

Reações Inorgânicas

Gabriel Braun



1L.1 Os padrões de reatividade

- 1L.1a Síntese e decomposição
- 1L.1b Neutralização e dupla troca
- 1L.1c Reações entre ácidos, bases, sais e óxidos
- 1L.1d Reações com desprendimento de gás

1L.2 A precipitação e a análise qualitativa

- 1L.2a As regras qualitativas de solubilidade
- 1L.2b Os precipitados característicos
- 1L.2c A dissolução seletiva e a complexação simples
- 1L.2d Os ensaios clássicos e o reconhecimento de íons

1L.3 As reações redox em Química Inorgânica

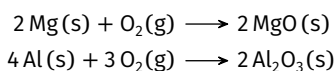
- 1L.3a Combustão, oxidação e redução
- 1L.3b Deslocamento entre metais e halogênios
- 1L.3c Óxidos, peróxidos e agentes oxidantes inorgânicos
- 1L.3d Semi-reações e balanceamento prático

1L.1 Os padrões de reatividade

As reações inorgânicas são mais fáceis de compreender quando são vistas como transformações recorrentes entre poucas classes de substâncias. Ácidos, bases, sais e óxidos não reagem de maneira arbitrária. Eles seguem padrões reconhecíveis, e esses padrões permitem prever produtos, interpretar observações experimentais e organizar um grande número de equações químicas sem depender de memorização excessiva. Nesta seção, o objetivo é reunir os principais tipos de transformação entre funções inorgânicas e mostrar como a formação de água, de precipitados e de gases fornece a força motriz de muitas dessas reações.

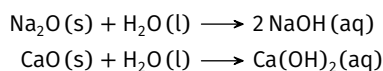
1L.1a Síntese e decomposição

Uma reação de **síntese** é aquela em que duas ou mais substâncias originam um único produto principal. Em Química Inorgânica, esse tipo de transformação é muito comum na formação de óxidos, sais e hidróxidos. A combustão de um metal em oxigênio, por exemplo, conduz a um óxido:

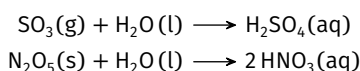


Em ambos os casos, reagentes simples se combinam para formar um único composto.

A síntese também aparece quando um óxido reage com água. Um óxido básico pode formar um hidróxido:

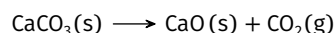


e um óxido ácido pode formar um oxoácido:

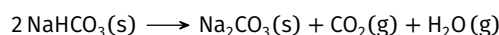


Essas reações mostram que a síntese não é apenas uma combinação mecânica de fórmulas, mas um padrão que revela afinidades químicas entre certas classes de compostos.

A reação oposta é a **decomposição**, em que uma substância se transforma em duas ou mais outras substâncias. Em Química Inorgânica, muitas decomposições importantes são promovidas pelo aquecimento. O carbonato de cálcio, por exemplo, decompõe-se em óxido de cálcio e dióxido de carbono:

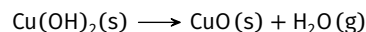


O bicarbonato de sódio sofre decomposição análoga, embora com estequiometria diferente:

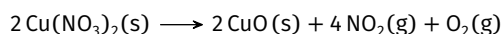


Essas reações são particularmente importantes porque mostram a relação entre sais, óxidos e gases em muitos processos industriais e laboratoriais.

Alguns nitratos e hidróxidos também se decompõem pelo calor. O hidróxido de cobre(II), por exemplo, perde água e gera o óxido correspondente:



e o nitrato de cobre(II) conduz a óxido, dióxido de nitrogênio e oxigênio:



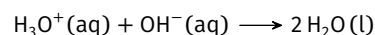
Esses exemplos mostram que a decomposição não é uma classe homogênea, mas um conjunto de transformações em que a estabilidade relativa dos produtos se torna mais favorável em certas condições.

O valor dessas duas categorias está em fornecer uma primeira leitura da equação. Quando um composto único se fragmenta em várias espécies, a decomposição é uma hipótese natural. Quando várias espécies se combinam para formar um único produto principal, a síntese é a leitura mais direta. Em ambos os casos, a natureza química dos reagentes limita fortemente os produtos plausíveis.

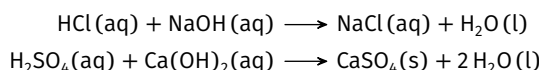
Síntese e decomposição são padrões gerais de transformação. Em Química Inorgânica, eles aparecem com nitidez na formação e na quebra de óxidos, hidróxidos, sais e gases como CO_2 e O_2 .

1L.1b Neutralização e dupla troca

As reações de **neutralização** constituem um dos padrões mais importantes entre as funções inorgânicas. Quando um ácido reage com uma base, a transformação central é a combinação entre prótons e íons hidróxido para formar água:

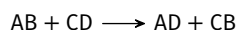


No entanto, a equação molecular é geralmente mais útil em Química Inorgânica descritiva porque deixa explícita a formação do sal:



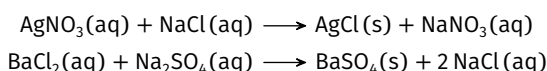
Em ambos os casos, o ácido fornece o ânion do sal e a base fornece o cátion.

A neutralização é um caso particular de um padrão mais amplo, a **dupla troca**. Nessas reações, dois compostos trocam parceiros iônicos:



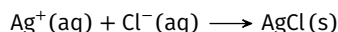
Essa forma geral, porém, só é quimicamente útil quando se reconhece a força motriz da reação. Em muitas duplas trocas, a transformação só ocorre de maneira apreciável quando um dos produtos é água, um precipitado, um gás ou um eletrólito fraco. Sem uma dessas forças motrizes, a mistura de íons em solução pode não produzir mudança observável.

A formação de água é o caso mais importante e já aparece nas neutralizações. A formação de precipitado é outro caso clássico:



Nessas reações, a formação de AgCl e BaSO₄ retira íons da solução e desloca a reação para os produtos.

A escrita em termos de equação iônica permite ver com mais clareza o que realmente muda no sistema. No primeiro exemplo, a equação iônica simplificada é:



Os íons Na⁺ e NO₃⁻ permanecem em solução e, por isso, são íons espectadores. A equação iônica simplificada não substitui a molecular em todos os contextos, mas ajuda a reconhecer a força motriz da transformação.

A FORÇA MOTRIZ IMPORTA

Uma dupla troca não deve ser tratada como mera permutação de fórmulas. A reação só se torna significativa quando algum produto deixa efetivamente o conjunto de espécies livres em solução, como água, um precipitado ou um gás.

