

INSTITUTO POLITÉCNICO DE TOMAR
ESCOLA SUPERIOR DE TECNOLOGIA
ENGENHARIA QUÍMICA INDUSTRIAL

FUNDAMENTOS DE QUÍMICA

Aulas Teórico-Práticas de Química I



Valentim M.B.Nunes

Tomar - 1997

I. Elementos, compostos e misturas

A *matéria* é tudo o que ocupa espaço e possui massa. Toda a matéria é constituída com base nos *elementos químicos*. Um *elemento* é uma substância que, por meios químicos, não pode ser decomposta em substâncias mais simples. Neste momento são conhecidos 109 elementos, alguns dos quais artificiais (não existem na natureza).

Os *compostos* são combinações químicas de dois ou mais elementos. As propriedades dos compostos são distintas das dos elementos de partida. A água, por exemplo, é um líquido à pressão e temperatura ambiente, e resulta da combinação de dois gases, o oxigénio e o hidrogénio.

As *substâncias* são elementos ou compostos puros. Como exemplos temos a água, H_2O , o amoníaco, NH_3 , o ouro, Au e o oxigénio, O_2 . Cada substância tem uma composição definida e propriedades químicas e físicas diferentes de qualquer outra substância.

As *misturas* são combinações de substâncias, nas quais os constituintes conservam a maior parte das suas características. As misturas podem ser *homogéneas* ou *heterogéneas*. Nas misturas homogéneas, a composição é igual ao longo de toda a mistura, enquanto nas heterogéneas a composição não é uniforme em toda a mistura.

As misturas homogéneas são designadas por *soluções*, podendo ser *líquidas*, *sólidas* ou *gasosas*. Qualquer mistura, homogénea ou heterogénea pode ser obtida ou desfeita por meios físicos. Após a separação os componentes da mistura conservam as suas propriedades originais.

Podemos resumir as relações enunciadas no esquema da figura 1:

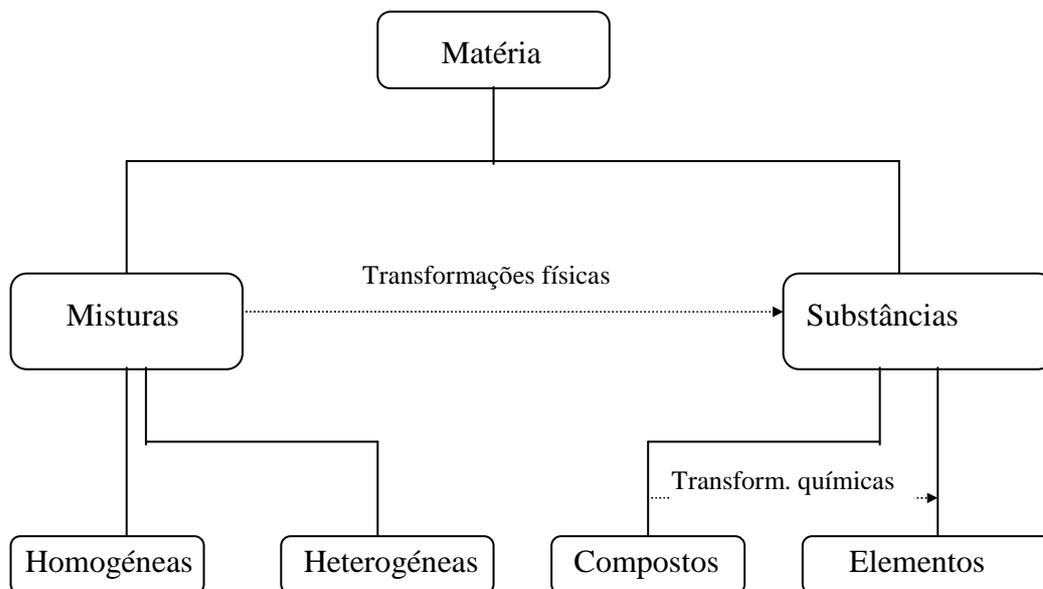


Figura 1. Classificação da matéria.

Em princípio, todas as substâncias podem existir em três estados da matéria: **sólido**, **líquido** ou **gasoso**. Estes estados são interconvertíveis. Um sólido aquecido funde para dar um líquido, e à temperatura a que isto ocorre chamamos **ponto de fusão**. Continuando a aquecer a substância dá-se a vaporização, para dar o respectivo gás. Esta mudança dá-se à **temperatura de ebulição**. O arrefecimento conduz às transformações contrárias.

As substâncias podem ser identificadas pela sua composição e pelas suas propriedades. A cor, o ponto de fusão, o ponto de ebulição, a densidade, etc, são propriedades físicas. As **propriedades físicas** podem ser medidas ou observadas sem que a composição da substância seja alterada. Para observar uma **propriedade química** temos de levar a cabo uma transformação química, como por exemplo a combustão de um gás.

Ficha de Exercícios I

1. Das seguintes substâncias, diga quais são elementos e quais são compostos:
 - a) hidrogénio
 - b) água
 - c) ouro
 - d) cloreto de sódio (sal das cozinhas)

2. Dê em exemplo de uma propriedade química e de uma propriedade física.

3. Das seguintes afirmações diga quais se referem a propriedades físicas e propriedades químicas:
 - a) O carbono sofreu uma combustão, formando-se dióxido de carbono.
 - b) No cimo da serra da Estrela a água ferve a menos de 100 °C.
 - c) O chumbo é um metal mais denso do que o alumínio
 - d) O sódio é um metal que reage violentamente em contacto com água.

4. Dê exemplos de misturas homogéneas e heterogéneas.

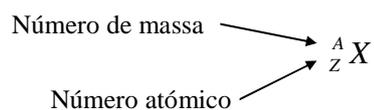
II. Átomos, moléculas e iões

II.1. Número atómico, número de massa e isótopos

As modernas concepções sobre a constituição da matéria têm origem em grande parte nos trabalhos de *Dalton*, no séc. XIX. Com efeito, a matéria é constituída por *átomos*, não sendo estes criados ou destruídos numa reacção química. Os átomos de um dado elemento são diferentes dos átomos de qualquer outro elemento.

Os átomos são constituídos por partículas subatómicas: *protões* e *neutrões* no núcleo, e *electrões* girando em torno do núcleo. Os átomos distinguem-se uns dos outros pelo número de protões e neutrões que contêm. O *número atómico* (Z) de um elemento é o número de protões do átomo desse elemento. A identidade química de um átomo é determinada exclusivamente pelo seu número atómico. O *número de massa* é o número total de protões e neutrões existente no núcleo do átomo do elemento.

A representação convencional para indicar o número atómico e número de massa de um elemento é a seguinte:



Num átomo neutro, o número de protões é igual ao número de electrões, pelo que o número atómico também indica o número de electrões.

Em muitos elementos, os átomos não têm todos a mesma massa. Os átomos que têm o mesmo número atómico, mas diferente número de massa designam-se por *isótopos*. Um exemplo muito conhecido são dois isótopos do urânio, com número de massa 235 e 238: ${}_{92}^{235}\text{U}$ e ${}_{92}^{238}\text{U}$.

II.2. Massa atómica e conceito de mole

Uma das propriedades fundamentais dos átomos é a sua massa. O conhecimento das massas atômicas é muito importante no trabalho laboratorial. Por convenção internacional a unidade de massa atômica, u.m.a., é definida como sendo a massa igual a 1/12 da massa de um átomo de $^{12}_6\text{C}$ (carbono-12):

$$1\text{u.m.a.} = \frac{\text{massa de um átomo de carbono} - 12}{12}$$

As razões desta opção foram o carbono ser um dos elementos mais abundantes na natureza, e os valores das massas atômicas, com esta referência, serem aproximadamente valores inteiros.

A massa atômica de qualquer elemento é dada pela razão entre a massa do átomo desse elemento e 1/12 da massa de um átomo de carbono-12. A experiência mostra que um átomo de hidrogénio tem apenas 8.400% da massa de um átomo de carbono-12, logo a massa atômica do hidrogénio é 1.008 u.m.a.

Consultando a tabela periódica verifica-se que a massa atômica do carbono é 12.01 e não 12 u.m.a., como seria de esperar da definição anterior. Isto deve-se ao facto de, existirem na natureza isótopos de carbono-12 e carbono-13 e a massa atômica do elemento é uma média pesada, tendo em conta a **abundância natural** destes isótopos. A situação é similar para muitos outros elementos. O exemplo seguinte ilustra o cálculo de uma massa atômica média:

Exercício resolvido: As massas atômicas do $^{35}_{17}\text{Cl}$ e $^{37}_{17}\text{Cl}$, com abundâncias naturais de 75.53% e 24.47% são respectivamente 34.968 u.m.a e 36.956 u.m.a. Calcular a massa atômica média do cloro.

$$\text{Massa atômica média do cloro} = \frac{75.53 \times 34.968 + 24.47 \times 36.956}{100} = 35.45$$

À escala laboratorial a unidade de massa atômica é uma grandeza muito pouco útil, pois as amostras contêm um enorme número de átomos. Os químicos têm uma

unidade para expressar esses grandes números. A unidade do Sistema Internacional (SI) para quantidade de matéria é a **mole (mol)**. *Um mole é a quantidade de matéria que contém tantas unidades elementares (átomos, moléculas ou outras quaisquer partículas) quantos os átomos de carbono existentes em precisamente 12 g de carbono-12.* Este valor é determinado experimentalmente, e o valor actualmente aceite é:

$$1 \text{ mol} = 6.022045 \times 10^{23} \text{ partículas}$$

Este número é designado por **número de Avogadro**, em honra do cientista italiano Amadeo Avogadro.

