

Uma proposta de material didático complementar para o ensino de conceitos em química analítica qualitativa

Josivânia Marisa Dantas,* Márcia Gorette Lima da Silva e Pedro Faria dos Santos Filho**

ABSTRACT (A proposal for complementary didactic material for teaching concepts in qualitative analytical chemistry)

There are few didactic materials for many Chemistry courses at the undergraduate level. Texts on Qualitative Analytical Chemistry for Chemistry majors, for example, only describe experimental procedures (identification and separation of ions) without discussing the relevant chemical concepts or the relations between those concepts and laboratory procedures. In this article we describe didactic materials that emphasize the fundamental concepts involved in each stage of systematic cation analysis. The material was tested in the classroom and the data was collected by means of questionnaires and in-class participation and observation.

KEY WORDS: Didactic material, qualitative analytical chemistry, cations separation.

Introdução

Estudos relacionados ao ensino de conceitos químicos nos níveis médio e superior têm sido relatados pela comunidade brasileira dos educadores em Química. Entre eles, autores advogam que para se obter um entendimento conceitual satisfatório sobre o conceito químico deve-se considerar a relevância do contexto histórico em que este está inserido (Fiorucci, 2001). Outros apresentam a simulação computacional como uma ferramenta para promover a aprendizagem de conceitos químicos (Santos, 2005). Há ainda autores que investigam o papel do ensino de conceitos básicos ou prévios para o entendimento de diversos fatos da química (Mendonça, 2004). Entre as dificuldades apontadas com relação à aprendizagem dos conceitos químicos destacam-se aquelas intrínsecas a própria disciplina, ao pensamento e os processos cognitivos dos estudantes e ao processo de instrução (ensino) proporcionado (Caamaño, 2007). Uma das discussões sobre esta questão reincide o fato dos conceitos não serem tratados adequadamente em livros didáticos de química (Araújo, 1995). Isto deve ser considerado, uma vez que, o livro didático pode ser visto tanto como ferramenta ao processo de ensino do professor como também o de aprendizagem do estudante (Lopes, 1992). Observa-se, por meio de livros didáticos e/ou falas de professores e alunos evidências de que os termos científicos têm seu conteúdo ou sua estrutura sintática modificados

(Mortimer, 1998) — seja por supressão, generalização ou reconstrução — e tais modificações podem provocar confusões conceituais ou problemas de aprendizagem expressas como erros conceituais (Nuñez, 2004; Giordan; De Vecchi, 1996).

A discussão de conceitos básicos por meio de atividades que procuram explicitar as concepções dos estudantes e, auxiliar na construção dos conceitos científicos parece fundamental para evitar que estes aprendam conceitos mais avançados a partir de uma base frágil na qual os conceitos científicos ficam amalgamados com concepções cotidianas (Mortimer, 1998). Esta discussão não se restringe à educação básica, mas também no ensino superior em que os materiais didáticos podem contribuir com as concepções errôneas dos estudantes. No ensino superior, muitos destes são organizados em conteúdos específicos para as disciplinas de Química e áreas afins. No caso da Química Analítica Qualitativa (QAQ), a maioria dos materiais utilizados descreve procedimentos experimentais. Nem sempre trazem uma discussão aprofundada dos conceitos envolvidos nos experimentos realizados, por vezes, são roteiros fechados de enfoque indutivista. Muitas atividades nestes manuais têm o papel de demonstrar/ilustrar um conceito, o que, muitas vezes, leva o estudante a não relacionar o conceito químico com a observação do experimento (Campanario, 1999). É importante planejar experimentos que favoreçam a explicitação dos conhecimentos de quem observa (Gonçalves; Galliazi, 2004).

A relevância da dimensão empírica para a apropriação de conceitos corrobora com a idéia de problematizar o modo de desenvolver experimentos para favorecer efetivamente a aprendizagem de conceitos (Gonçalves; Marques, 2006). Encontramos trabalhos como de Ausubel (1989) que propõe uma distinção entre a aprendizagem memorística e a aprendizagem significativa. Esse autor argumenta que nem toda

*Pós-Graduação em Ensino de Ciências Naturais e Matemática – UFRN. Campus Universitário – Lagoa Nova – 59072-970 – Natal/RN.