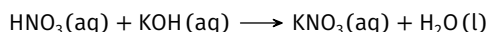
A distinção entre neutralização e dupla troca não é, portanto, uma distinção entre dois mundos diferentes. A neutralização é um caso particularmente importante de dupla troca, no qual a formação de água desempenha o papel central. A leitura correta da reação depende menos do rótulo classificatório e mais do reconhecimento do produto que estabiliza a transformação.

A neutralização é uma dupla troca em que a formação de água é a força motriz principal. Em outras duplas trocas, a reação costuma ser favorecida pela formação de precipitados, gases ou espécies fracamente ionizadas.

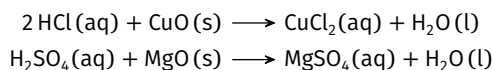
1L.1c Reações entre ácidos, bases, sais e óxidos

Os quatro grupos mais importantes da Química Inorgânica elementar — ácidos, bases, sais e óxidos — não devem ser estudados como compartimentos isolados. Entre eles existe uma rede bastante regular de reações, e essa rede é um dos instrumentos mais úteis para prever produtos.

Um ácido reage com uma base para formar sal e água:

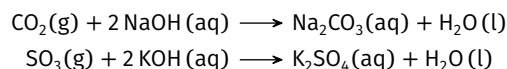


Um ácido também pode reagir com um óxido básico, que funciona como base em relação a ele:



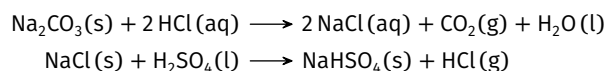
Essas reações mostram que, do ponto de vista descritivo, hidróxidos e óxidos básicos pertencem à mesma família de comportamento frente a ácidos.

De modo análogo, uma base reage com um óxido ácido:

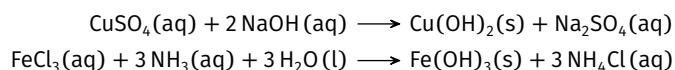


Nesses casos, o óxido ácido desempenha o papel do ácido correspondente, ainda que a espécie inicial não contenha hidrogênio ionizável. Essa relação entre óxidos ácidos e oxoácidos é uma das chaves da Química Inorgânica.

Sais também participam de transformações importantes com ácidos e bases. Um ácido pode deslocar outro ácido mais fraco ou mais volátil do sal correspondente:



Uma base, por sua vez, pode reagir com sais metálicos levando à formação de hidróxidos insolúveis:



No segundo caso, a amônia age como base em água e fornece o meio necessário para a precipitação do hidróxido férrico.

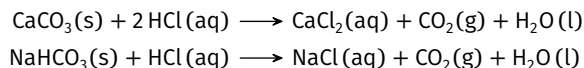
Esses exemplos mostram que a previsão de produtos se torna muito mais segura quando as espécies são lidas como membros de classes químicas. Ácidos reagem com bases e com óxidos básicos; bases reagem com óxidos ácidos e com certos sais; sais reagem com ácidos ou bases quando uma força motriz adequada está presente. A Química Inorgânica elementar torna-se, assim, uma rede de padrões coerentes.

As reações entre ácidos, bases, sais e óxidos seguem padrões regulares. Reconhecer a classe química de cada reagente é a maneira mais eficiente de prever os produtos plausíveis.

1L.1d Reações com desprendimento de gás

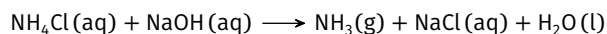
Algumas reações inorgânicas são reconhecidas imediatamente porque produzem um gás. O desprendimento gasoso é uma força motriz particularmente importante, pois remove uma espécie do meio reacional e costuma ser acompanhado de observações macroscópicas nítidas, como efervescência, odor característico ou formação de fumaça.

O caso mais importante é a reação de ácidos com carbonatos e bicarbonatos. Nessas reações, forma-se inicialmente ácido carbônico, que se decompõe em dióxido de carbono e água:

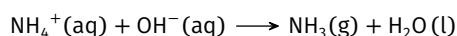


A efervescência observada nessas reações é, portanto, a evidência direta da liberação de CO₂.

Outro caso importante envolve sais de amônio e bases fortes. O íon amônio transfere um próton à base, liberando amônia:

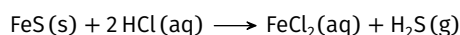


ou, em forma iônica,



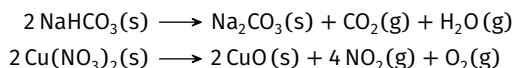
O desprendimento de amônia pode ser reconhecido por seu odor característico e por seu comportamento básico sobre papel indicador úmido.

Os sulfetos também reagem com ácidos, liberando sulfeto de hidrogênio:



O gás H_2S possui odor característico e desempenha papel importante em diversos ensaios analíticos e em discussões de química ambiental e industrial.

Há ainda casos em que o próprio aquecimento de um sal conduz à liberação de gases. A decomposição de bicarbonatos e nitratos, discutida antes, mostra que o desprendimento gasoso não é exclusivo das reações entre soluções:



Essas reações são particularmente úteis porque combinam decomposição térmica, observação macroscópica e formação de produtos facilmente reconhecíveis.

O desprendimento de gás tem, portanto, um valor duplo. Ele ajuda a deslocar a reação no sentido dos produtos e, ao mesmo tempo, fornece um sinal experimental claro de que a transformação ocorreu. Essa combinação explica por que tantas reações com formação de gás são recorrentes em química descritiva e em análise qualitativa.

ATENÇÃO

A simples presença de um carbonato, bicarbonato, sulfeto ou sal de amônio na fórmula não garante, por si só, a liberação de gás. É preciso que a reação produza a espécie molecular correspondente, como CO_2 , H_2S ou NH_3 , em condições adequadas.

O desprendimento de gás é uma força motriz importante em reações inorgânicas. Ele aparece, sobretudo, nas reações de ácidos com carbonatos e sulfetos, nas reações de bases fortes com sais de amônio e em certas decomposições térmicas.

1L.2 A precipitação e a análise qualitativa

Muitas reações inorgânicas em solução aquosa são governadas pela tendência de certos íons permanecerem dissolvidos, enquanto outros formam sólidos pouco solúveis. Essa diferença é uma das chaves da Química Inorgânica descritiva. Ela permite prever a formação de precipitados, interpretar mudanças visíveis no sistema e reconhecer a presença de certos íons em análise qualitativa. Nesta seção, o objetivo é mostrar como a solubilidade qualitativa organiza a química de precipitação, como certos precipitados se tornam particularmente característicos e como a dissolução seletiva e alguns ensaios clássicos ajudam a interpretar misturas iônicas.