Um mole de átomos de carbono-12 pesa portanto 12g. Esta é a **massa molar** do carbono-12, ou seja, a massa de 1 mole de átomos de carbono-12. Com esta definição, a massa molar de qualquer elemento é a massa em gramas de número igual à massa atómica desse elemento. Por exemplo, a massa atómica do oxigénio é 16 u.m.a., logo 1 mole de oxigénio pesa precisamente 16 g e contém 6.022×10^{23} átomos de oxigénio. Diz-se então que a massa molar do oxigénio é 16 g mol^{-1} .

II.3. Moléculas: fórmulas e massa molecular

As **moléculas** são combinações químicas de dois ou mais átomos, de um mesmo elemento ou de elementos diferentes. Para exprimir a composição das moléculas utilizamos **fórmulas químicas**.

Uma **fórmula empírica** expressa apenas o número relativo de átomos componentes da molécula. Uma **fórmula molecular** representa exactamente a molécula de um dado composto, indicando o número exacto de átomos de cada um

dos elementos presentes na molécula. Por exemplo, a glicose tem a fórmula empírica de CH_2O e a sua fórmula molecular é $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$.

Analogamente à massa atómica, a **massa molecular** de um composto é a razão entre a massa da molécula desse composto e 1/12 da massa do átomo de carbono-12. Para calcular a massa molecular de um composto basta *somar* as massas atómicas de todos os átomos de uma molécula. Por exemplo a massa molecular da água, H_2O , é dada por: $2 \times \text{massa do H} + \text{massa do O} = 2 \times 1.008 + 16.00 = 18.02 \text{ u.m.a.}$

Tal como para os átomos, sabendo a massa molecular sabemos também a massa molar do composto. Assim, a massa molar da água é 18.02 g mol^{-1} , isto é, 1 mole de moléculas de água pesa exactamente 18.02 g e contem 6.022×10^{23} moléculas de água.

A massa molar da glicose será dada por:

$$\begin{aligned} 6 \times \text{massa atómica do carbono} &= 72 \text{ g} \\ 12 \times \text{massa atómica do hidrogénio} &= 12 \text{ g} \\ 6 \times \text{massa atómica do oxigénio} &= 96 \text{ g} \\ \text{massa molar} &= 180 \text{ g mol}^{-1} \end{aligned}$$

Pode-se calcular o número de moles existentes numa dada massa m duma amostra de uma substância de massa molar M , pela relação óbvia:

$$n^\circ \text{ de moles} = \frac{m}{M}$$

II.4. Iões

Quando a um átomo ou molécula neutra se adicionam ou retiram electrões forma-se uma espécie carregada designada por *ião*. Um ião com carga positiva é um *catião*, e um ião com carga negativa é um *anião*. Os iões constotuidos por um único átomo são *monoatómicos*, como por exemplo, H^+ , Na^+ , Mg^{2+} , S^{2-} , O^{2-} , Cl^- , etc. Os iões constituídos por dois ou mais átomos são *poliatómicos*. Como exemplos temos o ião hidróxido, OH^- , sulfato, SO_4^{2-} , etc.

A ligação entre catiões e aniões dá origem a compostos iónicos. A massa molar de um composto iónico é a soma das massas dos catiões e aniões. Por exemplo, a massa molar do NaCl é : $massa\ do\ Na^+ + massa\ do\ Cl^- = 23 + 35,45 = 58,45\ g\ mol^{-1}$.

II.5. Composição elementar dos compostos

A composição elementar de um composto é a composição por elemento, expressa em percentagem mássica. Estas percentagens calculam-se conhecendo a massa de cada um dos elementos e a massa molar do composto. O exercício seguinte é elucidativo:

Exercício resolvido: O ácido fosfórico (H_3PO_4) é usado em detergentes, pasta de dentes, bebidas, fertilizantes, etc. Calcular a composição elementar deste ácido.

A massa molar do H_3PO_4 é: $3 \times 1,008 + 30,97 + 4 \times 16 = 98\ g\ mol^{-1}$.

As percentagens mássicas são:

$$\% H = \frac{3 \times 1,008}{98} \times 100 = 3,1\%$$

$$\% P = \frac{30,97}{98} \times 100 = 31,6\%$$

$$\% O = \frac{4 \times 16}{98} \times 100 = 65,3\%$$

Ficha de Exercícios II

1. Indique o número de prótons e neutrões presentes no núcleo de cada um dos seguintes átomos: ${}^3_2\text{He}$ ${}^{24}_{12}\text{Mg}$ ${}^{25}_{12}\text{Mg}$ ${}^{79}_{35}\text{Br}$
2. Quantos moles de hidrogénio, H_2 , existem em 27 g deste gás?
3. A massa molecular de um composto é 210. Supondo que a fórmula química é Na_3MF_6 , qual é a massa atómica do elemento M, e de que elemento se trata?
4. Em 284 g de Cl_2 existem:
 - a) quantas moles de moléculas de cloro?
 - b) quantas moléculas de cloro?
 - c) quantas moles de átomos de cloro?
 - d) quantos átomos de cloro?
5. Determine a massa existente em cada uma das seguintes amostras:
 - a) 3.8 moles de ácido sulfúrico, H_2SO_4 .
 - b) 0.87 moles de clorato de potássio, KClO_3 .
 - c) 0.375 moles de $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$.
6. Uma molécula de X_8 tem uma massa igual a 256 u.m.a.
 - a) Qual é a massa molar do X_8 ?
 - b) Qual é a massa atómica de X?
 - c) Qual a massa em gramas de uma molécula de X_8 ?
7. Quantos átomos de cada elemento estão presentes em 11.7 g de $\text{Mg}(\text{OH})_2$?
8. A dietilamina do ácido lisérgico, LSD, tem a fórmula molecular de $\text{C}_{20}\text{H}_{25}\text{N}_3\text{O}$. Numa amostra suspeita encontraram-se 74.07% de C, 7.95% de H e 9.99% de N. Será que se trata de LSD?

III. Soluções e unidades de concentração

Uma *solução* é uma mistura homogênea de duas ou mais substâncias. No nosso caso estamos particularmente interessados em soluções líquidas, e dentro destas nas *soluções aquosas*, onde ocorrem muitos processos químicos e biológicos.

Numa solução é usual definir o *solvente* como a substância que, nas mesmas condições de pressão e temperatura da solução, se encontra no mesmo estado físico. No caso das soluções líquidas o solvente é o líquido. O *soluto* é a substância que, nessas condições, se encontra num estado de agregação diferente, seja gasoso ou sólido. No caso das duas substâncias serem líquidas a substância presente em maior quantidade é o solvente e a substância presente em menor quantidade é o soluto.

Concretizando com soluções aquosas, numa solução de NaCl em água, a água é o solvente, e o NaCl é o soluto. Numa solução de etanol em água, sendo ambos líquidos, o líquido presente em maior quantidade é o solvente.

Para exprimir a quantidade de soluto em soluções utilizam-se unidades de concentração. A *concentração de uma solução é a quantidade de soluto numa dada quantidade de solução*. Existem várias unidades de concentração, e vamos de seguida referir as mais utilizadas na prática.

III.1. Molaridade

A *molaridade*, M , é o número de moles de soluto por litro (dm^3) de solução. Esta unidade de concentração tem a desvantagem de depender da temperatura. O seguinte exercício mostra um cálculo de concentração:

Exercício resolvido: Calcular a molaridade (ou concentração molar) de uma solução preparada com 100 g de NaCl dissolvidos em 1 litro de água.

Começamos por calcular a massa molar do NaCl

$$M_r(\text{NaCl}) = 58.5 \text{ g mol}^{-1}$$

$$n^\circ \text{ de moles} = \frac{100\text{g}}{58.5\text{g mol}^{-1}} = 1.7 \text{ mol}$$

$$[\text{NaCl}] = \frac{1.7\text{mol}}{1\text{l}} = 1.7 \text{ M}$$

III.2. Molalidade

A **molalidade** é o número de moles de soluto por quilograma de solvente. Esta unidade de concentração é independente da temperatura. Tem contudo a desvantagem de ser necessário pesar quer o soluto quer o solvente. É mais fácil medir o volume de um líquido do que pesar!

Exercício resolvido: Quantos gramas de KCl devem ser adicionados a 75 g de água para obter uma solução 2.25 molal?

$$M(\text{KCl}) = 74.6 \text{ g mol}^{-1}$$

$$n^\circ \text{ de moles} = \frac{2.25 \times 75}{1000} = 0.169$$

$$\text{massa de KCl} = 0.169 \times 74.6 = 12.6 \text{ g}$$

III.3. Percentagem

A *percentagem* é uma unidade de concentração que é a razão entre duas grandezas da mesma espécie. Existem três tipos de unidades de concentração em percentagem:

(p/p) - n° de gramas de soluto por 100 gramas de solução

(p/v) - n° de gramas de soluto por 100 ml de solução

(v/v) - n° de ml de soluto por 100 ml de solução

Exercício resolvido: Dissolve-se uma amostra de 0.892 g de cloreto de potássio, KCl, em 54.6 g de água. Qual é a percentagem em massa da solução de KCl?

$$\% \text{ de KCl} = \frac{\text{massa de KCl}}{\text{massa de solução}} \times 100 = \frac{0.892 \text{ g}}{0.892 \text{ g} + 54.6 \text{ g}} \times 100 = 1.61\%$$

III.4. Fração molar

A *fracção molar* é a razão entre o n° de moles de um componente de uma solução e o número total de moles dessa solução. Para um componente A vem:

$$\text{Fracção molar de A} = x_A = \frac{n^\circ \text{ moles de A}}{n^\circ \text{ total de moles}}$$

O somatório de todas as fracções molares de todos os componentes de uma solução é igual a 1.