** Instituto de Química – UNICAMP – CP 6154 – 13083-970 – Campinas SP.

Correio electrónico: josivaniamd@yahoo.com.br

Recibido: 15 de enero de 2007; **aceptado:** 12 de septiembre de 2007.

aprendizagem por meio da experimentação é memorística ou significativa e vice-versa. Apresenta também vários pontos que contribuem com uma fundamentação que questiona a visão reducionista a este modelo de ensino, pois não há garantias que os conceitos a serem descobertos nas atividades experimentais serão mais significativos para o estudante do que de outro baseado na transmissão-recepção. O ensino nesta perspectiva minimiza significativamente a importância das teorias, leis e princípios científicos na condução da atividade experimental, considerando que os alunos irão adquirir novos conceitos através de experimentos sem o devido suporte teórico. Discussões sinalizam a relação estreita da teoria e a prática, destacando que no processo investigativo podem estar apoiados em hipóteses de cunho teórico ou empírico, articuladas a partir de esquemas conceituais existentes. Faremos uma discussão sobre conceitos químicos envolvidos na identificação e separação sistemática de íons, realizada nas aulas práticas de QAQ no ensino superior. Este estudo faz parte de uma pesquisa de doutorado que tem como cerne a discussão de conceitos químicos nos grupos analíticos estudados da análise qualitativa de íons. A opção por este foco justifica-se por entendermos que a discussão de conceitos envolvidos nas etapas de separação e identificação de íons (marcha analítica) pode promover uma aprendizagem mais significativa para alunos que cursam QAQ. Acompanhamos aulas teóricas e práticas de QAQ em um semestre no curso superior de Química de uma universidade brasileira.

Na 1ª etapa do percurso metodológico elaborou-se um roteiro para análise de livros didáticos utilizados em QAQ no ensino superior como aproximação ao objeto de estudo. Objetivava identificar a necessidade de um material extra para a disciplina QAQ. Na 2ª etapa elaborou-se um texto de apoio às marchas analíticas. Posteriormente, este foi aplicado e avaliado pelos alunos por meio de um questionário com perguntas abertas e fechadas.

A disciplina Química Analítica Qualitativa e os livros didáticos

A disciplina QAQ tem sido alvo de pesquisas recentes na área de ensino de química. Autores enfatizam opiniões sobre a relevância desta disciplina no currículo obrigatório do curso de química nas universidades brasileiras (Abreu *et al.*, 2006) discutindo novas propostas de ensino (Alvim; Andrade, 2006). A maioria dos livros didáticos disponíveis para QAQ apresenta uma estrutura similar com relação ao conteúdo. Procuramos analisar por meio de um roteiro a organização da apresentação de 13 livros didáticos (tabela 1). Pode-se observar que os livros iniciam com breve desenvolvimento histórico, contemplam a teoria e, em seguida, a marcha analítica da aula experimental (Baccan, 1995; Alexeev, 1982). Observa-se que os livros não associam aspectos teóricos com a atividade experimental. Outros apresentam aspectos teóricos seguidos de reações individuais de cátions e ânions e, por último, a análise sistemática com as marchas analíticas (Vogel, 1981; Gilreath, 1954; Layde, 1975; Sorum, 1977; Hogness, 1966; Slowinski,

Tabela 1. Livros analisados de Química Analítica Qualitativa.

<i>Autor</i>	<i>Ano</i>
1 Alexeev, V.	1982
2 Baccan, N.; Godinho, O.E.S.; Aleixo, L.M.; Stein, E.	1995
3 Clifford, A. F.	1964
4 Fernandes, J.	1982
5 Garret, A.B.	1966
6 Gilreath, E.S.	1954
7 Hogness, T.R.	1966
8 King, E.J.	1959
9 Layde, D.E.; Busch, D.H.	1975
10 Slowinski, E.J.	1971
11 Sorum, C.H.	1977
12 Swift, E.H.; Schaefer, W.P.	1962
13 Vogel, A.I.	1981

1971). Fernandes (1982) descreve resumidamente as marchas analíticas e algumas características dos elementos constituintes de cada grupo. Apesar de citar alguns conceitos relacionados a determinados grupos de íons, autores como Swift (1962), Clifford (1964) e King (1959) mostram alguns conceitos relacionados à solubilidade de compostos, mas não os relaciona com a marcha analítica tal como ela é realizada nas aulas experimentais. Swift (1962) afirma que a discussão dos mesmos vai além dos objetivos do livro. Garret (1966) discute a natureza do processo de dissolução, mas separadamente sem fazer relação com o processo de separação e identificação de cátions.

A análise preliminar destes livros apontou para uma ausência da discussão dos conceitos químicos envolvidos na marcha analítica. Apesar de alguns apresentarem aspectos teóricos, poucos enfocam a teoria associada às reações observadas nas atividades propostas para os experimentos no laboratório. A partir da análise propôs-se a elaboração de um material de apoio (para os estudantes) que pudesse auxiliar o texto base relacionado às etapas de identificação de cátions procurando explicar e/ou fundamentar o método analítico, de tal forma que os conceitos iam sendo discutidos/apresentados/argumentados à medida que se estudava cada etapa de identificação do íon envolvido.