1L.2a As regras qualitativas de solubilidade

A solubilidade dos sais será tratada quantitativamente em outro momento, mas a Química Inorgânica elementar depende, desde já, de um conjunto de regularidades qualitativas. Essas regularidades não substituem o raciocínio químico; elas o orientam. Quando dois eletrólitos são misturados, a pergunta decisiva é se a nova combinação entre cátions e ânions permanecerá em solução ou se dará origem a um sólido pouco solúvel.

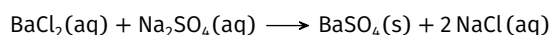
As regras mais úteis podem ser agrupadas em poucas famílias. Os sais de metais alcalinos e de amônio são, em geral, solúveis em água. Nitratos também são, em geral, solúveis. Muitos cloretos, brometos e iodetos são solúveis, mas há exceções importantes, sobretudo quando o cátion é prata, chumbo(II) ou mercúrio(I). Muitos sulfatos são solúveis, mas o sulfato de bário, o sulfato de chumbo(II) e o sulfato de estrôncio são pouco solúveis. Carbonatos, fosfatos, sulfetos e muitos hidróxidos tendem a ser pouco solúveis, exceto quando associados a metais alcalinos ou ao íon amônio.

Essas regras devem ser lidas como tendências e não como fórmulas absolutas. Seu papel é permitir uma previsão inicial da reação. Se uma mistura de duas soluções puder formar um sal pouco solúvel, a precipitação se torna plausível. Se todos os produtos possíveis permanecerem bem dissolvidos, a reação de dupla troca tende a não produzir uma mudança observável importante.

Considere, por exemplo, a mistura de nitrato de prata e cloreto de sódio:



Como nitratos são solúveis e o cloreto de prata é pouco solúvel, a formação do precipitado AgCl é a conclusão natural. O mesmo raciocínio se aplica ao sulfato de bário:



Nesses exemplos, a precipitação retira íons da solução e fornece a força motriz principal da transformação.

SOLUBILIDADE E REAÇÃO OBSERVÁVEL

Uma dupla troca em solução só se torna quimicamente expressiva quando algum produto deixa de permanecer como íon livre em água. A formação de um precipitado é uma das maneiras mais claras de isso ocorrer.

A utilidade dessas regras não está em produzir listas decoradas, mas em treinar uma leitura rápida da equação. A cada nova mistura de sais, deve-se perguntar se alguma nova combinação cátion-ânion corresponde a uma espécie pouco solúvel.

As regras qualitativas de solubilidade permitem prever, de modo rápido, quando uma mistura de soluções iônicas pode produzir um precipitado. Elas são instrumentos de leitura química, não listas a serem memorizadas isoladamente.

1L.2b Os precipitados característicos

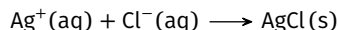
As regras de solubilidade (TAB. 1L.1) resumem os padrões de solubilidade observados em compostos iônicos comuns em água. Observe que todos os nitratos e todos os compostos comuns de metais do Grupo 1 são solúveis e, portanto, são úteis como soluções de partida em reações de precipitação. Pode-se usar quaisquer íons espectadores porque eles permanecem em solução e, em princípio, não reagem.

TAB. 1L.1 Regras de solubilidade em água

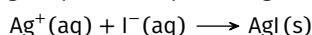
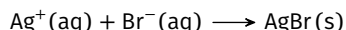
Compostos	Exceções
Compostos solúveis	Exceções insolúveis
Cátions do Grupo 1	
NH_4^+	
NO_3^- , CH_3COO^- , ClO_3^- e ClO_4^-	
Cl^- , Br^- e I^-	Ag^+ , Hg_2^{2+} e Pb^{2+}
SO_4^{2-}	Ag^+ , Hg_2^{2+} , Pb^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} e Ba^{2+}
Compostos insolúveis	Exceções solúveis
CO_3^{2-} , CrO_4^{2-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ e PO_4^{3-}	Grupo 1 e NH_4^+
S^{2-}	Grupos 1 e 2 e NH_4^+
OH^- e O^{2-}	Grupo 1 e NH_4^+

Alguns precipitados são especialmente importantes porque aparecem com frequência em laboratório e se tornam marcadores visuais de certos íons. O cloreto de prata, o sulfato de bário, certos hidróxidos metálicos e alguns carbonatos pouco solúveis pertencem a esse grupo. O valor desses precipitados não está apenas em sua baixa solubilidade, mas também no fato de que sua formação é seletiva o suficiente para auxiliar o reconhecimento químico.

O cloreto de prata é o exemplo clássico entre os haletos pouco solúveis:

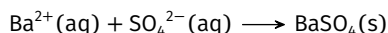


Ele forma um precipitado branco, característico, e sua formação fornece uma indicação importante da presença de íons prata ou cloreto, dependendo do contexto do ensaio. O brometo e o iodeto de prata também precipitam:



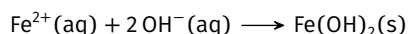
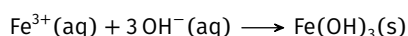
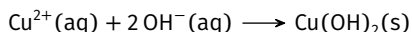
Esses três sais pertencem à mesma família analítica, embora suas cores e sua sensibilidade à luz não sejam idênticas.

O sulfato de bário é outro precipitado clássico:



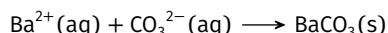
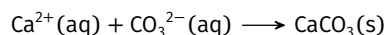
Sua solubilidade extremamente baixa o torna um dos exemplos mais nítidos de precipitação em química inorgânica. Por isso, ele aparece frequentemente tanto em exercícios quanto em ensaios de identificação de sulfato ou bário.

Os hidróxidos metálicos fornecem uma família muito importante de precipitados, não apenas por sua baixa solubilidade, mas também por suas cores características:



O hidróxido de cobre(II) forma um precipitado azul. O hidróxido de ferro(III) forma um precipitado marrom-avermelhado. O hidróxido de ferro(II) forma inicialmente um precipitado esverdeado, que pode escurecer por oxidação em contato com o ar. Essas diferenças visuais tornam os hidróxidos metálicos particularmente úteis em análise qualitativa.

Os carbonatos pouco solúveis também têm papel importante:



A precipitação de carbonatos de metais alcalino-terrosos é uma manifestação clara da baixa solubilidade dessa classe de sais.

Uma das muitas aplicações das reações de precipitação utiliza duas soluções que, quando misturadas, formam o precipitado insolúvel que se deseja obter. Este composto insolúvel pode ser separado da mistura de reação por filtração. As reações de precipitação também são usadas na análise química. Na **análise qualitativa** — a identificação das substâncias presentes em uma amostra —, a formação de um precipitado é usada para confirmar a identidade de certos íons.

