^+]$$

No equil\~{i}brio temos:

$$K_a = [H^+] [An^-] / [HAn]$$

$$[H^+] = [An^-]$$

$K_a = [H^+] [H^+] / Ca - [H^+]$ (se dissocia pouco, deve ser desprezado, tende a zero)

$$[H^+]^2 = K_a \times Ca$$

$$[H^+] = \sqrt{K_a \times C_a}$$

$$[H^+] = K_a^{1/2} \times C_a^{1/2}$$

$$-\log[H^+] = 1/2 \log K_a - 1/2 \log C_a$$

$$(V) \text{ pH} = 1/2 \text{ pK}_a - 1/2 \log C_a$$

Cálculo de bases fracas

$$\text{pOH} = 1/2 \text{ pK}_b - 1/2 \log C_b$$

$$\text{pK}_w = \text{pH} + \text{pOH}$$

$$(VI) \text{ pH} = 14 - 1/2 \text{ pK}_b + 1/2 \log C_b$$

Exercícios

1) Calcule o pH de uma solução 0,1 N e ácido acético sabendo -se que 100 ml dessa solução foram diluídos com 1000ml de água destilada. Dados para resolução do problema:

$$K_a \text{ do ácido acético} = 1,74 \times 10^{-5}; \log 1,74 = 0,24$$

$$\text{pK}_a = -\log K_a = \log 1,7 \times 10^{-5}$$

$$\text{pK}_a = -(0,24 - 5)$$

$$\text{pK}_a = -(-4,76)$$

$$\text{pK}_a = +4,76$$

moles/L

$$V \times N = V' \times N'$$

$$100 \times 0,1 = 1000 \times N'$$

$$N = 10^{-2}$$

$$\text{pH} = 1/2 \text{ pK}_a - 1/2 \log C_a$$

$$\text{pH} = 1/2 \times 4,76 - 1/2 \log 10^{-2}$$

$$\text{pH} = 2,38 - (-1) = 3,38$$

2) Calcule o pH resultante da adição em 1000 ml de água destilada de 2.0×10^{-3} moles de ácido tricloroisocianúrico. Dado para resolução do problema: $K_{\text{HClO}} = 2,9 \times 10^{-8}$; $\log 2,9 = 0,5$

$$\text{pKa} = -\log K_a = \log 2,9 \times 10^{-8}$$

$$\text{pKa} = -(0,5-8)$$

$$\text{pKa} = -(-7,5)$$

$$\text{pka} = +7,5$$

$$\text{pH} = 1/2 \text{ pka} - 1/2 \log C_a$$

$$\text{pH} = 1/2 \times 7,5 - 1/2 \log 3 \times 2 \times 10^{-3}$$

$$\text{pH} = 3,75 - (-1,11) = 4,86, \text{ aproximadamente} = 5,00$$

Soluções tampão

Cálculo do pH de soluções tampão

As soluções tampão são constituídas de um ácido fraco e seu sal correspondente (solução tampão ácido) ou por uma base fraca e seu sal correspondente (solução tampão básica).

A principal função de uma solução tampão é impedir grandes variações de pH nos sistemas aquosos em que ela atua.

Podemos observar que no 3º e 4º grupo analítico de cátions do nosso curso, que a solução tampão é constituída de uma base fraca e o seu sal correspondente (NH_4OH e NH_4Cl). No 3º grupo esta solução irá aumentar a concentração de íons sulfetos livres, aumentando a dissociação do número de moléculas de ácido sulfídrico. Por outro lado, no 4º grupo analítico a solução tampão básica ($\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$) irá preservar os íons carbonatos, o agente de precipitação do 4º grupo do ataque de qualquer substância de natureza ácida.

Resumidamente, podemos afirmar como principais funções de uma solução tampão as seguintes características:

(a) Evitar variações bruscas de pH, como exemplo nas formulações de antiácidos.

(b) Manter o pH constante em reações específicas.