Precipitação de íons Ag^+ , Pb^{2+} e Hg_2^{2+} na presença de cloretos em meio aquoso

No material de apoio (em anexo) apresentavam-se os conceitos envolvidos nas etapas de separação e identificação dos íons Ag^+ , Hg_2^{2+} e Pb^{2+} . Estes são separados dos demais ao adicionar solução concentrada de ácido clorídrico. Tal procedimento leva à formação de um precipitado contendo cloretos de prata, chumbo e mercúrio sendo, portanto, possível separá-los dos demais íons presentes na amostra. Este é, em síntese, o passo inicial da marcha analítica de separação destes cátions que constituem o grupo. Os íons são identificados por reações características formando precipitados que comprovam a existência do íon naquela amostra. É importante ressaltar que o esquema de separação é relativamente simples e adequado

para ser realizado pelos alunos nas aulas experimentais. Contudo, algumas perguntas podem surgir como, por exemplo, por que os cloretos deste grupo são muito pouco solúveis, se a regra geral diz que todos os cloretos são solúveis? Pode-se dizer que os cloretos deste grupo são exceções? Para responder e discutir a precipitação destes três cloretos em meio aquoso, faz-se necessário recorrer ao modelo de atrações eletrostáticas para explicar o comportamento destes íons em solução.

No material de apoio discutia-se que tal comportamento é consequência do compromisso entre raio iônico e carga nuclear efetiva destes íons. A diferença de raio iônico associado à carga nuclear efetiva, calculada segundo as regras de Slater (Huheey, 1993; Duarte, 2003), e ao caráter parcialmente covalente destes três íons, resulta na baixa solubilidade dos cloretos de prata, chumbo e mercúrio em meio aquoso. As regras de Slater estimam as constantes de blindagem e, conseqüentemente, a carga nuclear efetiva dos átomos. Elas são úteis para correlacionar a carga nuclear efetiva com propriedades tais como raio atômico e eletronegatividade ao longo das linhas da tabela periódica (Duarte, 2003). Mostrando dessa forma, uma íntima relação entre teoria e prática.

No texto elaborado discute-se o conceito envolvido para cada reagente adicionado à amostra, assim como aqueles para explicar a separação e identificação dos íons que constituem este grupo tais como a solubilidade de compostos iônicos, a carga nuclear efetiva, o caráter parcialmente covalente em compostos iônicos, a carga e raio iônicos e o equilíbrio químico.

A aplicação do material na disciplina QAQ experimental

O material de apoio elaborado foi utilizado na disciplina de QAQ experimental com carga horária de 120h. A disciplina foi oferecida no 1º semestre e não havia pré-requisito para cursá-la. Na avaliação utilizou-se a observação e o questionário (7 perguntas abertas e 1 fechada). Apesar das limitações destes recursos (Laville; Dionne, 1999) sua utilização mostrou-se adequada para fornecer uma visão geral da linguagem utilizada, do entendimento sobre os conceitos e de uma referência que sinalize aspectos positivos ou negativos com relação aos livros didáticos analisados na 1ª etapa (tabela 1). O questionário abordava os seguintes pontos: a linguagem do texto; a compreensão dos conceitos químicos; a forma de abordagem e a utilização/necessidade como material de apoio; a comparação com outros materiais em termos de favorecimento da compreensão do assunto e, por fim, sugestões/críticas ao texto. Este instrumento foi aplicado no 1º semestre de 2004, com participação de 28 alunos que já tinham realizado o experimento.

Análises preliminares

Com relação à clareza das idéias apresentadas no material elaborado, 68% dos alunos considerou que este apresentava uma linguagem clara e de fácil compreensão. Este dado foi observado durante as aulas, em que nas falas dos alunos, este fato era evidenciado. Sobre os conceitos químicos o que se preten-

dia era diagnosticar o reconhecimento ou não daqueles envolvidos na identificação dos íons da marcha analítica. Observou-se que 75% indicou não imaginar que haviam tantos conceitos químicos envolvidos naquele procedimento experimental. Isto pode ser um indicio de que, a maioria dos alunos não relacionava a observação dos experimentos com conceitos químicos correspondentes (ou seja, não relaciona teoria com a prática). Outro ponto se refere à opinião do aluno antes e depois de ler o material elaborado, em que 53% afirma ter compreendido o conteúdo, mas que após a leitura do texto não tinham mais a mesma impressão. Isto pode significar o reconhecimento de informações adicionais àquelas já estudadas. Observou-se que 61% consideraram após a leitura, que o entendimento da identificação dos íons é muito mais difícil do que imaginavam inicialmente. Com relação ao tipo de abordagem comparada ao estudo dos outros grupos de cátions estudados em QAQ, 39% assinalou que seria interessante ter um texto como referência complementar para a disciplina experimental.