Exercício resolvido: Qual é a fracção molar de açúcar, $C_{12}H_{22}O_{11}$, numa solução contendo 1.71 g deste açúcar em 89.1 g de água?

$$M(C_{12}H_{22}O_{11}) = 342 \text{ g mol}^{-1}$$

$$n^\circ \text{ de moles de açúcar} = 1.71/342 = 0.05$$

$$n^\circ \text{ de moles de H}_2\text{O} = 89.1/18 = 4.95$$

$$\text{fracção molar} = \frac{0.05}{0.05 + 4.95} = 0.01$$

III.5. Diluição de soluções

Um procedimento vulgar no laboratório é a preparação de soluções menos concentradas a partir de soluções mais concentradas, o que é designado por **diluição**.

Ao fazermos uma diluição adicionamos mais solvente a uma dada quantidade inicial de solução concentrada, pelo que o número de moles de soluto inicial e final é o mesmo. Podemos então escrever:

$$n^\circ \text{ de moles de soluto na solução inicial} = n^\circ \text{ de moles de soluto na solução final}$$

Considerando a concentração em molaridade (a unidade de concentração mais utilizada em Química), podemos escrever:

$$C_{\text{inicial}} \times V_{\text{inicial}} = C_{\text{final}} \times V_{\text{final}}$$

Esta equação é bastante útil para efectuar cálculos de diluições.

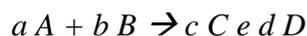
Ficha de Exercícios III

1. Calcular a percentagem de carbonato de potássio, K_2CO_3 , numa solução, que é preparada dissolvendo 15 g deste composto em 60 g de água.
2. Quantos gramas de cloreto de sódio, $NaCl$, teriam de ser dissolvidas em 54 g de água para dar uma solução 10% em massa?
3. Calcule a fracção molar do soluto e do solvente numa solução preparada pela dissolução de 142 g deste sal em 3 kg de água.
4. Qual é a molaridade de uma solução que contem 49 g de H_3PO_4 em 2 litros de solução?
5. A que volume se deve diluir 0.25 l de uma solução 0.15 M de H_2SO_4 para se obter uma solução 0.025 M?
6. Uma amostra de 11.7 g de $NaCl$ é dissolvida em água suficiente para se obter 250 ml de solução. Esta solução é então diluída para 3 litros.
 - a) Qual o número de moles de $NaCl$ na solução inicial?
 - b) Qual o número de moles de $NaCl$ na solução diluída?
 - c) Determinar a molaridade de cada solução.
7. Qual a molalidade de uma solução na qual 100 g de $NaOH$ estão dissolvidas em 0.250 kg de H_2O ?
8. Quantos gramas de Na_2SO_4 devem ser adicionados a 845 g de água para obter uma solução 4.22 molal?
9. Determinar a molaridade de uma solução aquosa concentrada de HCl , que é 37% em HCl (p/p). A densidade da solução é 1.19 g/ml.

10. Quantos ml da solução anterior são necessários para preparar 500 ml de uma solução 0.1 M em HCl?
11. A densidade de uma solução aquosa contendo 10% em massa de etanol (C_2H_5OH) é 0.984 g/ml.
- Calcular a molalidade da solução
 - Calcular a fracção molar de água nesta solução.

IV. Estequiometria

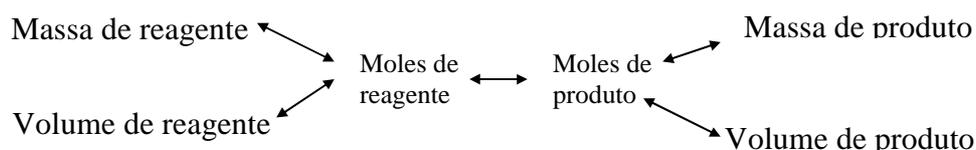
A *estequiometria* de uma reacção química é a relação entre as quantidades de reagentes e produtos da reacção, descrita por uma equação química. Consideremos a reacção química genérica seguinte:



A e B são designados como *reagentes* e C e D são designados *produtos da reacção*. As letras *a*, *b*, *c* e *d* representam valores numéricos e são os *coeficientes estequiométricos*. Os coeficientes estequiométricos indicam-nos as relações entre o número de moles de reagentes e produtos envolvidos numa dada reacção química.

Consideremos por exemplo a reacção: $2 \text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$. Esta equação mostra que duas moléculas de hidrogénio reagem com uma molécula de oxigénio para dar duas moléculas de água.

Os principais tipos de problemas envolvendo a estequiometria de reacções químicas podem esquematizar-se no diagrama seguinte:



IV.1. Cálculos mole/massa

Neste tipo de problemas necessitamos de converter massa em número de moles e vice-versa, o que se faz pelo conhecimento da *massa molar* das substâncias.

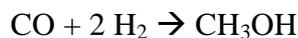
Exercício resolvido: Para a preparação do hidróxido de sódio podemos fazer reagir violentamente o sódio metálico com água, de acordo com a reacção química seguinte:



Se reagirem 5 moles de sódio, quantas moles de hidrogénio e de hidróxido de sódio se produzem?

Pela estequiometria da reacção, por cada 2 moles de sódio que reagem formam-se duas moles de NaOH e uma mole de H₂, logo neste caso formam-se 5 moles de NaOH e 2.5 moles de H₂.

Exercício resolvido: O álcool metílico (CH₃OH) pode ser sintetizado pela reacção do monóxido de carbono e o hidrogénio a altas temperaturas e pressões:



Quantos gramas de álcool metílico podem ser preparados pela reacção completa de 5 moles de H₂?

$$n^\circ \text{ de moles de CH}_3\text{OH} = 5/2 = 2.5 \text{ mol}$$

$$\text{massa de CH}_3\text{OH} = 2.5 \text{ mol} \times 32 \text{ g mol}^{-1} = 80 \text{ g}$$

Exercício resolvido: De acordo com a equação:



Que massa em gramas de O₂ será necessária para reagir exactamente com 100 g de NH₃?

$$M(\text{NH}_3) = 17 \text{ g mol}^{-1}$$

$$n^\circ \text{ de moles de NH}_3 = 100/17 = 5.88 \text{ mol}$$

$$n^\circ \text{ de moles de O}_2 = 5/4 \times 5.88 = 7.35 \text{ mol}$$

$$\text{massa de O}_2 = 7.35 \text{ mol} \times 32 \text{ g mol}^{-1} = 235 \text{ g}$$

IV.2. Cálculos envolvendo o volume de gases

Em muitas reacções um dos produtos ou reagentes é um gás. Neste caso temos de converter o volume de gás em número de moles e vice-versa. Para isso vamos recorrer às *leis dos gases*. A primeira é designada por **Lei de Boyle** que estabelece que *o volume de uma certa quantidade de um gás, a temperatura constante, é inversamente proporcional à pressão do gás:*

$$V \propto 1/p$$

A **lei de Charles e Gay-Lussac** diz que *o volume de uma certa quantidade de gás, mantendo a pressão constante, é directamente proporcional à temperatura do gás:*

$$V \propto T$$

Por fim, a **lei de Avogadro** diz que, a pressão e temperatura constantes, *o volume de um gás é directamente proporcional ao número de moles gasosas presentes.*

$$V \propto n$$

Combinando as três leis anteriores obtemos:

$$V \propto nT/p \Leftrightarrow V = RnT/p$$

ou,

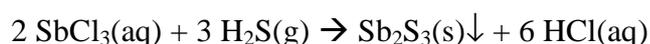
$$pV = nRT$$

onde p é a pressão, V é o volume, n é o número de moles, T é a temperatura absoluta e R é uma constante de proporcionalidade, designada por **constante dos gases perfeitos**. A equação anterior chama-se **equação dos gases perfeitos**, e permite relacionar o número de moles e o volume de um gás, para dadas condições de pressão e temperatura do gás.

Em condições *PTP*, pressão e temperatura padrão, isto é 273.15 K e 1 atm, *qualquer gás perfeito ocupa 22.414 litros*, pelo que a constante dos gases perfeitos é igual a $R = 0.082057 \text{ l atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

Assumindo que um gás se comporta como perfeito podemos, mediante a equação dos gases perfeitos, converter volume em número de moles, para as condições de pressão e temperatura da reacção.

Exercício resolvido: Fizeram-se borbulhar 100 litros de H_2S em condições *PTP* numa solução aquosa de SbCl_3 . Obtem-se um precipitado de Sb_2S_3 , de acordo com a equação:



Calcular a massa de precipitado obtida, se tivermos um excesso de SbCl_3 .

$$M(\text{Sb}_2\text{S}_3) = 340 \text{ g mol}^{-1}$$

$$n^\circ \text{ de moles de } \text{H}_2\text{S} = 100/22.4 = 4.46 \text{ mol}$$

$$n^\circ \text{ de moles de } \text{Sb}_2\text{S}_3 = 4.46/3 \approx 1.5 \text{ mol}$$

$$\text{massa de } \text{Sb}_2\text{S}_3 = 1.5 \text{ mol} \times 340 \text{ g mol}^{-1} = 510 \text{ g}$$

Exercício resolvido: Considerando a seguinte reacção:



Determine o volume de O_2 , a 27°C e 1 atm , que será necessário para reagir com 100 g de NH_3 .

$$n^\circ \text{ de moles de } \text{NH}_3 = 100 \text{ g} / 17 \text{ g mol}^{-1} = 5.88 \text{ mol}$$

$$n^\circ \text{ de moles de } \text{O}_2 = 5.88 \times 5/4 = 7.35 \text{ mol}$$

$$T = 27 + 273.15 = 300.15 \text{ K}$$

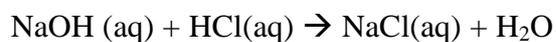
$$pV = nRT$$

$$V = 7.35 \text{ mol} \times 0.082 \text{ atm l mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times 300.15 \text{ K} / 1 \text{ atm} = 181 \text{ l de } \text{O}_2$$

IV.3. Reacções em solução

O problema é semelhante ao anterior, mas agora utilizamos a definição de concentração para converter o volume de uma solução em número de moles e vice-versa.