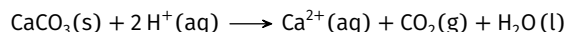
Certos precipitados são especialmente úteis porque combinam baixa solubilidade e aspecto característico. Eles transformam a análise qualitativa em uma leitura química visível.

1L.2c A dissolução seletiva e a complexação simples

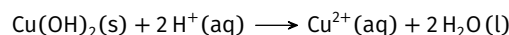
A precipitação não encerra a química de uma espécie em solução. Em muitos casos, um precipitado pode voltar a se dissolver quando o meio é alterado. Essa dissolução seletiva é importante porque

mostra que a baixa solubilidade de um sal não é uma propriedade isolada, mas o resultado de um equilíbrio que pode ser deslocado por novas reações químicas.

Um dos casos mais simples é a dissolução de precipitados em meio ácido. Carbonatos e hidróxidos metálicos pouco solúveis são particularmente sensíveis a isso. O carbonato de cálcio, por exemplo, dissolve-se em presença de ácido porque o ânion carbonato é consumido na formação de dióxido de carbono:

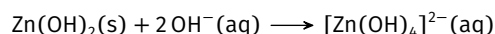


De modo semelhante, o hidróxido de cobre(II) dissolve-se em presença de ácido:

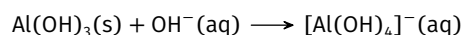


Nesses casos, a dissolução do precipitado não é um simples retorno mecânico à solução, mas a consequência de uma nova reação que remove um dos íons responsáveis pelo equilíbrio de solubilidade.

Outro caso importante envolve a formação de complexos. O hidróxido de zinco, por exemplo, é pouco solúvel, mas pode dissolver-se em excesso de base forte porque o zinco forma um hidroxocomplexo:

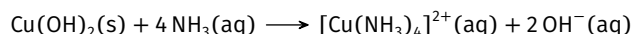


A mesma ideia aparece com o hidróxido de alumínio:



Esses casos mostram que o anfoterismo não é apenas uma questão de classificação; ele tem consequências diretas sobre a solubilidade observada em diferentes meios.

A amônia também desempenha papel importante em dissoluções seletivas porque pode atuar como ligante simples. O precipitado de hidróxido de cobre(II), por exemplo, pode ser dissolvido em excesso de amônia, formando uma espécie complexa intensamente colorida:



A formação desse complexo ilustra de maneira muito clara a ligação entre solubilidade, equilíbrio e ácido-base de Lewis.

PRECIPITAR NÃO É O FIM DA REAÇÃO

Um precipitado pode desaparecer se uma nova reação consumir um de seus íons ou gerar uma espécie complexa mais estável em solução. Por isso, a observação de um sólido e a de sua dissolução posterior pertencem ao mesmo quadro químico.

A dissolução seletiva é particularmente útil em análise qualitativa porque permite distinguir precipitados aparentemente semelhantes. Mais do que isso, ela revela que a Química Inorgânica em solução não é estática. As espécies mudam de forma, de solubilidade e de identidade conforme o meio se altera.

A dissolução seletiva mostra que a solubilidade depende do meio químico. Ácidos, bases e ligantes podem deslocar o equilíbrio e reconduzir à solução espécies antes precipitadas.

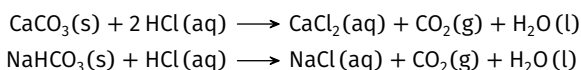
1L.2d Os ensaios clássicos e o reconhecimento de íons

A análise qualitativa inorgânica se desenvolveu, em grande parte, a partir da observação de sinais macroscópicos simples: formação de precipitado, mudança de cor, desprendimento de gás, odor e coloração da chama. Esses sinais não substituem a interpretação química, mas a tornam visível. Eles permitem reconhecer padrões e associar certos comportamentos a famílias de íons.

TAB. 1L.2 Alguns sinais qualitativos clássicos

Sinal observado	Interpretação química mais provável
efervescência na adição de HCl(aq) ou HNO ₃ (aq)	presença de carbonato ou bicarbonato, com liberação de CO ₂ (g)
odor pungente ao aquecer com base forte, como NaOH(aq)	presença de íon amônio, com liberação de NH ₃ (g)
odor de ovo podre na adição de ácido forte	presença de sulfeto, com liberação de H ₂ S(g)
precipitado branco na adição de AgNO ₃ (aq)	presença provável de haleto: Cl ⁻ , Br ⁻ ou I ⁻
precipitado branco na adição de BaCl ₂ (aq) ou Ba(NO ₃) ₂ (aq)	presença provável de sulfato
precipitado branco com Ba ²⁺ que se dissolve após acidificação	presença provável de carbonato ou sulfeto, e não sulfato
precipitado azul na adição de base forte	presença de Cu ²⁺ , com formação de Cu(OH) ₂ (s)
precipitado verde na adição de base forte	presença de Fe ²⁺ , com formação inicial de Fe(OH) ₂ (s)
precipitado marrom-avermelhado na adição de base forte	presença de Fe ³⁺ , com formação de Fe(OH) ₃ (s)
precipitado branco gelatinoso na adição de base forte	presença de Al ³⁺ ou Zn ²⁺ ; pode indicar hidróxido anfótero
precipitado branco que se dissolve em excesso de OH ⁻	presença provável de Al ³⁺ , Zn ²⁺ ou Pb ²⁺
precipitado azul que se dissolve em excesso de NH ₃ (aq), formando solução azul intensa	presença de Cu ²⁺ , com formação de complexo amoniacal
turvação da água de cal, Ca(OH) ₂ (aq), ao borbulhar um gás	presença de CO ₂ (g), com formação de CaCO ₃ (s)
papel vermelho de tornassol que se torna azul em contato com gás ou solução	presença de base ou de NH ₃ (g)
papel azul de tornassol que se torna vermelho em contato com gás ou solução	presença de ácido ou de gás ácido, como HCl(g)
depósito metálico sobre a superfície de outro metal imerso em solução salina	reação de deslocamento, indicando metal mais redutor

A efervescência é um dos sinais mais importantes. Quando um carbonato ou bicarbonato reage com um ácido, o dióxido de carbono é liberado:



Essa observação sugere imediatamente a presença de um carbonato ou bicarbonato, desde que outras possibilidades tenham sido descartadas.