Ao comparar o material elaborado com outros disponíveis na biblioteca do campus, 93% afirmaram ter um diferencial em relação aos outros, seja porque relaciona a teoria com a prática do laboratório ou porque aborda os conceitos de forma diferente e/ou ainda porque enfatiza conceitos envolvidos na marcha analítica. Outro ponto destacado com relação a este aspecto é que 54% sinalizam que a leitura do material proposto auxiliaria no melhor entendimento/compreensão dos fenômenos e reações observadas na marcha analítica. Sobre críticas e sugestões sinalizaram que os negativos são a forma estética e gramatical. Estes aspectos são exemplificados nas falas dos alunos 14, 16 e 28, respectivamente:

“O material poderia ser mais objetivo”.

“O texto é bom, mas podia evitar repetições de conceitos para torná-lo mais agradável”.

“Acho que o material pode ser ilustrado, o que facilitaria mais a compreensão”.

Com relação aos aspectos positivos os alunos 6, 19 e 25 sinalizam que:

“Esses conceitos são importantes porque sem eles, tem-se a impressão de que se está apenas seguindo uma série de experimentos e observações, sem se entender o porquê do ocorrido”.

“O material apresentado é importante para o aluno de QAQ entender melhor o porquê das reações das “marchas analíticas”. Na maioria das vezes, apesar de identificar qual íon reage com um determinado agente precipitante, os alunos não compreendem o que está por trás das reações, as características dos reagentes que fazem com que este ou aquele íon não precipite. Textos como este seriam extremamente úteis para os novos alunos da Química relacionarem experimentação com teoria”.

“Acredito que o tipo de abordagem feita no material (enfa-

tizando os conceitos e os porquês que levam a marcha analítica a ser realizada desta maneira) são essenciais para a compreensão teórica desse procedimento analítico. Quando estava cursando a disciplina, esse tipo de informação não se encontrava na literatura recomendada, de uma forma tão bem escrita e detalhada. O embasamento mostrado com ênfase nos aspectos teóricos “por trás” da marcha é altamente proveitoso, na minha opinião”.

Tais argumentos foram considerados na a revisão do texto para aperfeiçoá-lo.

Considerações finais

O material complementar e/ou de apoio que foi elaborado não tem a pretensão de substituir os livros didáticos, manuais e textos, atualmente disponíveis na literatura para o estudo da disciplina QAQ no ensino superior. O propósito é de contribuir, como o próprio nome diz com um apoio, complementação. Assim, entendemos que este seja mais um entre tantos materiais que podem ser utilizados nesta disciplina de forma a contribuir com a aprendizagem dos alunos. A resposta positiva observada pela participação dos alunos nas aulas experimentais era sinalizada por meio do questionamento proposto por eles e nas discussões sobre a associação dos conceitos químicos na identificação dos íons (marcha analítica) realizada durante o experimento. A maioria assinalou que o material apresentou uma abordagem diferente dos demais disponíveis na literatura, tendo como sugestão para sua utilização como recurso de apoio complementar para a disciplina Química Analítica Qualitativa.

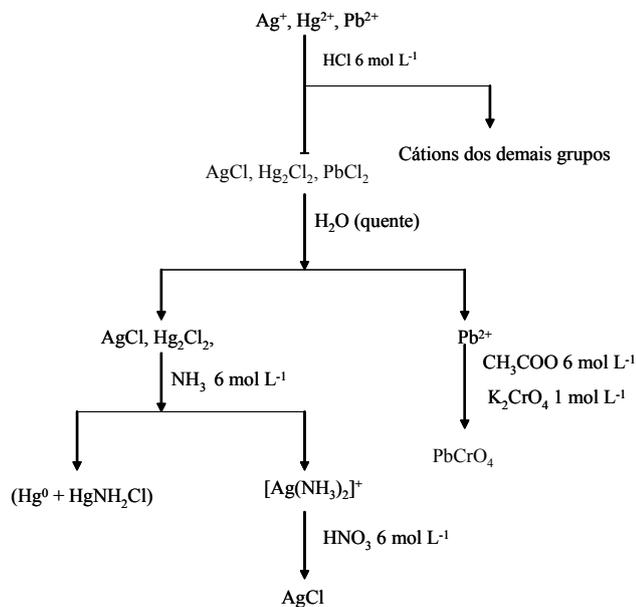
Agradecimento a CAPES pelo apoio financeiro.