Exercício resolvido: Quantos gramas de NaOH são necessários para reagir completamente com 25 ml de uma solução 1.5 M de HCl ? A equação respectiva é:

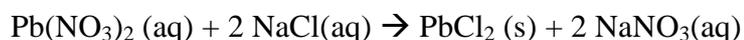


$$M(\text{NaOH}) = 40 \text{ g mol}^{-1}$$

$$n^\circ \text{ de moles de HCl} = 25 \times 1.5/1000 = 0.0375 \text{ mol}$$

$$\text{massa de NaOH} = 0.0375 \text{ mol} \times 40 \text{ g mol}^{-1} = 1.5 \text{ g}$$

Exercício resolvido: Quantos litros de uma solução 0.650 M de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ são necessários para reagir completamente com 1.55 l de uma solução 2.25 M de NaCl?



$$n^\circ \text{ de moles de NaCl} = 2.25 \text{ mol/l} \times 1.55 \text{ l} = 3.4875 \text{ mol}$$

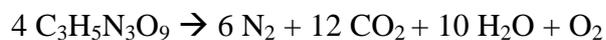
$$n^\circ \text{ de moles de Pb}(\text{NO}_3)_2 = 3.4875/2 = 1.744 \text{ mol}$$

$$\text{volume de solução} = 1.744 \text{ mol} / 0.650 \text{ mol/l} = 2.68 \text{ l}$$

IV.4. Rendimento das reacções

Em todos os exemplos anteriores considerámos a conversão completa de um dos reagentes em produtos da reacção. Na prática, muitas vezes a conversão de reagentes em produtos não é completa. Os químicos referem-se então ao **rendimento da reacção**, η , que é a percentagem de conversão em relação à conversão máxima, isto é a quantidade máxima de produto que é possível obter.

Exercício resolvido: A nitroglicerina ($\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_9$) é um explosivo. A sua decomposição pode ser representada por:



Esta reacção liberta grande quantidade de calor e muitos produtos gasosos. É devido a esta súbita expansão de volume que se produz a explosão.

- a) Qual é a quantidade máxima de oxigénio que pode ser obtida a partir de 200 g de nitroglicerina?
- b) Se se produzirem 6.55 g de oxigénio, qual é o rendimento da reacção.

$$M(\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_9) = 227 \text{ g mol}^{-1}$$

$$n^\circ \text{ de moles de nitroglicerina} = 200 \text{ g} / 227 \text{ g mol}^{-1} = 0.88 \text{ mol}$$

$$n^\circ \text{ de moles de O}_2 = 0.88 / 4 = 0.22 \text{ mol}$$

$$\text{massa máxima de O}_2 = 0.22 \text{ mol} \times 32 \text{ g mol}^{-1} = 7.05 \text{ g}$$

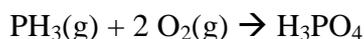
$$\text{Rendimento} = \frac{6.55}{7.05} \times 100 = 92.9\%$$

Ficha de Exercícios IV

1. Qual a massa de CO₂ que pode ser obtida a partir da combustão de 12 g de CO, com excesso de oxigénio?

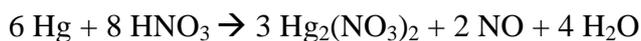


2. A combustão completa de PH₃, originando ácido fosfórico, é dada pela equação:



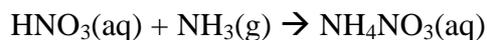
Para 85 g de PH₃ determine:

- o n° de moles de O₂ necessárias para a combustão
 - a massa em gramas de O₂ necessárias
 - o n° de moles de H₃PO₄ formado
 - a massa em gramas de H₃PO₄ formado
3. Na dissolução de excesso de mercúrio por ácido azótico, produz-se um gás, o monóxido de azoto, NO, de acordo com a seguinte equação química:



Determine o volume de NO produzido nas condições PTP se reagirem 47.8 g de HNO₃ com excesso de mercúrio.

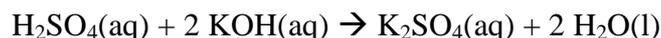
4. O nitrato de amónio (um fertilizante) pode ser preparado pela neutralização do ácido nítrico com o amoníaco:



Se 189 g de HNO₃ e 104 g de NH₃ estiverem disponíveis para a reacção:

- a) Qual dos reagentes está em excesso?
 b) Qual a massa máxima de nitrato de amónio que se pode obter?

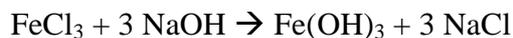
5. Quantos ml de uma solução de ácido sulfúrico 0.388 M são necessários para reagir completamente com 0.561 g de KOH?



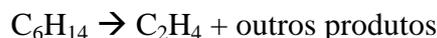
6. Quantos ml de uma solução de CaCl_2 0.565 M são necessários para precipitar todo o ião de prata, na forma de AgCl , existente em 0.850 l de uma solução 0.268 M de nitrato de prata, AgNO_3 ?



7. Se se misturarem 25.3 ml de uma solução 0.265 M de FeCl_3 com 42.5 ml de uma solução 0.515 M de NaOH , determinar a quantidade máxima, em gramas, de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ que será precipitada.



8. O etileno (C_2H_4) é um composto orgânico industrial muito importante, e pode ser preparado por aquecimento do hexano a 800 °C:



- Se o rendimento da reacção for 42.5%, qual a massa de hexano que tem de reagir para produzir 481 g de etileno?

V. Acerto de equações

Uma equação química *acertada* é aquela em que o número de átomos de cada elemento, e a mesma carga total, aparecem de um lado e do outro da equação química (conservação da massa e conservação da carga).

A equação química diz-nos assim, de modo qualitativo e quantitativo que transformações ocorrem no decurso de uma reacção química.

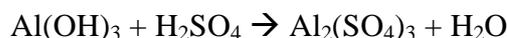
Para se acertar uma equação química, colocam-se **coeficientes estequiométricos** à esquerda dos símbolos químicos, de modo a *não alterar a identidade química das espécies presentes*.

Para começar o acerto de uma equação química começamos por identificar todos os reagentes e produtos da reacção. *Começar o acerto pelos elementos que aparecem apenas uma vez de cada lado da equação e com o mesmo número de átomos*. As fórmulas contendo estes elementos devem ter o mesmo coeficiente estequiométrico.

De seguida *acertar os elementos que só aparecem uma vez de cada lado da equação mas com número de átomos diferentes*.

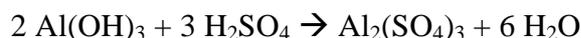
Finalmente *acertar os elementos que aparecem em duas ou mais fórmulas do mesmo lado da equação*.

Exercício resolvido: Acertar a seguinte **equação molecular** (uma equação molecular é uma equação em que as fórmulas de todas as espécies químicas estão escritas como se estas existissem como moléculas ou unidades globais)



Ficam agora 12 H do lado esquerdo da equação

A equação acertada é então:



Exercício resolvido: Acertar a seguinte equação molecular:



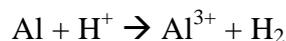
Ficam 7 O no lado direito da equação $\Rightarrow 7/2 \text{O}_2$ no lado esquerdo.

Para ficarmos com números inteiros nos coeficientes, a equação acertada vem:



Numa **equação iónica** (que envolve a presença de iões) as cargas eléctricas devem também ser acertadas. Ao escrever estas equações, escrever como iões as espécies que existem ionizadas em solução, e como moléculas neutras as substâncias não ionizadas, sólidos e gases.

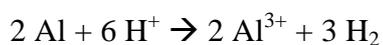
Exercício resolvido: Acertar a seguinte equação iónica:



Para acertar as cargas temos de multiplicar o H^+ por 3, isto é, fica 3H^+

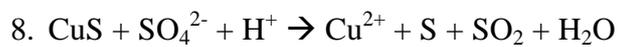
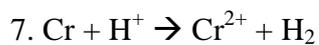
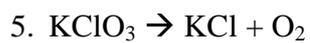
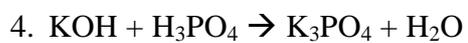
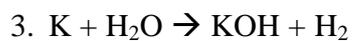
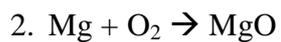
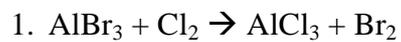
Para acertar o H temos de multiplicar o H_2 por $3/2$

Para ficar com coeficientes que sejam números inteiros multiplicamos tudo por 2, pelo que a equação acertada é:



Ficha de exercícios V

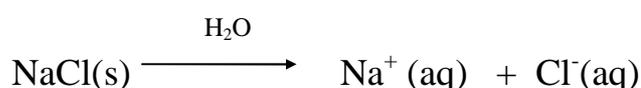
Acerte as seguintes equações químicas:



VI. Reacções em solução aquosa

A água é o líquido mais abundante na Terra, e a maioria das reacções químicas com interesse ocorre em meio aquoso. Todos os solutos (ver concentração de soluções) solúveis em água podem ser classificados em *electrólitos* e *não-electrólitos*. Os electrólitos são substâncias cujas soluções aquosas conduzem a corrente eléctrica. As soluções aquosas de não-electrólitos não conduzem a corrente eléctrica.