A formação de precipitados coloridos ou de aspecto marcante também é muito útil. O precipitado azul de Cu(OH)₂ e o precipitado marrom-avermelhado de Fe(OH)₃ são exemplos clássicos já vistos. O cloreto de prata e o sulfato de bário, ambos brancos, são menos distinguíveis pela cor, mas sua formação em condições bem definidas continua sendo um sinal importante.

O ensaio de chama é outro recurso tradicional. Certos cátions emitem cores características quando aquecidos em chama. O sódio produz uma cor amarela intensa, o potássio uma cor lilás, o cálcio uma cor alaranjada-avermelhada, o bário uma cor verde e o cobre uma cor verde-azulada. O valor do ensaio está menos em sua precisão absoluta do que em sua rapidez como indicação inicial da presença de certos metais.

O reconhecimento de íons por ensaios simples exige prudência. Nenhum sinal deve ser tratado como independente do contexto químico. Um precipitado branco, por exemplo, pode corresponder a mais de uma espécie. Uma chama colorida pode ser mascarada pela presença de sódio. Ainda assim, a combinação entre observação macroscópica e raciocínio químico constitui uma das marcas mais características da análise qualitativa inorgânica.

ATENÇÃO

Um ensaio qualitativo fornece indícios, não sentenças isoladas. A interpretação correta depende do reagente usado, do meio da reação e da possibilidade de outras espécies exibirem comportamento semelhante.

A importância desses ensaios está em mostrar que a Química Inorgânica é uma ciência de espécies visíveis e invisíveis ao mesmo tempo. Os íons em solução não são observados diretamente, mas deixam sinais suficientemente claros para que sua presença seja inferida por quem conhece os padrões de reatividade.

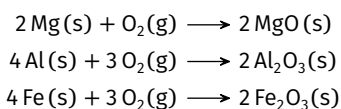
Os ensaios qualitativos traduzem a química dos íons em sinais observáveis. Precipitados, cores, gases e chamas são manifestações macroscópicas de equilíbrios e reações em solução.

1L.3 As reações redox em Química Inorgânica

Muitas transformações inorgânicas não podem ser compreendidas apenas como trocas de íons ou transferências de prótons. Em um grande número de reações, a mudança essencial é a transferência de elétrons entre espécies químicas. Essas transformações são reações de oxidação e redução, ou simplesmente reações redox. Elas aparecem na combustão de metais, na corrosão, na extração de metais a partir de minérios, na ação de oxidantes de laboratório e nas reações de deslocamento entre metais e halogênios. Nesta seção, o objetivo é mostrar como as reações redox aparecem em contextos descritivos característicos da Química Inorgânica e como o método das semi-reações permite representá-las de modo claro.

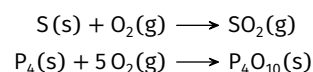
1L.3a Combustão, oxidação e redução

A combustão é uma das manifestações mais visíveis de uma reação redox. Em seu sentido mais amplo, ela corresponde à reação rápida de uma substância com um agente oxidante, frequentemente o oxigênio do ar, com liberação de energia. Em Química Inorgânica, a combustão de metais fornece exemplos simples e muito instrutivos:



Nessas reações, o metal é oxidado e o oxigênio é reduzido. O metal perde elétrons e passa a um NOX positivo; o oxigênio ganha elétrons e passa ao NOX -2 nos óxidos comuns.

A combustão não se limita aos metais. Enxofre e fósforo, por exemplo, também sofrem oxidação ao reagirem com oxigênio:



Essas reações mostram que a oxidação não deve ser entendida apenas como “combinação com oxigênio”, embora esse seja um caso importante. O conceito mais geral é a perda de elétrons ou o aumento do NOX.

A redução aparece de modo igualmente importante quando um óxido metálico é convertido em metal. Esse é um tema central em metalurgia. O monóxido de carbono, por exemplo, reduz o óxido de ferro(III) em altas temperaturas:



Nessa transformação, o ferro é reduzido de +3 para 0, enquanto o carbono no monóxido de carbono é oxidado de +2 para +4 no dióxido de carbono. A equação mostra, portanto, uma troca clara entre oxidação e redução.

É importante reconhecer que os termos **oxidante** e **redutor** descrevem o papel da espécie na reação. O agente oxidante é a espécie que provoca a oxidação da outra e, por isso, é reduzido. O agente redutor é a espécie que provoca a redução da outra e, por isso, é oxidado. No caso da redução do óxido de ferro por monóxido de carbono, CO é o redutor e Fe₂O₃ contém a espécie oxidante.

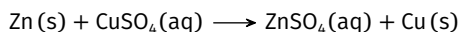
A leitura redox de uma reação inorgânica deve, portanto, seguir uma ordem simples. Primeiro, identificam-se as espécies cujo NOX muda. Depois, determina-se qual delas aumenta e qual diminui o NOX. Por fim, atribuem-se os papéis de oxidante e redutor. Essa leitura transforma uma equação química em um processo de transferência eletrônica claramente interpretável.

Reações redox inorgânicas aparecem com nitidez na combustão, na corrosão e na redução de óxidos metálicos. O que as define é a mudança de NOX associada à transferência de elétrons.

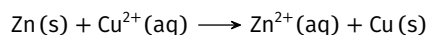
1L.3b Deslocamento entre metais e halogênios

As reações de deslocamento oferecem uma das formas mais simples de reconhecer o caráter redox de uma transformação. Nelas, uma substância simples reage com um composto e desloca dele um elemento da mesma natureza química. Para que isso ocorra, a espécie livre deve ser mais reativa do que a espécie combinada no composto.

No caso dos metais, um metal mais redutor pode deslocar o cátion de um metal menos redutor. O zinco metálico, por exemplo, desloca cobre(II) de uma solução de sulfato de cobre:

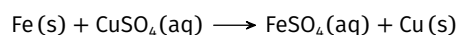


A equação iônica simplificada torna o processo ainda mais claro:

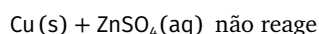


O zinco é oxidado de 0 para +2, e o cobre é reduzido de +2 para 0. O zinco atua, portanto, como agente redutor.

O ferro também pode deslocar cobre(II):



mas o cobre metálico não desloca zinco(II) ou ferro(II) de seus sais em condições usuais:

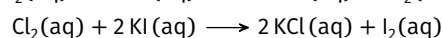
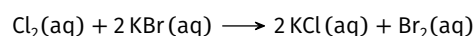


Esses fatos se organizam em uma fila de reatividade metálica, que, no nível descritivo, deve ser entendida como uma ordem relativa de tendência à oxidação.