Reação de Bayer-Villiger

(c) Determinar o pH de solução desconhecidas

Mecanismo de ação de uma solução tampão ácida

Usando na equação a lei do equilíbrio.

Cálculo do pH de uma solução tampão ácida (efeito do íon comum)

$$K_a = [\text{CH}_3\text{CO}_2^-] [\text{H}^+] / [\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]$$

$$[\text{H}^+] = K_a [\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}] / [\text{CH}_3\text{CO}_2^-]$$

$$-\log [\text{H}^+] = -\log K_a - \log [\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}] / [\text{CH}_3\text{CO}_2^-]$$

$$\text{pH} = \text{p}K_a - \log C_a/C_s$$

Cálculo de uma solução tampão básica

$$\text{pOH} = \text{p}K_b - \log C_b/C_s$$

$$\text{p}K_w = \text{pH} + \text{pOH}$$

$$\text{pH} = \text{p}K_w - \text{p}K_b + \log C_b/C_s$$

Exercício

1) Calcule o pH de uma solução tampão contendo ácido acético e acetato de sódio, ambos com a concentração de 0,1M para cada composto. Qual a variação do pH quando em 1ml dessa solução são adicionados: a) 10^{-2} moles de HCl; b) 10^{-2} moles de NaOH e c) 100ml de água destilada.

$$K_a \text{ do ácido acético} = 1,74 \times 10^{-5}; \log 1,74 = 0,24$$

$$\text{p}K_a = -\log K_a = \log 1,7 \times 10^{-5}$$

$$\text{p}K_a = -(0,24 - 5)$$

$$\text{p}K_a = -(-4,76)$$

$$\text{p}K_a = +4,76$$

$$\text{pH} = \text{p}K_a - \log C_a/C_s$$

$$\text{pH} = 4,76 - \log 0,1/01$$

$$\text{pH} = 4,76 - \log 1$$

$$\text{pH} = 4,76 - 0 = 4,76$$

a) 10^{-2} moles de HCl:

$$\text{pH} = 4,76 - \log \frac{C_a}{C_s} = 0,1 + 0,01 / 0,1 - 0,01 = 4,67$$

b) 10^{-2} moles de NaOH:

$$\text{pH} = 4,76 - \log \frac{C_a}{C_s} = 0,1 - 0,01 / 0,1 + 0,01 = 4,85$$

c) 100ml de água destilada.

$$\text{pH} = 4,76 - \log \frac{10^{-1} \times 10^{-2}}{10^{-1} \times 10^{-2}} = 4,76 \text{ (não muda)}$$

2) Ao se preparar uma solução tampão de um sal de ácido forte, misturou-se 100 ml de uma solução de ácido fórmico 23M com 3 ml de uma solução de NH_4OH 15M. Calcule o pH dessa mistura.

Dado para resolução: $\text{pK}_{\text{fórmico}} = 3,75$

$$\begin{aligned} [\text{HCO}_2\text{H}] &=> 1000\text{ml} - 23\text{moles} \\ &100\text{ml} - x = 2,3 \text{ moles.} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} [\text{NH}_4\text{OH}] &=> 1000\text{ml} - 15\text{moles} \\ &3 \text{ ml} - x = 0,045 \end{aligned}$$

$$\text{pH} = 3,75 - \log \frac{2,3}{0,045} = 2,04$$

3) Quantos ml de uma solução de acetato de sódio 0,5 N serão necessários adicionar em uma solução de ácido acético 2N em 100 ml, para que a mistura tampão tenha um pH igual a 4.