Referências

- Abreu, D.G.; Costa, C.R.; Assis, M.D. e Yamamoto, Y., Uma proposta para o ensino da Química Analítica Qualitativa, *Quim. Nova*, **29**(6), 1381-1386, 2006.
- Alexeev, V., *Análise Qualitativa*. Lopes da Silva, Porto, 1982.
- Alvim, T.R. e Andrade, J.C. A importância da química analítica qualitativa nos cursos de química das instituições de ensino superior brasileiras, *Quim. Nova*, **29**(1), 168-172, 2006.
- Araújo, D.X.; Silva, R.R. e Tunes, E., O conceito de substância em química apreendido por alunos do ensino médio, *Quim. Nova*, **18**(1), 80-90, 1995.
- Ausubel, D.P., *Psicologia Cognitiva*. Asas, México, 1989.
- Baccan, N. et al. *Introdução à semimicroanálise qualitativa*. Campinas, 1995.
- Caamaño, A. “La enseñanza y aprendizaje de química”. In Jimenez A., (org), *Enseñar Ciencias*. Barcelona: Graó, 2007.
- Campanario, J. M. e Moya, A., ¿Cómo enseñar Ciencias? Principales tendencias y propuestas, *Enseñanza de las Ciencias*, **2**(17), 179-192, 1999.
- Clifford, A.F., *Inorganic Chemistry of Qualitative Analysis*. Prentice Hall, NJ, 1964.
- Duarte, H.A., Carga nuclear efetiva e sua consequência para a compreensão para a estrutura eletrônica dos átomos, *Quim. Nov. Esc.*, **17**, 22-26, 2003.
- Fernandes, J., *Química Analítica Qualitativa: cursos técnicos e profissionalizantes do 2º grau* Hemus, São Paulo, 1982.
- Fiorucci, A. R. et al. *Quim. Nov. Esc.*, **13**, 18-21, 2001.
- Garret, A. B., *Semimicro Qualitative Analysis*. John Wiley, New York, 1966.
- Gilreath, E. S., *Qualitative Analysis*. McGraw-Hill, New York, 1954.
- Giordan, A. e De Vecchi, G., *As origens do saber*. Artmed, Porto Alegre, 1996.
- Gonçalves, F.P. e Marques, C.A., Contribuições pedagógicas e epistemológicas em textos de experimentação no ensino de Química [versão eletrônica], *Investigações em Ensino de Ciências*, **11**(2) consultada em março de 2006, disponível em <http://www.if.ufrgs.br/public/ensino>.
- Gonçalves, F.P. e Galliazi, M.C., “A natureza das atividades experimentais no ensino de ciências. Um programa de pesquisa educativa nos cursos de licenciatura”. In Moraes, R.; Mancuso, R. (org), *Educação em Ciências*. Ijuí, Unijui, Brasil, 2004, pp. 237-251.
- Hogness, T.R., *Qualitative Analysis and Chemical Equilibrium*. Holt and Winston, NY, 1966.
- Huheey, J.E. et al. *Inorganic Chemistry*. Harper Collins, Nova York, 1993.
- King, E.J., *Qualitative Analysis and Electrolytic Solutions*. Harcourt, Brace & World, New York, 1959.
- Laville, C. e Dionne, J. *A construção do saber*. ArtMed, Porto Alegre, 1999.
- Layde, D.E.; Busch, D.H., *Introduction to Qualitative Analysis*. Allyn and Bacon, Boston, 1975.
- Lopes, A.R.C., *Quim. Nova*, **15**(3), 254-261, 1992.
- Mendonça, R.J.; Campos, A.F. e Jófill, Z.M.S., *Quim. Nov. Esc.*, **20**, 45-48, 2004.
- Mortimer, E.F. e Amaral, L.O.F., *Quim. Nov. Esc.*, **7**, 30-34, 1998.
- Nuñez, I.B. e Ribeiro, R.P., “A aprendizagem significativa e o ensino de ciências naturais”. In Nuñez, I. B. (org), *Fundamentos do Ensino-Aprendizagem das Ciências Naturais e da Matemática*. Sulina, Porto Alegre, 2004. pp. 29-42.
- Santos, F.M.T. e Greca, I.M., Promovendo aprendizagem de conceitos e de representações pictóricas em Química como uma ferramenta de simulação computacional [versão eletrônica], *Revista Eletrônica de Enseñanza de las Ciencias* **4**(1), consultada em março de 2006, disponível em http://www.saum.uvigo.es/reec/volumenes/volumen4/ART7_Vol4_N1.pdf
- Slowinski, E.J., *Qualitative Analysis and the Properties of Ions in Aqueous Solution*. Saunders, Philadelphia, 1971.
- Sorum, C.H., *Introduction to Semimicro Qualitative Analysis*. Prentice Hall, N.J., 1977.
- Swift, E.H.; Schaefer, W.P., *Qualitative Elemental Analysis*. Freeman and Company, San Francisco, 1962.
- Vogel, A.I., *Química Analítica Qualitativa*. Mestre Jou, São Paulo, 1981.