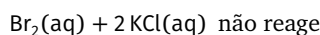
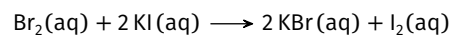
Metal	Tendência relativa à oxidação
K, Na, Ca	muito alta
Mg, Al, Zn	alta
Fe, Ni, Sn, Pb	intermediária
Cu, Hg, Ag	baixa
Au, Pt	muito baixa

Essa tabela não substitui uma discussão quantitativa de potenciais, mas resume uma regularidade de grande utilidade prática: metais mais reativos tendem a deslocar os menos reativos de suas soluções salinas.

Os halogênios seguem uma lógica análoga, mas como agentes oxidantes. O cloro, mais oxidante, desloca brometo e iodeto de suas soluções:



O bromo, por sua vez, desloca iodeto, mas não cloreto:



Essas reações mostram que a força oxidante dos halogênios cresce, em termos gerais, de F₂ para I₂.

Halogênio	Tendência relativa a oxidar
F ₂	muito alta
Cl ₂	alta
Br ₂	intermediária
I ₂	menor

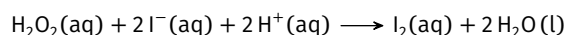
A utilidade dessas reações está em sua simplicidade. Elas conectam periodicidade, reatividade e redox em um mesmo quadro. Um metal mais redutor desloca o cátion de um metal menos redutor; um halogênio mais oxidante desloca o haleto de um halogênio menos oxidante.

As reações de deslocamento transformam a reatividade relativa em evidência experimental. Elas mostram, de maneira direta, quais metais tendem a se oxidar mais facilmente e quais halogênios atuam como oxidantes mais fortes.

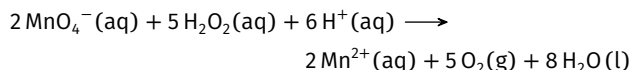
1L.3c Óxidos, peróxidos e agentes oxidantes inorgânicos

A Química Inorgânica descritiva faz uso frequente de espécies oxidantes características. Algumas delas pertencem à química do oxigênio, como peróxidos; outras são oxianions fortemente oxidantes; outras ainda aparecem em reagentes de laboratório, em desinfetantes ou em processos industriais. O reconhecimento dessas espécies é importante porque elas retornam em muitos contextos.

O peróxido de hidrogênio, H₂O₂, é um dos exemplos mais importantes. Seu comportamento redox depende do meio e do reagente com que entra em contato. Ele pode atuar como oxidante, por exemplo, na oxidação de íons iodeto em meio ácido:



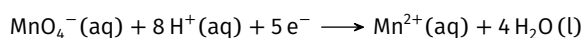
mas também pode atuar como redutor, como na reação com permanganato em meio ácido:



Esse comportamento duplo é uma característica marcante do peróxido de hidrogênio.

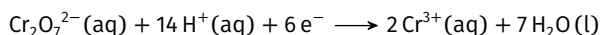
Os hipocloritos também são oxidantes importantes. O hipoclorito de sódio, NaClO, presente em soluções de água sanitária, deve sua ação oxidante ao ânion ClO^- . Em meio adequado, ele pode oxidar uma grande variedade de espécies, inclusive matéria orgânica e íons metálicos em estados de oxidação mais baixos. Em termos descritivos, o ponto importante é reconhecer o hipoclorito como um oxidante comum em processos de branqueamento e desinfecção.

Entre os oxianions oxidantes, o permanganato merece destaque. O íon MnO_4^- contém manganês em NOX +7 e, por isso, tende a ser fortemente oxidante, especialmente em meio ácido. Sua redução pode conduzir a produtos diferentes conforme o meio, mas, em meio ácido, a redução a Mn^{2+} é a mais característica:



Essa meia-reação é um padrão importante, não apenas pelo uso analítico do permanganato, mas também por seu valor como exemplo de agente oxidante em alto NOX.

O dicromato, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, é outro oxidante clássico em meio ácido:



No nível descritivo, ele é importante sobretudo como espécie oxidante de laboratório e como exemplo de oxianion fortemente oxidante de um metal de transição.

Espécie	Meio típico de ação	Produto de redução
H_2O_2	ácido, neutro ou básico	H_2O ou O_2
ClO^-	básico ou neutro	Cl^-
MnO_4^-	especialmente ácido	Mn^{2+}
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	ácido	Cr^{3+}
Cl_2	aquoso	Cl^-
O_3	variado	O_2

Nem todo oxidante importante é um oxianion. O próprio cloro molecular, Cl_2 , é um oxidante muito importante em água:



Essa reação retoma a lógica dos deslocamentos entre halogênios e mostra que a fronteira entre “reação de deslocamento” e “reação redox” é, muitas vezes, apenas uma diferença de ponto de vista.

O NOX ORIENTA A LEITURA

Espécies em NOX muito altos, como MnO_4^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ e ClO^- , frequentemente atuam como oxidantes. Espécies em NOX muito baixos, ou metais livres, frequentemente atuam como redutores. Essa tendência não substitui a análise da equação, mas a orienta.

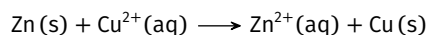
O reconhecimento de oxidantes e redutores típicos permite ler uma reação inorgânica com muito mais rapidez. Em vez de começar do zero a cada equação, o químico identifica espécies familiares e antecipa o sentido geral da transformação.

A Química Inorgânica descritiva depende do reconhecimento de oxidantes e redutores característicos. Peróxidos, hipocloritos, permanganato, dicromato e halogênios moleculares são alguns dos agentes oxidantes mais recorrentes.

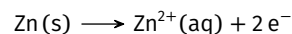
1L.3d Semi-reações e balanceamento prático

As reações redox tornam-se mais transparentes quando são decompostas em duas partes complementares: a semi-reação de oxidação e a semi-reação de redução. Essa decomposição não é apenas um recurso de balanceamento; ela revela explicitamente o fluxo de elétrons no sistema.

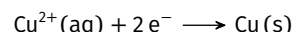
Considere, por exemplo, a reação entre zinco metálico e íons cobre(II):



A semi-reação de oxidação é:



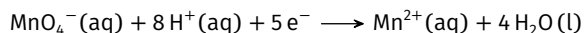
e a semi-reação de redução é:



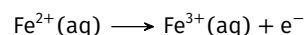
Somando as duas, os elétrons se cancelam e a equação global é recuperada. Esse é o caso mais simples, porque não há necessidade de ajustar oxigênio, hidrogênio ou meio.

Em reações mais complexas, especialmente quando espécies oxigenadas estão envolvidas, o balanceamento por semi-reações segue uma sequência ordenada. Primeiro, separam-se as semi-reações. Em seguida, balanceiam-se todos os átomos que não sejam oxigênio nem hidrogênio. Depois, ajustam-se oxigênios com H_2O e hidrogênios com H^+ em meio ácido ou com OH^- em meio básico. Por fim, a carga é ajustada com elétrons.