$$\text{pH} = \text{pK}_a - \log \frac{C_a}{C_s} \Rightarrow 4 = 4,76 - \log \frac{0,2}{x}$$

$$\begin{aligned} 2\text{moles} &- 1000\text{ml} \\ x &- 100\text{ml} \quad x = 0,2 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} -0,76 &= -(\log 0,2 - \log x) = 0,69 + \log x \\ -1,45 &= \log x \\ X &= 0,035 \text{ moles} \end{aligned}$$

$$0,5\text{moles} - 1000\text{ml}$$

$$0,035 \quad - \quad x = 70\text{ml}$$

4) Qual será a relação de concentração de ácido fórmico e formato de sódio numa solução tampão para que o pH seja equivalente a 2,25

$$\text{pH} = \text{pKa} - \log \text{Ca/Cs} \Rightarrow$$

$$2,25 = 3,75 - \log \text{Ca/Cs} = -1,5 = -\log \text{Ca/Cs}$$

Resposta: 31,6

Substâncias Anfóteras

São substâncias que em função do pH alteram seu comportamento químico, como por exemplo, em meio ácido a substância anfótera se comporta como uma base, em meio básico se comporta como um ácido.

AS= Sítio Ácido; SB= Sítio Básico

Exemplos:

a) Bicarbonato de sódio presente em desodorantes; Antiácidos;

b) Uréia é uma substância anfótera, usada em cremes hidratantes; ração de bovinos;

c) 8-Hidroxi-quinolina usada na determinação quantitativa de metais.

d) Aspartame adoçante de bebidas geladas;

e) Alfa- metil DOPA; hipertensivo;

f) L- DOPA, indicado no tratamento da doença de Parkinson.

- a) $\text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_3^{2-} + \text{H}_3\text{O}^+$; $K_a = 4,68 \times 10^{-17}$
 HCO_3^- doa um próton a molécula de água, comportamento de um ácido.
- b) $\text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3 + \text{OH}^-$; $K_b = 4,46 \cdot 10^{-11}$
 HCO_3^- recebe um próton da molécula de água, comportamento de uma base.

$$a) \quad K_a > K_b$$

$$pH = -1/2 \log (K_a \cdot C_a + K_w)$$

$$b) \quad K_a < K_b$$

$$pH = -1/2 \log (K_b \cdot C_b + K_w)$$

Neutralização e Hidrólise

É a união de valências de sinais contrários representados por íons H_3O^+ , os quais são valências de sinais positivos e os íons hidroxila representam as valências de sinais negativos. Podemos afirmar que a neutralização ocorre quando ácidos e bases com constante de dissociação semelhantes se unem para formar sal e água. Nestas condições, não observamos a reação de retorno denominada hidrólise. Portanto, podemos concluir que soluções de ácidos com a mesma força de dissociação e concentração ao se unirem vão atingir o $pH=7$, também chamado pH de neutralização. Exemplo:

Por outro lado, quando reagimos ácidos e bases com forças de dissociação distintas, observamos também como produtos a formação de sal e água, entretanto, este sal sofre uma reação reversa através das moléculas de água formadas no processo reacional, em um fenômeno denominado hidrólise. Para melhor compreendermos o fenômeno de hidrólise iremos dividir as soluções salinas pelos 4 tipos de sais representados abaixo:

I) Sal de ácido forte com base forte;

II) Sal de ácido fraco com base forte;

III) Sal de ácido forte com base fraca;

IV) Sal de ácido fraco com base fraca

No oceano, por exemplo, o principal sal é o NaCl. Há outros sais como KCl, a maioria são sais de ácido forte com base forte.

O contato da H_2O com o CO_2 forma o ânion HCO_3^- (anfótero). O pH do mar é em torno de 7,8-8,2, um valor semelhante ao observado nas soluções aquosas do íon HCO_3^- .

Sal do tipo I) Neste tipo de solução, observamos a clara reação de neutralização entre um ácido forte e uma base forte, resultando como produtos sal e água, por exemplo NaCl. O pH neutro pode ser obtido pela equimolaridade das soluções e pelas forças de dissociação com valores semelhantes aos respectivos ácidos e bases. Devemos ainda mencionar que os sais formados a partir de ácidos fortes e bases fortes possuem grande atração eletrostática, portanto essas substâncias não permitem a clivagem das espécies cátions/ânions para regenerar as substâncias de partida.