Um exemplo de um electrólito é o cloreto de sódio, NaCl, que em solução aquosa se dissocia em dois iões, Na⁺ e Cl⁻:



Compostos iónicos, como o cloreto de sódio, o iodeto de potássio, KI, ou o cloreto de cálcio, CaCl₂, são electrólitos fortes, porque se dissociam completamente em solução aquosa.

Os ácidos e bases (ver adiante) também são electrólitos. Na tabela seguinte apresentam-se alguns exemplos de electrólitos fortes, electrólitos fracos e não electrólitos.

Tabela: Classificação de alguns solutos em solução aquosa

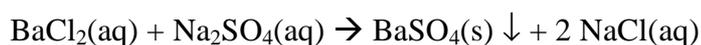
Electrólitos fortes	Electrólitos fracos	Não-electrólitos
HCl	CH ₃ COOH	C ₂ H ₅ OH (etanol ou
HNO ₃	HF	alcool etílico)
H ₂ SO ₄	NH ₃	C ₆ H ₁₂ O ₆ (glucose)
NaOH	H ₂ O	C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁ (sacarose)
Ba(OH) ₂	(água pura é um electrólito	
Compostos iónicos	extremamente fraco!)	

Vamos nesta secção apresentar resumidamente alguns tipos de reacções que têm lugar em solução aquosa. Estas reacções serão estudadas com maior detalhe na parte teórica da disciplina.

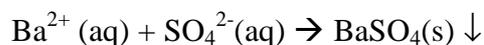
VI.1. Reacções de precipitação

As reacções de precipitação são caracterizadas pela formação de um composto insolúvel, ou **precipitado**. Estas reacções envolvem geralmente compostos iónicos.

Por exemplo, quando adicionamos uma solução aquosa de cloreto de bário, BaCl₂, a uma solução de sulfato de sódio, Na₂SO₄, forma-se um precipitado de sulfato de bário, BaSO₄:



Esta é a equação molecular para a reacção. A **equação iónica efectiva** é:



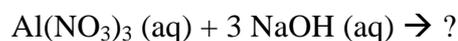
Os iões Na⁺ e Cl⁻ não participam na reacção e são por isso designados por **iões espectadores**.

Para prever que tipo de precipitado se forma quando se misturam duas soluções é necessário conhecer a **solubilidade** dos respectivos compostos, que é a *quantidade máxima de composto que se pode dissolver numa dada quantidade de solvente, para uma dada temperatura*. Na tabela seguinte encontram-se algumas indicações genéricas acerca da solubilidade de compostos iónicos em água a 25 °C, e que podem auxiliar a determinar o seu comportamento em solução aquosa:

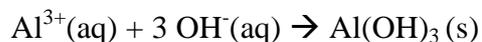
Tabela: Regras de solubilidade de compostos iónicos em água a 25 °C

-
- I. Todos os compostos de metais alcalinos são solúveis
 - II. Todos os compostos de amónio, NH_4^+ , são solúveis
 - III. Todos os compostos contendo iões nitrato, NO_3^- , clorato, ClO_3^- , e perclorato, ClO_4^- , são solúveis
 - IV. A maioria dos hidróxidos é insolúvel. Excepções são os hidróxidos de metais alcalinos e o hidróxido de bário, $\text{Ba}(\text{OH})_2$
 - V. A maioria dos compostos contendo Cl^- , I^- e Br^- são solúveis. As excepções são os halogenetos de prata, Ag^+ , mercúrio, Hg_2^{2+} e chumbo, Pb^{2+} .
 - VI. Todos os carbonatos, CO_3^{2-} , fosfatos, PO_4^{3-} , e sulfitos, S^{2-} , são insolúveis. As excepções são os compostos de amónio e metais alcalinos.
 - VI A maioria dos sulfatos é solúvel. As excepções são os sulfatos de bário, BaSO_4 ,
I de mercúrio, HgSO_4 e de chumbo, PbSO_4 .
-

Exercício resolvido: Preveja o precipitado formado na seguinte reacção, e escreva a equação iónica efectiva da reacção:



O nitrato de sódio é bastante solúvel, pelo que o sólido que precipita é o hidróxido de alumínio. A equação iónica efectiva é:



VI.2. Reacções ácido-base

Um **ácido** pode ser definido como uma substância que, quando em solução aquosa, liberta protões, H^+ . Como exemplos temos o HCl, ácido clorídrico, o HNO_3 , ácido nítrico, o H_2SO_4 , ácido sulfúrico, etc. Uma **base** pode ser definida como uma substância que, em solução aquosa, produz iões OH^- . Alguns exemplos são o hidróxido de sódio, NaOH, o hidróxido de potássio, KOH ou o hidróxido de bário, $Ba(OH)_2$. O amoníaco, NH_3 , que é um composto molecular no estado gasoso, também é uma base, pois em solução aquosa produz iões OH^- (dá-se o nome de amónia à solução):



As definições anteriores são devidas a **Arrhenius** e são um pouco limitadas. Uma definição mais geral proposta pelo químico Johannes Bronsted em 1932, descreve um ácido como uma substância doadora de protões, e uma base como uma substância aceitadora de protões.

Um ácido que em solução liberta um protão é designado **ácido monoprotónico**. Como exemplos temos o ácido acético e o ácido clorídrico:



O ácido acético é um **ácido fraco**, pois não se encontra totalmente dissociado (daí o uso do símbolo \leftrightarrow), enquanto o ácido clorídrico é um **ácido forte**, ou electrólito forte.

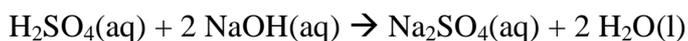
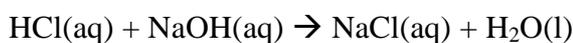
O ácido sulfúrico é um exemplo de um **ácido diprotónico**:



Existem muito poucos **ácidos triprotónicos**. Um exemplo é o ácido fosfórico:



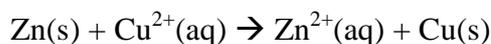
Uma **reacção ácido base**, também designada **reacção de neutralização** é uma reacção entre um ácido e uma base, com libertação de uma ou mais moléculas de água. Como exemplos temos as reacções do ácido clorídrico e do ácido sulfúrico com o hidróxido de sódio (conhecido vulgarmente como *soda cáustica*):



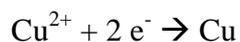
V.3. Reacções de oxidação-redução

As reacções ácido-base são caracterizadas, como vimos, pela transferência de protões entre espécies. As **reacções de oxidação-redução**, ou **reacções redox**, são caracterizadas pela transferência de electrões.

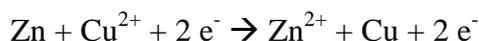
Consideremos a seguinte reacção:



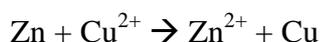
Por simplicidade, este processo pode ser separado em duas etapas, uma envolvendo a perda de electrões pelo zinco, e outra envolvendo o ganho de electrões pelos iões Cu^{2+} :



Cada uma destas etapas é designada por *semi-reacção*. O somatório das duas semi-reacções dá a reacção global:



Eliminando os dois electrões que aparecem em ambos os lados da equação obtemos:



Uma reacção redox envolve sempre uma oxidação e uma redução. A *semi-reacção que envolve a perda de electrões é denominada reacção de oxidação*. A *semi-reacção que envolve o ganho de electrões é designada por reacção de redução*. No exemplo anterior, o Zn é oxidado e os iões de Cu²⁺ são reduzidos.

A substância oxidada actua como *agente redutor* e a substância reduzida actua como *agente oxidante*. Ter em atenção que numa reacção redox o nº de electrões perdidos pelo agente redutor deve ser igual ao nº de electrões ganhos pelo agente oxidante.

Para saber se uma dada reacção é ou não uma reacção redox recorreremos ao conceito de *número de oxidação*. Uma reacção redox envolve sempre a variação do número de oxidação (aumento e diminuição) dos átomos, grupos de átomos ou iões presentes na reacção.

O número de oxidação de um elemento numa dada molécula ou composto iónico (também designado por estado de oxidação) é a carga que um átomo desse elemento teria se numa dada ligação química fossem atribuídos todos os electrões da ligação ao átomo mais electronegativo (ver apontamentos das aulas teóricas).

Para atribuir o número de oxidação aos elementos utilizamos as seguintes regras, bastante simples:

- i) O nº de oxidação de um elemento em qualquer das suas formas alotrópicas (não combinado com qualquer outro elemento) é zero. Assim, cada átomo em O_2 , O_3 , Na, Au, Br_2 , etc. tem o nº de oxidação zero.
- ii) Para iões monoatômicos, o nº de oxidação é igual à carga do ião. O nº de oxidação do Li^+ é +1, do Ca^{2+} é +2, do O^{2-} é -2, do Fe^{3+} é +3, etc.
- iii) O nº de oxidação do H é sempre +1, excepto nos hidretos (como por exemplo o LiH, NaH, CaH_2) onde é -1.
- iv) O nº de oxidação do oxigénio é sempre -2, excepto nos peróxidos (como a água oxigenada, H_2O_2) onde é -1.
- v) Numa molécula neutra ou num ião mais complexo, o somatório dos números de oxidação de todos os elementos tem de ser igual à carga total dessa espécie.

Exercício resolvido: Atribuir o número de oxidação a todos os elementos presentes nos seguintes compostos ou iões: (a) Fe^{2+} ; (b) HNO_3 ; (c) $Cr_2O_7^{2-}$; (d) Li_2O .