Anexo: material de apoio

A precipitação dos íons Ag^+ , Pb^{2+} e Hg_2^{2+} na presença de cloretos em meio aquoso é apresentada no esquema a seguir:



Esquema 1. Esquema de separação dos cátions do grupo I (BACCAN, 1995).

Conforme mostra o esquema 1, verifica-se que a adição de água quente favorece a separação do íon Pb^{2+} dos íons Ag^+ e Hg_2^{2+} , que permaneceram na forma de um precipitado. Isto se deve ao aumento da solubilidade do PbCl_2 com a elevação da temperatura. Todos os cloretos deste grupo tornam-se mais solúveis com o aumento da temperatura, mas o efeito só é pronunciado no caso do PbCl_2 (conforme mostra a tabela 1). Enquanto a $100\text{ }^\circ\text{C}$, 1 mL de água dissolve apenas 0,0021 mg de AgCl , a quantidade de PbCl_2 que se dissolverá em 1 mL de água a $100\text{ }^\circ\text{C}$ será superior a 30 mg. Como a solubilidade do AgCl e Hg_2Cl_2 é ainda muito baixa em temperatura elevada, estes dois cloretos não podem ser detectados pelos métodos da análise qualitativa. Assim, a água quente dissolve apenas o PbCl_2 sólido. Como o AgCl e o Hg_2Cl_2 são ainda muito pouco solúveis em água quente, esta diferença constitui a base para a separação dos íons chumbo dos íons prata e mercúrio (I).

Tabela 1. Solubilidade dos cloretos de prata, chumbo e mercúrio em água.

Sal	K_{ps}	Solubilidade Molar	Solubilidade a 25°C	Solubilidade a 100°C
Hg_2Cl_2	$1,1 \times 10^{-18}$	$6,5 \times 10^{-17} \text{ mol L}^{-1}$	$3,1 \times 10^{-14}$	1×10^{-13} a 43°C
AgCl	$1,8 \times 10^{-10}$	$1,3 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$	$1,9 \times 10^{-3}$	$2,1 \times 10^{-3}$
PbCl_2	$1,7 \times 10^{-5}$	$1,6 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$	4,5	33,4

Tabela 2. Diferenças de raio iônico para os cloretos de chumbo, prata e mercúrio.

Composto	Diferença (pm)
PbCl_2	49
AgCl	68
Hg_2Cl_2	67

Voltando ao esquema 1, separa-se então o precipitado que contém os íons Ag^+ e Hg_2^{2+} da solução através de filtração. Para verificar a presença do íon Pb^{2+} neste filtrado, adiciona-se cromato de potássio, em meio ácido (ácido acético) e observa-se a formação de um precipitado amarelo de cromato de chumbo. A formação deste precipitado indica que o íon Pb^{2+} estava presente no filtrado. Por que o meio deve estar ácido neste caso? Veja a equação a seguir do cromato em meio básico:



De acordo com esta equação, evita-se o meio básico porque uma base dissolveria o PbCrO_4 como mostra a equação (1). Apesar do PbCl_2 ser muito pouco solúvel em água, a temperatura ambiente, dos três cloretos ele é o mais solúvel, ou seja, dissolve em temperaturas mais altas. Esta constatação experimental traz consigo um questionamento. Se o PbCl_2 é mais solúvel que os AgCl e Hg_2Cl_2 ele deve ser o sal que apresenta, para uma determinada "carga nuclear efetiva", a menor diferença de raio iônico entre o cátion e o ânion. Esta dúvida surge porque o argumento utilizado para justificar a baixa solubilidade destes sais em água é o efeito da carga nuclear efetiva do cátion na nuvem eletrônica do ânion. Quando a carga nuclear efetiva do cátion é alta e há uma acentuada diferença de tamanho entre o cátion e o ânion, o composto torna-se pouco solúvel e, quanto menor for esta diferença, a solubilidade do composto aumenta. A comparação entre estas diferenças é mostrada na tabela 2.

De acordo com estes dados, a diferença de tamanho entre o cátion e o ânion é bem menor para o PbCl_2 ; isto significa que o íon Pb^{2+} em relação aos outros dois, deforma menos a nuvem eletrônica do cloreto, de tal maneira que, quando ocorre aumento da temperatura, aumenta também a solubilidade. Desta maneira, ele é separado da mistura dos outros dois sais que permanecem muito pouco solúveis naquela solução. Neste ponto, o sólido restante é constituído de uma mistura dos cloretos de prata e mercúrio. Após adição de 2 mL de solução de amônia 6 mol L^{-1} e agitação, o aparecimento de um precipitado de cor cinza-escuro indica a presença de Hg_2^{2+} . Após centrifugar e decantar o líquido sobrenadante, este pode conter o íon complexo diaminprata $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$. A presença de Ag^+ pode ser confirmada pela adição a esse líquido de HNO_3 concentrado. Verifica-se com papel tornassol azul se a solução está ácida (para isto, deve