O pH da solução é básico, pois a base é mais forte que o ácido. Observamos neste tipo de sal, representado pelo acetato de sódio que a sua dissolução em água altera significativamente a equação $K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$ do sistema. Porque a base acetato irá capturar os prótons da água formando ácido acético. Essa substância por ser um ácido fraco, possui um menor grau de ionização, e por outro lado, os íons hidroxila vão ficando cada vez mais dissociados e disponíveis no meio reacional. A consequência imediata neste sistema é a formação de um pH básico para uma solução contendo acetato de sódio em água. Podemos ainda ressaltar como uma propriedade organoléptica da solução o cheiro de vinagre das mesmas. O pH será básico.

Constante de Hidrólise:

$$K_h = K_w / K_a$$

h = Grau de hidrólise (número de moles da molécula hidrolisada em 1000 ml)

$$h = \frac{\sqrt{K_h}}{\sqrt{C_{\text{sal}}}} \quad \text{ou} \quad h = K_h^{1/2} / C_{\text{sal}}^{1/2}$$

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{p}K_w + \frac{1}{2} \text{p}K_a + \frac{1}{2} \log C_{\text{sal}}$$

A dissolução desse tipo de sal em água irá afetar significativamente o K_w do sistema reacional. Em função de que a base fraca formada (hidróxido de amônio) pouco se dissocia, a interação do íon hidroxila com o cátion amônio tem um acentuado caráter covalente polar. Por outro lado, o HCl formado em meio aquoso possui uma ligação covalente polar, com um altíssimo grau de dissociação, protonando as moléculas de água, gerando as espécies H_3O^+ . Com relação ao pH resultante desta solução, constatamos que ele é ácido, entretanto observamos na mesma solução um forte cheiro de amônia. (Propriedade organoléptica)

Constante de Hidrólise:

$$K_h = K_w / K_b$$

h = Grau de hidrólise (número de moles da molécula hidrolisada em 1000 ml)

$$h = K_h^{1/2} / C_{\text{sal}}^{1/2} \quad \text{ou} \quad \frac{\sqrt{K_h}}{\sqrt{C_{\text{sal}}}}$$

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{p}K_w - \log \text{p}K_b - \frac{1}{2} \log C_{\text{sal}}$$

IV) Neste tipo de sal observamos após a dissociação em água um fenômeno mais complexo do que os casos representados anteriormente.

Neste sistema os produtos após a reação de hidrólise são um ácido e uma base fraca. Entretanto, o pH deste tipo de solução pode apresentar 3 faixas distintas, em função da constante de dissociação do ácido e da base formados.

Se $K_a > K_b$, $\text{pH} < 7$, ácido, ex: $\text{HCO}_2\text{NH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCOOH} (K_a = 10^{-4}) + \text{NH}_4\text{OH} (K_b = 10^{-5})$

Se K_a (semelhante) K_b , $\text{pH} = 7$, neutro, ex: $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{NH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOH} (K_a = 10^{-5}) + \text{NH}_4\text{OH} (K_b = 10^{-5})$

Se $K_a < K_b$, $\text{pH} > 7$, básico, ex: $\text{NH}_4\text{CN} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4\text{OH} (K_b = 10^{-5}) + \text{HCN} (K_a = 10^{-5})$

Constante de Hidrólise

$$K_h = K_w / (k_a \cdot k_b)$$

$$\text{Grau de Hidrólise } h = K_h^{1/2} \text{ ou } \sqrt{K_h}$$

$$\text{pH} = 1/2 \text{ p}K_w + 1/2 \text{ p}K_a - 1/2 \text{ p}K_b$$

Produto de Solubilidade (Kps)

O produto de solubilidade refere-se ao equilíbrio entre a fase sólida e a fase líquida em sistemas de sais pouco solúveis ou muito pouco solúveis. O cálculo do produto de solubilidade (Kps) nessas condições só é possível para as mudanças de concentração iônica resultante do efeito dos íons comuns em sais de baixa solubilidade evidentemente em concentrações muito baixas desse eletrólito.