No Fe^{2+} o número de oxidação é +2

No HNO_3 , o número de oxidação do H é +1, o do O é -2, logo o nº de oxidação do N, x, é:

$$1 + x + 3 \times (-2) = 0 \Leftrightarrow x = +5$$

No $Cr_2O_7^{2-}$ o nº de oxidação do O é -2, logo o nº de oxidação do Cr é:

$$2x + 7 \times (-2) = -2 \Leftrightarrow 2x = 12$$

$$x = +6$$

Finalmente, no Li_2O o nº de oxidação do O é -2, pelo que o nº de oxidação do Li é +1.

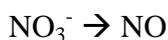
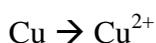
Os vários tipos de reacções redox serão estudadas nas aulas teóricas da disciplina. Vamos aqui apenas referir o método de acerto de equações de oxidação-redução.

Para acertar uma equação de oxidação-redução devem seguir-se os seguintes passos:

- i) Separar a reacção de oxidação-redução em duas semi-reacções: a reacção de oxidação e a reacção de redução.
- ii) Acertar cada uma das reacções quanto ao nº de átomos, à excepção do O e H.
- iii) Acertar o nº de átomos de O. Para reacções em meio ácido adicionar H₂O e para reacções em meio básico adicionar OH⁻.
- iv) Acertar o nº de átomos de H. Para reacções em meio ácido adicionar H⁺, e para reacções em meio básico adicionar H₂O.
- v) Acertar cada semi-reacção quanto às cargas, adicionando electrões.
- vi) Igualar o nº de electrões perdidos e ganhos, multiplicando cada semi-reacção pelo coeficiente apropriado.
- vii) Finalmente, adicionar as duas semi-reacções, anulando os electrões dos dois lados da equação, e também o nº adequado de espécies comuns a ambos os lados da equação. A equação total tem de estar certa quanto ao nº de átomos de cada elemento (conservação da massa) e quanto à carga eléctrica total.

Exercício resolvido: Acertar a equação para a oxidação do cobre pelo ião nitrato, NO₃⁻ em solução ácida. O cobre é oxidado a Cu²⁺, e o NO₃⁻ reduzido a NO.

As duas semi-reacções são:



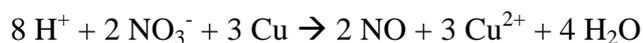
Na semi-reacção de oxidação, o nº de átomos de cada lado é igual. Na semi-reacção de redução, há dois átomos de O a mais do lado esquerdo da equação. Como a solução é ácida, acrescentamos H₂O do lado direito. Então fica:



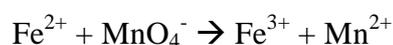
Para acertar as cargas eléctricas temos:



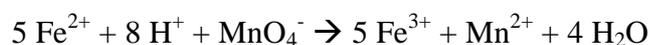
A equação total vem então:



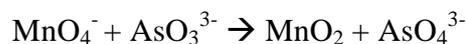
Exercício resolvido: Acertar a equação de oxidação de Fe^{2+} a Fe^{3+} pelo ião permanganato, MnO_4^- , em meio ácido:



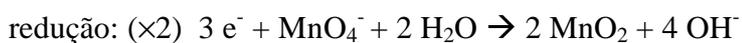
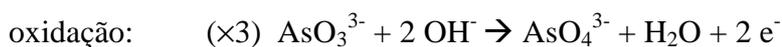
A equação total vem:



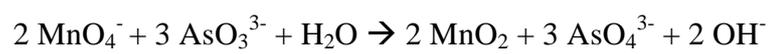
Exercício resolvido: Acertar a equação para a oxidação do AsO_3^{3-} pelo MnO_4^- em solução básica:



Como a reacção decorre em meio básico, o H^+ não deve surgir em qualquer uma das semi-reacções:



A equação total é:



Ficha de Exercícios VI

1. Identifique cada uma das substâncias seguintes como electrólitos ou não electrólitos: (a) H_2O ; (b) KCl ; (c) HNO_3 ; (d) $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$; (e) $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$; (f) Ne

2. Caracterize cada um dos seguintes compostos como solúveis ou insolúveis em água: (a) $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$; (b) CaCO_3 ; (c) ZnSO_4 ; (d) NH_4NO_3 ; (e) NaCl

3. Identifique o sólido formado nas seguintes reacções, escrevendo a equação iónica respectiva:
 - a) $\text{BaCl}_2(\text{aq}) + \text{ZnSO}_4(\text{aq}) \rightarrow ?$
 - b) $\text{Na}_2\text{S}(\text{aq}) + \text{CaCl}_2(\text{aq}) \rightarrow ?$

4. Identifique cada uma das seguintes espécies como ácido ou base: (a) H_3PO_4 ; (b) HI ; (c) CH_3COO^- ; (d) NH_4^+ ; (e) $\text{Ba}(\text{OH})_2$

5. Indique o nº de oxidação de todos os elementos em cada uma das seguintes espécies: (a) H_2S ; (b) H_2SO_4 ; (c) SO_2 ; (d) NO_3^- ; (e) MnO_4^-

6. Acerte as seguintes reacções redox:
 - a) $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$ (meio ácido)
 - b) $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{C}_2\text{O}_4^{2-} \rightarrow \text{Cr}^{3+} + \text{CO}_2$ (meio ácido)
 - c) $\text{CN}^- + \text{MnO}_4^- \rightarrow \text{CNO}^- + \text{MnO}_2$ (meio básico)

7. Acerte a seguinte equação para a auto oxidação-redução do enxofre em meio básico:

$$\text{S} \rightarrow \text{SO}_3^{2-} + \text{S}^{2-}$$

VII. Análise gravimétrica

A *análise gravimétrica* ou *gravimetria* consiste na medida da massa de uma substância de composição conhecida, e que está quimicamente relacionada com a espécie a analisar numa dada amostra. As reacções de precipitação, descritas atrás, constituem uma base para este tipo de análise química. Neste caso a gravimetria envolve a formação, isolamento e determinação da massa de um precipitado.

Em gravimetria podemos contudo considerar dois tipos de separação: por *precipitação*, em que se origina um composto de baixa solubilidade que é separado dos restantes, na forma de uma fase pura de composição conhecida e bem determinada, e por *volatilização*, em que se determina a massa de um gás libertado, de forma directa ou indirecta.

Nalguns casos é necessário transformar o precipitado noutro composto que apresente composição bem definida, e que seja mais apropriado para pesar. Por exemplo, o cálcio é precipitado sob a forma de oxalato de cálcio monohidratado, mas este é posteriormente transformado em carbonato de cálcio, e esta substância é que é pesada.

No método da volatilização um ou mais componentes da amostra são voláteis, ou podem ser transformados num componente volátil. Os dois exemplos de volatilização mais comuns são a determinação de água num sólido, e a análise de carbonatos. Para determinar a água num sólido aquece-se a amostra à temperatura apropriada e absorve-se a água num excicante (por exemplo perclorato de magnésio anidro). O ganho de peso do excicante é a massa de água adsorvida. A determinação de CO₂ presente num carbonato ou bicarbonato pode fazer-se por adição de um excesso de ácido à amostra e absorção do gás numa mistura de CaO e NaOH.

O método da volatilização também se pode aplicar de forma indirecta. Determina-se a massa da amostra antes e depois da volatilização de um dos constituintes da amostra, e a diferença de massas é obviamente a massa desse constituinte da amostra.

Consideremos agora mais em pormenor o método da precipitação. A substância que se vai precipitar deve ser muito pouco solúvel, permitir filtração e lavagem rápidas, e ter composição definida e um alto grau de pureza. Deve ainda ser estável, não higroscópica, e possuir uma massa molar elevada.

Os precipitados próprios para pesagem são designados **precipitados ponderais**. A reacção que dá origem a um precipitado ponderal tem de ser completa, isto é, ter um rendimento de aproximadamente 100%.

Cálculos em análise gravimétrica

Os cálculos a efectuar em análise gravimétrica são bastante simples. A concentração da substância a dosear exprime-se geralmente em percentagem. Assim, se for A a substância a dosear, temos:

$$\% A = \frac{\text{massa de } A}{\text{massa de amostra}} \times 100$$

em que a massa de A é dada por:

$$\text{massa de } A = f \times \text{massa do precipitado}$$

O factor f é designado por **factor gravimétrico** ou factor ponderal. A massa do precipitado refere-se à massa deste depois de seco ou calcinado. Para se obter o factor f divide-se a massa molar da substância a dosear pela massa molar do precipitado ponderal, e multiplicam-se o numerador e denominador por coeficiente de modo a que apareçam o mesmo número de átomos do elemento ou substância a dosear em ambos.