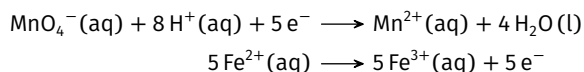
Em meio ácido, a redução do permanganato a manganês(II) é o exemplo mais importante:



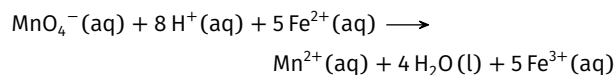
Se essa semi-reação for combinada, por exemplo, com a oxidação do íon ferro(II),



é preciso multiplicar essa segunda semi-reação por 5 para igualar os elétrons:



A soma conduz à equação global:



Em meio básico, o ajuste final costuma exigir a neutralização de prótons por hidróxidos. Um exemplo simples é a desproporcionamento do cloro em meio básico, que pode ser organizada por semi-reações, embora nesse caso a dedução completa seja mais longa. O ponto importante, para este nível, é reconhecer que o meio da reação afeta diretamente o balanceamento e, muitas vezes, também os produtos.

O método das semi-reações não é apenas uma técnica de balanceamento. Ele torna explícita a transferência de elétrons e esclarece a estrutura redox da transformação química.

Nível 1

1L.01

Ao se aquecer óxido nitroso, os produtos da reação são gases existentes no ar atmosférico, em proporção diferente da encontrada no ar. Esta reação é classificada como:

- A** síntese total
- B** síntese parcial
- C** decomposição total
- D** decomposição parcial
- E** simples troca

1L.02

A reação $\text{Cl}_2\text{O}_3(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \longrightarrow 2\text{HClO}_2(\text{aq})$ é classificada como:

- A** síntese total
- B** síntese parcial
- C** decomposição total
- D** decomposição parcial
- E** simples troca

1L.03

O peróxido de hidrogênio, na presença da enzima catalase presente no sangue, sofre uma reação de:

- A** síntese total
- B** síntese parcial
- C** decomposição total
- D** decomposição parcial
- E** simples troca

1L.04

A queima espontânea de fósforo branco com oxigênio do ar atmosférico sofre uma reação de:

- A** síntese total
- B** síntese parcial
- C** decomposição total
- D** decomposição parcial
- E** simples troca

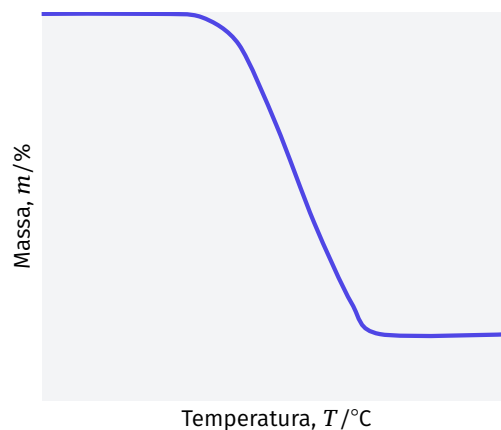
1L.05

Ao se adicionar uma barra de magnésio metálico a uma solução de sulfato de zinco, ocorre uma reação de:

- A** síntese total
- B** síntese parcial
- C** decomposição total
- D** decomposição parcial
- E** simples troca

1L.06

Considere o perfil de análise termogravimétrica:



Assinale a alternativa com a substância compatível com esse perfil.

- A** Na_2CO_3
- B** K_2CO_3
- C** Li_2CO_3
- D** Ag_2CO_3
- E** $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$

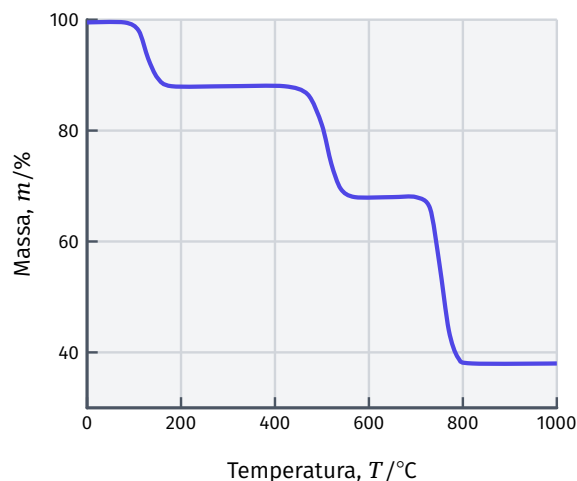
1L.07

Qual dos seguintes sais apresenta o mesmo perfil de análise termogravimétrica da questão anterior?

- A** NaHCO_3
- B** LiHCO_3
- C** AgHCO_3
- D** NaNO_2
- E** CaC_2O_4

1L.08

Considere o perfil de análise termogravimétrica:

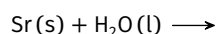


Assinale a alternativa com a substância compatível com esse perfil.

- A** NaHCO_3
- B** LiHCO_3
- C** $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$
- D** $\text{Mg}(\text{OH})_2$
- E** $\text{MgC}_2\text{O}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

1L.09

Considerando a reação:

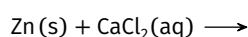


Assinale a alternativa *correta*.

- A** ocorre simples troca catiônica, com formação de um gás
- B** ocorre simples troca catiônica, com formação de um metal
- C** ocorre simples troca aniônica, com formação de um gás
- D** ocorre dupla troca com liberação de gás
- E** não ocorre reação

1L.10

Considerando a reação:

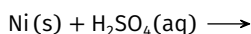


Assinale a alternativa *correta*.

- A** ocorre simples troca catiônica, com formação de um gás
- B** ocorre simples troca catiônica, com formação de um metal
- C** ocorre simples troca aniônica, com formação de um gás
- D** ocorre dupla troca com liberação de gás
- E** não ocorre reação

1L.11

Considerando a reação:

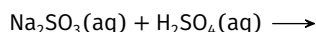


Assinale a alternativa *correta*.

- A** ocorre simples troca catiônica, com formação de um gás
- B** ocorre simples troca catiônica, com formação de um metal
- C** ocorre simples troca aniônica, com formação de um gás
- D** ocorre dupla troca com liberação de gás
- E** não ocorre reação

1L.12

Considerando a reação:

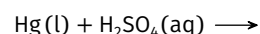


Assinale a alternativa *correta*.

- A** ocorre simples troca catiônica, com formação de um gás
- B** ocorre simples troca catiônica, com formação de um metal
- C** ocorre simples troca aniônica, com formação de um gás
- D** ocorre dupla troca com liberação de gás
- E** não ocorre reação

1L.13

Considerando a reação:

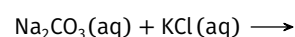


Assinale a alternativa *correta*.