Precipitação Química:

Fase líquida

Observou-se por experimentos que existe um equilíbrio dinâmico entre as fases líquidas e sólidas, o volume da massa sólida é constante; quando entra um íon cloreto no precipitado, sai outro íon

cloreto do mesmo precipitado, o mesmo ocorre com os íons Ag^+ e isso gera um cálculo de K_{ps} para o eletrólito AgCl .

$$K_{ps_{\text{AgCl}}} = \left[\text{Ag}^+ \right] \times \left[\text{Cl}^- \right]$$

“Nenhuma substância é totalmente insolúvel em um solvente adequado, principalmente a água.”

Exemplo: Ao adicionarmos KCl num precipitado de AgCl a solubilidade deste precipitado diminui pelo chamado efeito do íon comum. Entretanto, a adição de íons nitrato (NO^{-3}) a solubilidade do AgCl irá aumentar pelo efeito dos denominados íons estranhos. É válido observar, a carga iônica desses íons para correlacionarmos o aumento e a diminuição da solubilidade com a força iônica de cada solução, como por exemplo:

- a) Solução de KCl x Solução de CaCl_2 ;
- b) Solução de KCl x Solução de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$

As precipitações estão relacionadas a valores mínimos e máximos dos reagentes precipitantes.

Quando o K_{ps} de uma substância é atingido ou ultrapassado ocorrerá a precipitação deste sal.

“Resumidamente, nenhuma precipitação é total porque isto implicaria em reduzir a zero a concentração do íon precipitado pelo íon precipitante. Este fato não ocorre, pois anularíamos um dos termos do produto de solubilidade (K_{ps}), dessa forma tornaríamos sem sentido toda teoria do produto de solubilidade. ”

Sal hipotético

Entretanto, no laboratório ao buscarmos condições para aumentar a precipitação de um íon a ser precipitado por um agente precipitante, utilizando o artifício do emprego do excesso de reagente, para garantir uma precipitação total. Poderemos ser conduzidos em algumas situações a dissolução do precipitado pelo excesso de reagente. Especialmente quando temos um metal de transição na condição de ser a espécie capaz de sofrer uma reação de precipitação.

Nas duas equações abaixo, observaremos exemplos das situações mencionadas anteriormente:

Dicianoargentato de Potássio

Exercício:

Calcule o K_{ps} do $AgCl$ sabendo-se que a $25^\circ C$ uma solução saturada deste sal contém $1,86 \times 10^{-3} g/l$ na solução. Dado para resolução do problema: $PM_{AgCl} = 143$

$$X = 1,30 \times 10^{-5} \text{ moles}$$

$$K_{psAgCl} = [Ag^+] [Cl^-]; 1,30 \times 10^{-5} \text{ moles} \times 1,30 \times 10^{-5} \text{ moles} = 1,69 \times 10^{-10}$$

Aplicações do produto de solubilidade (Kps)

Serão apresentados neste item aspectos fundamentais de utilização da precipitação de substâncias em função de várias situações experimentais. Para maior compreensão desse tipo de fenômeno, escreveremos a seguinte regra:

Uma substância é precipitada quando seu produto de solubilidade é atingido ou ultrapassado num dado sistema reacional. Cada substância muito pouco solúvel, apresenta um produto de solubilidade (Kps) correspondente a uma precipitação a partir de soluções décimo molar ($10^{-1}M$) em volumes iguais, a $25^\circ C$.

Aplicações do Kps em função do pH

Poderemos obter as seguintes situações:

a) Adicionando ácido: $[H^+] \uparrow$ $[S^{2-}] \downarrow$ $[K_{psMS}] \downarrow$ condições de precipitação dos cátions do segundo grupo.

b) Adicionando base: $[H^+] \downarrow$ $[S^{2-}] \uparrow$ $[K_{psMS}] \uparrow$ condições de precipitação dos cátions do terceiro grupo.