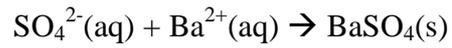
Exercício resolvido: Qual é o factor gravimétrico na determinação de cloretos, Cl^- , por precipitação do cloreto de prata?

$$f = \frac{M(\text{Cl})}{M(\text{AgCl})} = \frac{35.45}{143.22} = 0.2774$$

Exercício resolvido: Qual é o factor gravimétrico na determinação de Fe por precipitação de Fe_2O_3 ?

$$f = \frac{2 \times M(Fe)}{M(Fe_2O_3)} = \frac{2 \times 55.85}{159.7} = 0.7$$

Exercício resolvido: 10 ml de uma solução de H₂SO₄ de densidade 1.01 dão origem a um precipitado de BaSO₄ puro que pesa 0.3780 g. Qual a % em massa e a molaridade de H₂SO₄ na solução?



$$d = m/V \Leftrightarrow m = d \times V = 1.01 \text{ g/ml} \times 10 \text{ ml} = 10.1 \text{ g}$$

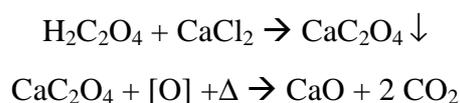
$$f = M(H_2SO_4)/M(BaSO_4) = 98.06/233.39 = 0.42$$

$$\% = \frac{0.42 \times 0.378}{10.1} \times 100 = 1.57\%$$

$$[H_2SO_4] = 0.16 \text{ M}$$

Ficha de Exercícios VII

1. Uma amostra de 0.5662 g de um composto iónico contendo iões cloreto e um metal desconhecido é dissolvida em água e tratada com excesso de AgNO_3 . Se a massa de precipitado de AgCl formado for de 1.0882 g qual é a percentagem de Cl^- no composto original?
2. Uma amostra de 0.6760 g de um composto desconhecido contendo iões bário (Ba^{2+}) é dissolvida em água e tratada com um excesso de Na_2SO_4 . Se a massa de precipitado de BaSO_4 for de 0.4105 g, qual é a percentagem mássica de Ba no composto original?
3. Para analisar a quantidade de sulfatos presentes num cimento, dissolveram-se 4.8542 g desse cimento em HCl concentrado. A esta amostra foi adicionado cloreto de bário a quente. A massa de precipitado de sulfato de bário, depois de seco e calcinado em mufla a $800\text{ }^\circ\text{C}$, era de 0.1456 g. Calcular a percentagem de sulfatos no cimento.
4. Um grama de uma amostra contendo ácido oxálico, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, precipita-se com excesso de CaCl_2 e o precipitado lava-se e calcina-se a CaO . O resíduo final pesa 0.4402 g. Calcular a percentagem de ácido na amostra. As reacções são:

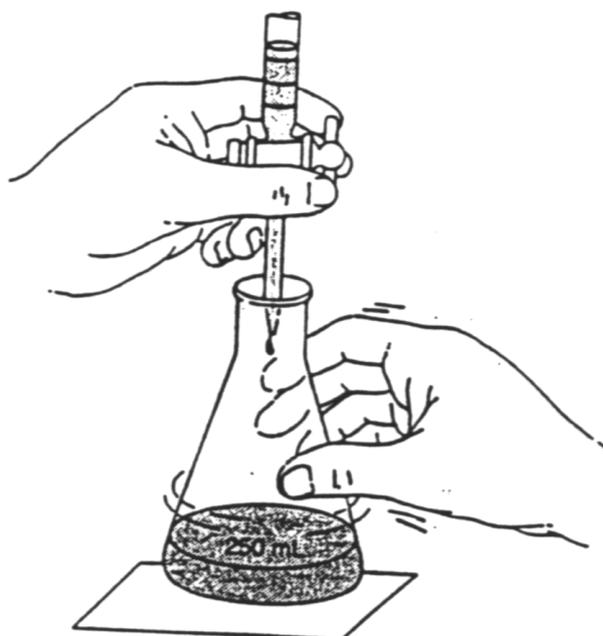


VIII. Análise volumétrica

A *análise volumétrica* baseia-se na medição, geralmente por bureta, do volume de uma solução que é adicionada (*titulante*) a um volume conhecido de outra solução contendo a substância química a analisar (*titulado*). O titulante é adicionado até ao consumo quantitativo do reagente do titulado, com o qual reage segundo uma reacção completa, rápida e estequiométrica. A partir da concentração da solução titulante, ou da titulada, é possível, mediante o conhecimento dos seus volumes, o cálculo da concentração da outra solução.

Designa-se por *titulação* de uma solução o processo de adição do titulante ao titulado, até ao consumo total, com a consequente determinação da concentração (ou título).

A titulação é normalmente efectuada por adição, gota-a-gota, do titulante contido numa bureta, para o titulado contido num Erlenmeyer. A solução deve ser constantemente agitada, que por recurso a uma barra magnética, quer manualmente (ver figura abaixo)



Os requisitos que uma reacção química deve satisfazer para poder ser utilizada numa titulação são os seguintes:

- i) Estequiométrica - os reagentes devem intervir numa reacção bem definida, sem a ocorrência simultânea de qualquer outra reacção lateral.
- ii) Quantitativa - a reacção deve apresentar uma constante de equilíbrio elevada de modo que o reagente por defeito possa sempre ser considerado totalmente consumido.
- iii) Rápida
- iv) Acompanhada da variação brusca de uma propriedade, como por exemplo o pH, a condutância, etc.

As reacções de titulação podem agrupar-se nas seguintes classes: **ácido-base** ou de **neutralização**, **complexação**, **precipitação** ou **redox**. Vamos neste curso considerar apenas o primeiro e último casos.

VIII.1. Títulações ácido-base

Estudos quantitativos de reacções de neutralização ácido-base são geralmente efectuados mediante **títulações ácido-base**. Numa titulação, uma solução de concentração exactamente conhecida, denominada **solução padrão**, é adicionada gradualmente a outra solução de concentração desconhecida, até que a reacção química entre estas duas soluções esteja completa. Conhecendo os volumes da solução padrão e da solução desconhecida facilmente se determina a concentração desta última. A titulação de uma base por um ácido padrão é designada por *acidimetria* e a de um ácido por uma base padrão por *alcalimetria*.

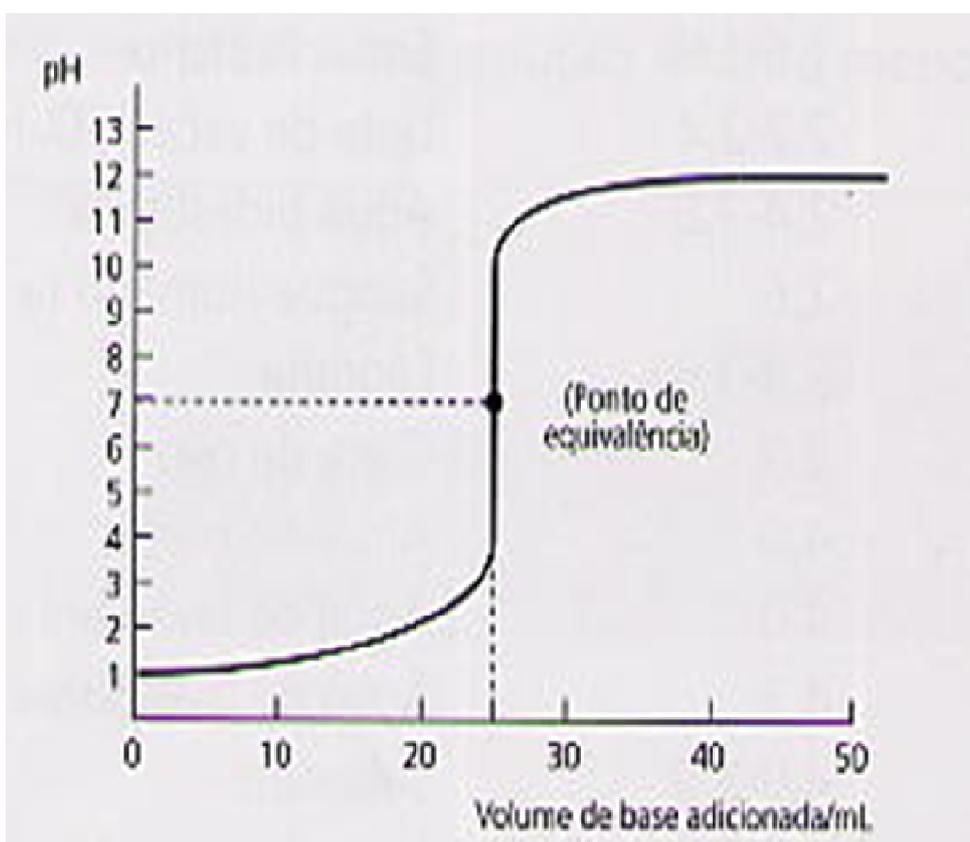
A reacção está completa quando é atingido o **ponto de equivalência**, isto é, o ponto no qual o ácido reagiu completamente com a base neutralizando-se. Este ponto corresponde à mistura dos reagentes em proporções estequiométricas.

Para a detecção do ponto de equivalência de uma reacção de titulação é necessário que ocorra uma variação brusca de uma propriedade do titulado, na vizinhança daquele ponto, a qual seja susceptível de ser detectada.

Em títulações ácido-base esta propriedade é o pH, e a sua variação pode ser detectada visualmente por recurso a uma espécie auxiliar (**indicador**) cuja cor seja

função daquele parâmetro. Recorre-se em geral, como indicador, a uma substância que apresenta uma cor distinta em meio ácido e em meio básico, designada por *indicador ácido-base*. Este indicador é um ácido (ou base) orgânico fraco que apresenta cores diferentes na forma ionizada ou não ionizada.

Considere-se a reacção de titulação de um ácido forte por adição de uma base forte. A curva representativa da variação do pH da solução titulada em função do volume de titulante adicionado tem a forma indicada na figura seguinte:



O *ponto de inflexão* da curva corresponde precisamente ao *ponto de equivalência da titulação*.