- A** ocorre simples troca catiônica, com formação de um gás
- B** ocorre simples troca catiônica, com formação de um metal
- C** ocorre simples troca aniônica, com formação de um gás
- D** ocorre dupla troca com liberação de gás
- E** não ocorre reação

1L.14

Considerando a reação:

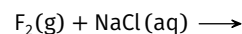


Assinale a alternativa *correta*.

- A** ocorre simples troca catiônica, com formação de um gás
- B** ocorre simples troca catiônica, com formação de um metal
- C** ocorre simples troca aniônica, com formação de um gás
- D** ocorre dupla troca com liberação de gás
- E** não ocorre reação

1L.15

Considerando a reação:



Assinale a alternativa *correta*.

- A** ocorre simples troca catiônica, com formação de um gás
- B** ocorre simples troca catiônica, com formação de um metal
- C** ocorre simples troca aniônica, com formação de um gás
- D** ocorre dupla troca com liberação de gás
- E** não ocorre reação

1L.16

Considerando a reação:



Assinale a alternativa *correta*.

- A** ocorre simples troca catiônica, com formação de um gás
- B** ocorre simples troca catiônica, com formação de um metal
- C** ocorre simples troca aniônica, com formação de um gás
- D** ocorre dupla troca com liberação de gás
- E** não ocorre reação

1L.17

Qual dos seguintes metais não é oxidado por ácidos como HCl(aq) e $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq})$, mas é oxidado por $\text{HNO}_3(\text{aq})$ ou $\text{HNO}_3(\text{conc})$?

- A** Co **B** Cr **C** Ni **D** Ag **E** Au

1L.18

Qual dos seguintes metais é oxidado apenas por água régia, mistura de ácido nítrico e ácido clorídrico na proporção volumétrica 1:3?

- A** Co **B** Cr **C** Ni **D** Ag **E** Au

1L.19

Qual dos seguintes metais é oxidado apenas por água régia, mistura de ácido nítrico e ácido clorídrico na proporção volumétrica 1:3?

- A** Co **B** Cr **C** Ni **D** Ag **E** Au

1L.20

Qual dos seguintes sais, por decomposição térmica, produz um gás que, ao se acender um palito de fósforo, faz com que o palito acenda em brasa?

- A** NH_4HCO_3 **B** $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ **C** NaClO_3
D NH_4NO_3 **E** NH_4NO_2

Nível 2

1L.21

Os hidretos metálicos são compostos binários em que o hidrogênio está ligado a metais. No caso de serem iônicos, reagem com água produzindo base e liberando gás hidrogênio, numa reação de dupla troca. **Escreva** as fórmulas dos hidretos de sódio, de cálcio e de bário e **apresente** as reações desses três compostos com água, devidamente balanceadas.

1L.22

Os carbeto metálicos são compostos binários em que o carbono está ligado a metais. No caso de serem iônicos, reagem com água produzindo base e hidrocarboneto, numa reação de dupla troca. **Apresente** a nomenclatura para os seguintes carbeto, CaC_2 , Al_4C_3 e Mg_2C_3 , e as reações desses três compostos com água, devidamente balanceadas.

1L.23

Apresente as reações dos seguintes metais com ácido sulfúrico diluído, se ocorrerem:

- a. ferro b. cobalto c. prata

1L.24

Apresente as reações dos seguintes metais com ácido nítrico diluído, se ocorrerem:

- a. estanho b. níquel c. mercúrio

1L.25

As bases de Arrhenius insolúveis de caráter anfótero podem ser dissolvidas na presença de excesso de bases fortes, com a formação de complexos com quatro ligantes, numa reação ácido-base de Lewis. Baseado nisso, **escreva** as reações das seguintes bases com excesso de soda cáustica em meio aquoso, se ocorrerem:

- a. hidróxido de zinco b. hidróxido de alumínio
c. hidróxido de magnésio

1L.26

Os cloretos de sais insolúveis podem ser dissolvidos por soluções em excesso de íons cloreto, com a formação de complexos com 2 ou 4 ligantes, numa reação ácido-base de Lewis. Baseado nisso, **escreva** as reações de dissolução dos seguintes cloretos de sais insolúveis:

- a. AgCl b. PbCl_2 c. CuCl

1L.27

Platina pode ser oxidada por água régia, mistura de ácido nítrico e ácido clorídrico na proporção volumétrica 1:3, formando ácido hexacloroplatínico, H_2PtCl_6 , água e óxido nítrico.

Escreva a equação apresentada devidamente balanceada e **explique** o papel do ácido nítrico e do ácido clorídrico nesta reação.

1L.28

As reações de ustulação são aquelas em que os sulfetos são queimados na presença de oxigênio por aquecimento, produzindo dióxido de enxofre e óxido de metal, no caso de sulfeto de metais comuns, ou o próprio metal, no caso de metais nobres. **Escreva** as reações de ustulação para os seguintes sulfetos:

- a. ZnS b. Ag_2S c. FeS_2

1L.29

Escreva as etapas de decomposição térmica e a decomposição total do oxalato de prata, e **faça** um esboço do gráfico de análise termogravimétrica deste sal, indicando os sólidos presentes em cada um dos patamares e os gases liberados em cada reação de decomposição.

1L.30

Um certo metal nobre M, um dos componentes do bronze, reage com ácido nítrico diluído, produzindo uma solução aquosa de um sal A e um gás B. Adiciona-se à solução A uma solução de soda cáustica, produzindo um precipitado C azul, que dissolve após adição de amônia concentrada, produzindo uma solução D azul-escura. O precipitado C é aquecido, produzindo um óxido E preto. Este óxido é tratado com solução aquosa de ácido sulfúrico diluído, produzindo uma solução de um sal F, azul-clara. Se à solução de F for adicionado sulfeto de sódio aquoso, produz-se um precipitado G, de cor escura. Ao aquecermos o sólido G na presença de oxigênio, produz-se o metal original M e um óxido gasoso H.

Escreva as reações balanceadas que descrevem os experimentos acima e **indique** a fórmula dos compostos de A até H e do metal M.

Gabarito: Nível 1

1L.01	C	1L.02	B	1L.03	D	1L.04	A	1L.05	E	1L.06	C
1L.07	A	1L.08	E	1L.09	A	1L.10	E	1L.11	A	1L.12	D
1L.13	E	1L.14	E	1L.15	C	1L.16	E	1L.17	D	1L.18	E
1L.19	E	1L.20	C								