apresentar coloração rosa). A formação de um precipitado branco indica a presença do íon Ag^+ na forma de AgCl . Neste ponto, surge outro questionamento: Por que o AgCl não se dissolve em água, mas dissolve em uma solução de amônia? O argumento para esta indagação se deve ao fato do AgCl ser muito pouco solúvel em água, apresentando um K_{ps} de aproximadamente $1,5 \times 10^{-10}$, ou seja, a quantidade de íons Ag^+ em solução é muito baixa. A única maneira de se aumentar a solubilidade do cloreto de prata é encontrar um caminho para consumir a prata que se dissocia do retículo cristalino. Para se consumir estes íons Ag^+ , deve-se procurar uma espécie cuja interação com os mesmos seja mais forte que aquela com a água. Quer dizer, é provável que uma base de Lewis mais forte que a água, seja capaz de interagir mais fortemente com os íons Ag^+ provocando a dissolução de uma maior quantidade de AgCl , ou seja, aumentando a sua solubilidade. A equação abaixo representa a dissolução do AgCl .



Na solução, existe uma pequena quantidade de íons Ag^+ . Com a adição de amônia, que é uma base de Lewis mais forte que água ($k_b = 1,8 \times 10^{-5}$ para NH_3 e $1,0 \times 10^{-7}$ para H_2O), ela forma um íon complexo com a prata, $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, como mostrado na equação acima. De acordo com esta argumentação, a pequena quantidade de íons Ag^+ em solução, aliada à maior basicidade da amônia, em relação à água, justifica o aumento da solubilidade do sal neste meio. Observa-se assim que esta seqüência de reações permite separar e identificar os íons Ag^+ , Pb^{2+} e Hg_2^{2+} , de uma mistura de íons das várias famílias da tabela periódica. Entretanto, fica aqui mais uma dúvida: Por que a marcha analítica que ilustra a separação dos cátions do grupo I se baseia na reação de precipitação dos mesmos com íons Cl^- ? Não se poderia utilizar o brometo ou iodeto para esta mesma marcha? Os íons Br^- e I^- apresentam um raio iônico maior (181, 196 e 220 pm para Cl^- , Br^- e I^- , respectivamente) que o cloreto (ou seja, são muito mais moles). Com isto eles deveriam formar haletos menos solúveis ainda. No entanto, experimentalmente, a separação é feita com cloreto e não com brometo ou iodeto. Mas por que isto ocorre? A partir de testes experimentais, sabe-se que o AgI mesmo em solução aquosa concentrada de amônia, não sofre dissolução. Ocorre que a nuvem eletrônica do íon I^- é tão grande e polarizável, que é facilmente deformada pela presença/interação com o íon Ag^+ dificultando a aproximação e interação deste íon com as moléculas do solvente. Esta interação sendo muito difícil torna a concentração de íons Ag^+ , livres em solução, extremamente baixa, inibindo assim a formação do íon complexo com amônia. Desta forma, as moléculas de solvente não interagem o suficiente para dissolver o iodeto de prata. Se utilizássemos o brometo ao invés do cloreto, seria possível apenas separar o conjunto destes três íons (Ag^+ , Pb^{2+} e Hg_2^{2+}) dos demais íons derivados dos outros metais da tabela periódica. No entanto, não seria possível separar a mistura destes três íons, uma vez que o AgBr (pelo

mesmo argumento que o iodeto) também não se dissociaria em presença de uma solução concentrada de amônia.