$$(a) \quad K_1 = [HS^-] [H^+] / [H_2S] = 9,18 \times 10^{-8}$$

$$(b) \quad K_2 = [H^+] [S^{2-}] / [HS^-] = 1,09 \times 10^{-15}$$

Multiplicando (a) com (b):

$$[H^+] [HS^-] / [H_2S] \times [H^+] [S^{2-}] / [HS^-] = K_1 \times K_2$$

$$K_1 \times K_2 = \frac{[H^+]^2 [S^{2-}]}{[H_2S]}$$

$$[H_2S]$$

$$25^\circ C, [H_2S] = 0,1M;$$

$$1,09 \times 10^{-22} = \frac{[H^+]^2 [S^{2-}]}{[H_2S]}$$

$$[H_2S] = 0,1$$

$$10^{-23} = [\text{H}^+]^2[\text{S}^{-2}];$$

$$[\text{S}^{-2}] = \frac{10^{-23}}{[\text{H}^+]^2}$$

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

$$\text{p}[\text{S}^{-2}] = -\log [\text{S}^{-2}]$$

$$-\log[\text{S}^{-2}] = \frac{-\log 10^{-23}}{-\log[\text{H}^+]^2}$$

$$\text{p}[\text{S}^{-2}] = -\log 10^{-23} - (-\log[\text{H}^+]^2)$$

$$\text{p}[\text{S}^{-2}] = 23 - 2\text{-log}[\text{H}^+]$$

pH

$$\text{pS}^{-2} = 23 - 2\text{pH}$$

Exercício: Parte de uma solução contendo sulfato de cobre e sulfato de manganês, ambos com a concentração de 10^{-1} M. Verifique o que acontece com essa solução ao adicionarmos:

- a) HCl até o pH = 0, seguido de um excesso do H_2S ;
- b) Polissulfeto de amônio até pH = 10

Dados para resolução do problema: $K_{\text{psCuS}} = 1 \times 10^{-44}$

$$k_{\text{psMnS}} = 1,4 \times 10^{-15}$$

Resposta:

a.1) $\text{pS}^{-2} = 23 - 2\text{pH}$

$$\text{pS}^{-2} = 23 - 2.0 = 23$$

$$[\text{S}^{-2}] = 10^{-23}$$

$$K_{\text{psCuS}} = [10^{-1}] [10^{-23}] = 10^{-24}$$

a.2) Para o pH = 0

$$pS^{-2} = 23 - 2pH$$

$$pS^{-2} = 23 - 2.0 = 23$$

$$[S^{-2}] = 10^{-23}$$

$$K_{psMnS} = [10^{-1}] [10^{-23}] = 10^{-24}$$

- 1) CuS; $10^{-24} > 10^{-44}$ -> ultrapassou o Kps, então precipita.
- 2) MnS; $10^{-24} < 10^{-15}$ -> solúvel.

b) Para o pH = 10

b.1) $pS^{-2} = 23 - 2pH$

$$pS^{-2} = 23 - 2.10 = 3$$

$$[S^{-2}] = 10^{-3}$$

$$K_{psCuS} = [10^{-1}] [10^{-3}] = 10^{-4}$$

b.2) $pS^{-2} = 23 - 2pH$

$$pS^{-2} = 23 - 2.10 = 3$$

$$[S^{-2}] = 10^{-3}$$

$$K_{psMnS} = [10^{-1}] [10^{-3}] = 10^{-4}$$

- 1) CuS; $10^{-4} > 10^{-44}$ -> ultrapassou o Kps, então precipita.
- 2) MnS; $10^{-4} < 10^{-15}$ -> ultrapassou o Kps, então precipita.

Compostos de coordenação ou complexos

Agronegócio= pecuária depende de espécies autotróficas (gramíneas), para nutrir espécies heterotróficas (gado).

Hemoglobina e clorofila são compostos de coordenação.

Preparação das espadas dos samurais (Katana assinada por Masamune- século XIV).

Complexos são espécies iônicas e/ou moleculares que se unem com estequiometria definida a outras espécies de existência independente da qual resultarão em outros íons e/ou moléculas neutras.