Consideremos agora um ácido fraco HIn que funciona como indicador. Em solução estabelece-se o seguinte equilíbrio:

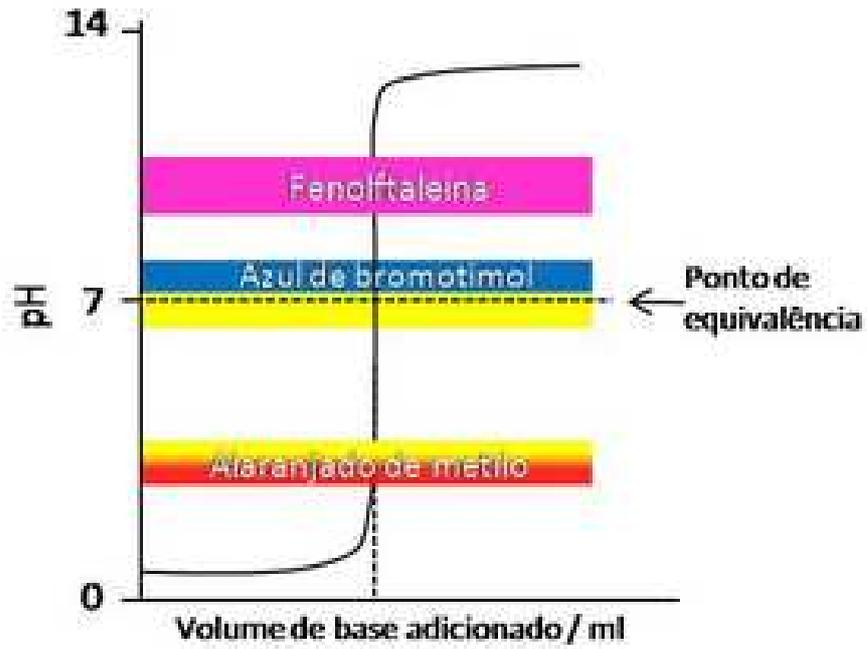


Pelo princípio de Le Chatelier, se o indicador estiver em meio ácido o equilíbrio desloca-se para a esquerda e a cor predominante do indicador (e da solução) é a cor da forma não ionizada, HInd. Por outro lado, em meio básico a cor predominante será a da forma ionizada, Ind⁻. Para prever a cor que o indicador irá apresentar podemos considerar os seguintes quocientes entre concentrações:

$$\frac{[\text{HInd}]}{[\text{Ind}^{\ominus}]} \geq 10 \quad \text{predomina a cor do ácido (HInd)}$$

$$\frac{[\text{Ind}^{\ominus}]}{[\text{HInd}]} \geq 10 \quad \text{predomina a cor da base conjugada}$$

Para valores intermédios a solução apresentará uma mistura de cores. A este intervalo chama-se *zona de viragem do indicador*. A escolha do indicador conveniente a uma dada titulação deve obedecer ao critério de que a zona de viragem desse indicador esteja incluída na zona de variação brusca do pH, ou seja que englobe o ponto de equivalência, como mostra a figura seguinte:



Na tabela seguinte encontram-se vários exemplos de indicadores ácido-base, com as respectivas zonas de viragem:

Tabela: Exemplos de indicadores ácido-base

Indicador	Zona de viragem do pH	Cor ácida	Cor básica
Vermelho de cresol (ácido)	0.2-1.8	Vermelha	Amarela
Azul de timol (ácido)	1.2-2.8	Vermelha	Amarela
Púrpura de m-cresol	1.2-2.8	Vermelha	Amarela
Amarelo de metilo	2.9-4.0	Vermelha	Amarela
Laranja de metilo	3.1-4.4	Vermelho	Laranja
Azul de bromofenol	3.0-4.6	Amarela	Azul
Vermelho do Congo	3.0-5.0	Violeta	Vermelha
Verde de bromocresol	3.8-5.4	Amarela	Azul
Vermelho de metilo	4.2-6.3	Vermelha	Amarela
p-Nitrofenol	5.6-7.6	Incolor	Amarela
Púrpura de bromocresol	5.2-6.8	Amarela	Púrpura
Vermelho de bromofenol	5.2-6.8	Amarela	Vermelha
Azul de bromotimol	6.0-7.6	Amarela	Azul
Vermelho de fenol	6.8-8.4	Amarela	Vermelha
Vermelho de cresol (base)	7.2-8.8	Amarela	Vermelha
Naftolftaleína	7.3-8.7	Amarela	Azul
Azul de timol (base)	8.0-9.6	Amarela	Azul
Fenolftaleína	8.3-10.0	Incolor	Púrpura
Nitramina	10.8-13.0	Incolor	Castanha

Cálculos envolvidos em titulações ácido-base

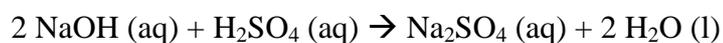
No ponto de equivalência de uma titulação ácido-base o número total de moles de iões H^+ que reagiram tem de ser igual ao número de moles de iões OH^- que também reagiram. Consideremos por exemplo uma solução contendo um determinado ácido. Para um dado volume de solução, V , com uma dada concentração C , o número de moles de ácido é dado por:

$$\text{número de moles} = \text{molaridade (mol/l)} \times \text{volume (l)} = C \times V$$

Para calcular o número de moles de base que reagiram temos de tomar em consideração a estequiometria da reacção. O exercício seguinte é esclarecedor:

Exercício resolvido: Quantos mililitros de uma solução 0.61 M de NaOH são necessários para neutralizar completamente 20 ml de uma solução 0.245 M de H₂SO₄?

A equação para a reacção é:



O número de moles de ácido que reagiu é dado por:

$$\text{n}^\circ \text{ de moles} = 0.245 \text{ mol/l} \times 0.020 \text{ l} = 4.9 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

Tendo em conta a estequiometria da reacção temos:

$$\text{n}^\circ \text{ de moles de NaOH} = 2 \times 4.9 \times 10^{-3} = 9.8 \times 10^{-3}$$

$$[\text{NaOH}] = \text{n}^\circ \text{ de moles} / V_{\text{NaOH}}$$

$$V_{\text{NaOH}} = 9.8 \times 10^{-3} \text{ mol} / 0.610 \text{ mol/l} = 0.0161 \text{ l ou } 16.1 \text{ ml}$$

VIII.2. Titulações redox

As titulações redox são, em muitos aspectos, semelhantes às titulações ácido-base. Assim, um agente oxidante pode ser titulado por um agente redutor e vice-versa. *O ponto de equivalência de uma titulação redox é atingido quando o agente redutor é completamente oxidado pelo agente oxidante.*

A detecção do ponto de equivalência pode ser efectuada recorrendo a um **indicador redox**, em que a espécie oxidada ou reduzida apresentam cores diferentes. São contudo conhecidas muitas reacções de titulação redox nas quais a detecção visual do ponto de equivalência não exige o recurso a qualquer indicador, constituindo um dos reagentes o próprio indicador. Estas reacções são designadas por **auto-indicadas**.

Um exemplo do que acabamos de referir são as titulações em que o ião **permanganato**, MnO_4^- , é utilizado como agente oxidante (permanganometrias). Neste caso, o ião permanganato apresenta uma cor púrpura, que desaparece após o consumo total do reagente, o que acontece no ponto de equivalência.

O tipo de cálculos envolvido em titulações redox é em tudo igual às titulações ácido-base, pelo que é necessário apenas conhecer a estequiometria da reacção. O exemplo seguinte ilustra este tipo de cálculos.

Exercício resolvido: Quantos mililitros de uma solução 0.206 M de HI são necessários para reduzir 22.5 ml de uma solução 0.374 M de KMnO_4 , de acordo com a seguinte equação:



$$n^\circ \text{ de moles de KMnO}_4 = 0.374 \text{ mol/l} \times 22.5 \times 10^{-3} \text{ l} = 8.415 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$n^\circ \text{ de moles de HI} = 5 \times 8.415 \times 10^{-3} = 4.21 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

$$V_{\text{HI}} = 4.21 \times 10^{-2} \text{ mol} / 0.206 \text{ mol/l} = 0.204 \text{ l} = 204 \text{ ml}$$

Ficha de Exercícios VIII

1. Que volume de uma solução de H_2SO_4 de concentração 0.05 M será necessário para neutralizar 50 ml de NaOH 0.1 M?
2. Titularam-se 20 ml de uma solução de HCl com uma solução de NaOH 0.1 M, tendo-se gasto 17.5 ml até viragem do indicador. Qual a concentração de HCl na referida solução?
3. Se 40.4 ml de uma solução de HCl forem necessários para neutralizar 0.168 g de KOH puro, qual a molaridade da solução de HCl?
4. O ácido acético é um componente importante do vinagre. Uma amostra de 50 ml de vinagre comercial é titulada com uma solução 1 M de NaOH. Qual a concentração de ácido acético no vinagre se forem necessários 5.75 ml de base para esta titulação?
5. Exactamente 2 g de uma amostra contendo ferro, depois de convertido todo o Fe^{3+} a Fe^{2+} , é titulada com uma solução de dicromato de potássio 0.1 M. Foram necessários 53.5 ml da solução de dicromato. Qual a percentagem de ferro na amostra? A reacção é: $6 \text{Fe}^{2+} + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14 \text{H}^+ \rightarrow 6 \text{Fe}^{3+} + 2 \text{Cr}^{3+} + 7 \text{H}_2\text{O}$
6. A concentração de uma solução de peróxido de hidrogénio pode ser determinada por titulação com permanganato, em meio ácido, de acordo com a equação não acertada: $\text{MnO}_4^- + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Mn}^{2+} + \text{O}_2$. Acerte a equação e calcule a molaridade de uma solução de H_2O_2 se forem necessários 36.44 ml de uma solução 0.016 M de KMnO_4 para oxidar completamente 25 ml dessa solução.
7. Com base nos exercícios realizados refira o interesse prático das técnicas experimentais de titulação ácido-base e redox.