Reflexões sobre o esquema de separação

Você pôde observar que o esquema de separação é relativamente simples. Contudo, a formação do primeiro precipitado que contém os cloretos de Ag , Pb e Hg é a 1ª etapa de todo processo de separação e identificação. Poderíamos indagar: Por que os cloretos deste grupo são muito pouco solúveis, se a regra geral diz que todos os cloretos são solúveis? Pode-se dizer que os cloretos deste grupo são exceções? Esta pergunta é bastante pertinente e requer uma discussão. A característica destes íons permite que sejam diferenciados dos demais da tabela periódica, é a formação de um sólido, muito pouco solúvel em água, na interação com íons cloreto. Este é o primeiro ponto que desperta atenção. Por que o sólido iônico formado a partir dos íons prata, chumbo e mercúrio na presença de íons cloreto não é solúvel em água, como se comportam os demais compostos iônicos formados com o restante dos íons da tabela periódica? A resposta a esta questão não é trivial e deve ser considerada. O modelo utilizado para interpretar as propriedades dos compostos iônicos se baseia na interação eletrostática entre íons de cargas opostas (até encontrarem uma situação que represente a melhor relação entre estas atrações e repulsões). Este modelo considera que a única interação entre os íons é a eletrostática. Os compostos iônicos resultantes deste tipo de interação são, geralmente, solúveis em água. Por outro lado, compostos iônicos que apresentam desvios deste modelo podem ter um comportamento diferente daquele esperado para compostos iônicos. Para os cátions em estudo, pode-se imaginar que deva existir alguma característica dos três íons, que faz com que os seus respectivos cloretos sejam muito pouco solúveis em água. A solubilidade em água pressupõe a interação entre as moléculas do solvente e a superfície dos compostos iônicos. Na medida em que o somatório de todas as interações entre as moléculas do solvente e os íons superarem as interações existentes no retículo cristalino, a dissolução do composto iônico será energeticamente favorável. Desta forma, os íons da superfície vão se dissociando do retículo e sendo rodeados pelas moléculas do solvente. Como os cloretos de Ag , Pb e Hg são muito pouco solúveis em água, as interações descritas não são favoráveis. Como a intensidade das interações íon-dipolo depende da carga nuclear do íon e do ambiente eletrônico ao seu redor, deve-se estabelecer que para ocorrer a dissolução seja necessário que o íon positivo tenha uma carga nuclear efetiva¹ tal que o seu núcleo exerça uma atração tanto sobre os seus elétrons mais externos, quanto sobre os elétrons das moléculas do solvente. Para tal, a relação entre a carga nuclear efetiva do íon e o seu tamanho deve ser percebida além da região onde se encon-

¹ Carga nuclear efetiva: carga real sentida pelo elétron mais externo com relação ao núcleo (DUARTE, 2003).

Tabela 3. Carga nuclear efetiva para metais alcalinos e os íons prata, chumbo e mercúrio

H	Li	Na	K	Rb	Cs	Ag ⁺ *	Pb ²⁺ *	Hg ₂ ²⁺ *
1,0	1,3	2,2	2,2	2,2	2,2	3,7	5,65	4,35

* Valores calculados segundo as regras de Slater (HUHEEY, 1983).

tram os seus elétrons mais externos. Além disso, a nuvem de elétrons mais externos não deve ser deformada ou perturbada pela presença dos elétrons de um íon de carga oposta. Os íons Ag, Pb e Hg apresentam uma carga nuclear efetiva alta, quando comparada àquela apresentada pelos íons de metais alcalinos, como mostra a tabela 3 (Waldron, *et al.*, 2001).

Isto significa que para os íons de metais alcalinos a carga nuclear efetiva é baixa e o núcleo do íon positivo atrai de forma menos efetiva os elétrons do íon negativo (cloreto), muito embora também seja capaz de atrair os elétrons das moléculas de solvente que se aproximam dele. Assim, com as moléculas de solvente que se aproximarem, podem ocorrer interações e estes cloretos se dissolvem. Isto ocorre com todos os cloretos, exceto os de Ag, Pb e Hg. Para estes íons, a carga nuclear efetiva é alta e a interação entre os íons positivo e negativo é mais acentuada, esta é forte o suficiente para que eles se aproximem cada vez mais, até que a distância entre seus núcleos acaba sendo menor do que a simples média entre os valores de seus raios iônicos (Ihe conferindo um caráter covalente parcial pronunciado). Isto significa que, como o íon positivo é bem menor que o negativo, pode se encontrar “escondido” na nuvem eletrônica do íon negativo. Desta maneira, é incapaz de atrair elétrons do solvente e torna-se muito

pouco solúvel. Se esta previsão estiver correta para o íon Ag⁺, ela também se aplica ao íon Hg₂²⁺, uma vez que eles têm, aproximadamente, o mesmo tamanho, porém este último tem 33 prótons a mais no núcleo, em relação à prata. Isto faz com que o íon Hg₂²⁺ tenha uma carga nuclear efetiva maior ainda que a prata (tabela 3). Experimentalmente, é isto que acontece, e o cloreto de mercúrio também é muito pouco solúvel em água, apesar de também ser predominantemente iônico. Com este mesmo argumento, discute-se o que ocorre com o íon chumbo, Pb²⁺. Apesar de apresentar um raio iônico maior que os íons Ag⁺ e Hg₂²⁺, também mostra uma relação entre a carga nuclear efetiva e o raio iônico, que faz com que o seu respectivo cloreto também seja insolúvel. Com isto, consideramos que no estudo dos cátions do grupo I, entendemos que a propriedade que permite que qualquer um deles seja separado do restante dos íons dos metais da tabela periódica é uma propriedade bastante peculiar: a precipitação destes íons na presença de cloretos.

É importante ressaltar que, a utilização em conjunto dos parâmetros raio iônico, carga nuclear efetiva, diferença entre os raios iônicos dos íons, aliados à interação íon-dipolo, permite que se discuta uma marcha analítica eficiente para se separar os cátions do grupo I.