Os íons desta categoria são denominados íons complexos ou coordenantes. Está descrito abaixo 3 tipos compostos coordenantes obtidos em laboratórios ou em processos industriais:

Exercícios

1) Indique o nome dos produtos finais das reações apresentadas na equação A, B e C.

2) Qual a hibridização dos metais Fe^{+2} , Ni^0 e Co^{+3} apresentados na nas equações A, B e C.

[M-ligantes] associados ao núcleo de complexo na esfera de coordenação covalente) → esfera de ionização na parte externa aos colchetes geralmente representados pela presença de cátions ou ânions (substâncias iônicas)

M = metal de transição ou ametal, Boro, Selênio, Telúrio.

• Ligante (podem ser orgânicos ou inorgânicos): espécies que se liga a um metal ou ametal.

Monocoordenantes: Ex: Cl^-

Dicoordenantes: Ex: SO_4^{2-}

Tricoordenantes: Ex: PO_4^{3-} , citrato;

Policoordenantes: Ex: EDTA → no pH alcalino coordena melhor)

Na nomenclatura do complexo devemos observar a valência (n° de oxidação da esfera de coordenação) e adotarmos a seguinte nomenclatura:

1a) Complexo negativo:

Hexacianoferrato II tetrapotássio- $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-4}$

1b) Complexo neutro:

Níquel tetracarbonila- $[\text{Ni}(\text{CO})_4]^0$

Ferro pentacarbonila- $[\text{Fe}(\text{CO})_5]^0$

1c) Complexo positivo: tricloreto de hexamincobalto III- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$

2a) Co^0 , $Z = 27$; $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 4s^2, 3d^7$

Hibridização: d^2sp^3 ; Cobalto⁺³ - octaedro

Co⁺³ = diamagnético

2b) Fe⁰, Z=26; $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 4s^2, 3d^6$

Hibridização: d^2sp^3 ; Fe⁺⁺ - octaedro

Fe⁺² → diamagnético

2c) Ni⁰, Z=28 (reage no estado fundamental)

Ni⁰, Z= 28; 1s²,2s²,2p⁶,3s²,3p⁶,4s²,3d⁸

Hibridização: sp³; tetraedro.

Ni⁰= diamagnético

Estabilidade dos complexos

Dentro dos colchetes está o núcleo dos complexos, normalmente constituído de um metal de transição e excepcionalmente por ametais, tais como selênio, telúrio e boro.

Neste grupo, o reagente mais conhecido é o tetraidroborato de sódio (Na⁺[BH₄]⁻). O núcleo do complexo na esfera de coordenação está associado somente por ligações covalentes a ligantes mono, bi, tri e polidentados. Os ligantes podem ser espécies inorgânicas ou orgânicas, neutros ou portadores de cargas positivas ou negativas.

No lado exterior dos colchetes temos a esfera de ionização formada exclusivamente por ligações iônicas, por exemplo: Dicianoargentato de potássio K[Ag(CN)₂].

Entretanto, através da realização de duas experiências químicas individualizadas, descritas abaixo foi comprovado que um novo equilíbrio na solução de dicianoargentato de potássio está presente.

Exercício: Uma solução contém íons tetracianocuprato I e tetracianocadmiato II, sendo ambos com a concentração de 0.5M. A solução apresenta um pH=9 e contém 0,1 moles de CN⁻ livres. Pode-se precipitar dessa solução sulfeto cuproso e/ou sulfeto de cádmio adicionando-se uma corrente de ácido sulfídrico (H₂S). Dados para a resolução do problema: K_{psCu₂S} = 2x10⁽⁻⁴⁷⁾; K_{psCdS}: 1,4x10⁽⁻²⁸⁾, K_i do tetracianocadmiato II= 1,4x10⁽⁻¹⁷⁾, K_i do tetracianocuprato I 5x10⁽⁻²⁸⁾.

$$pS^{-2} = 23 - 2pH$$

$$pS^{-2} = 23 - 2.9 = 5$$

$$[S^{-2}] = 10^{-5}$$

$$K_i = \frac{[Cu^+][CN^-]^4}{[Cu(CN)_4]^{-3}} = 5 \times 10^{-28}$$

$$[Cu(CN)_4]^{-3}$$

$$[Cu^+] = \frac{5 \times 10^{-28} \times 0,5}{(10^{-1})^4} = 2,5 \times 10^{-24}$$

$$(10^{-1})^4$$

$$[Cd^{+2}] = \frac{1,4 \times 10^{-17} \times 0,5}{(10^{-1})^4} = 7,0 \times 10^{-14}$$

$$(10^{-1})^4$$

$$K_{psCu_2S} = (2,5 \times 10^{-24})^2 \times 10^{-5}$$

$$= 6,25 \times 10^{-53}$$

$$\begin{aligned}K_{ps_{CdS}} &= 7,0 \times 10^{-14} \times 10^{-5} \\ &= 7,0 \times 10^{-19}\end{aligned}$$

Toda substância precipita quando o seu K_{ps} é ultrapassado, logo para o $K_{ps_{Cu_2S}} = 6,25 \times 10^{-53}$ comparando ao tabelado 2×10^{-47} , o K_{ps} calculado é menor, portanto, ele não precipita (solúvel).

O $K_{ps_{CdS}}$ calculado foi de $7,0 \times 10^{-19}$ comparado ao $K_{ps_{CdS}}$ tabelado de $1,4 \times 10^{-28}$, observamos um valor menor, portanto este sulfeto metálico precipita.

Oxido- Redução

Reações de óxido-redução ou reações *redox* são reações onde a mudança no estado de oxidação é acompanhada por troca de elétrons entre os reagentes.

Historicamente falando, o termo oxidação era aplicado a processos onde o oxigênio era aceito por uma substância. Por sua vez, a redução era considerada um processo no qual o oxigênio era removido de um composto. Mais tarde, a aceitação do hidrogênio também foi chamada de redução e assim a perda de hidrogênio teve de ser denominada oxidação. Prosseguindo, outras reações, nas quais o oxigênio e o hidrogênio não eram envolvidos, tiveram de ser classificadas como oxidação ou redução até que uma definição mais ampla de oxidação e redução, baseada na liberação ou aceitação de elétrons, fosse elaborada.

Antes de tentar definir esses termos mais precisamente examinemos algumas dessas reações.

- a) Se a uma solução de permanganato de potássio, previamente acidificada com ácido sulfúrico diluído, adicionarmos uma

solução de sulfito observaremos a descoloração por redução a íons manganês (II):

Potencial Redox (E^0_v)

b) Se a uma solução de dicromato de potássio, previamente acidificada com ácido sulfúrico diluído, adicionarmos uma solução de sulfito observaremos uma coloração verde, devido à formação de íons cromo (III):

Potencial Redox (E^0_v)

c) Se a uma solução de permanganato de potássio, previamente acidificada com ácido sulfúrico diluído, adicionarmos uma solução de nitrito, observaremos a descoloração da solução devido a redução dos íons a manganês (II), porém sem desprendimento de gás:

Potencial Redox (E^0_v)

d) Ensaio da goma de amido: os iodetos são facilmente oxidados, em solução ácida, a iodo livre por diversos agentes oxidantes: o

iodo livre pode, então, ser identificado por produzir uma coloração azul intensa com a solução de goma de amido:

Potencial Redox (E^0_v)

Outros exemplos serão discutidos e apresentados na aula experimental da disciplina IQA124- Química Analítica Farmacêutica Experimental I.

Bibliografia

- a) Arthur I. Vogel- Química Analítica Qualitativa 5a Edição; Editora Mestre Jou;
- b) Alexéev- Análise Qualitativa, Editora Portuguesa Lopes da Silva;
- c) Skoog/West/Holler/Crouch's Fundamentals of Analytical Chemistry, 9th, Thomson Brooks/Cole.
- d) <https://lasape.ig.ufrj.br/cursos-graduacao.html>