

Estequiometria na Química Analítica

Genilson Pereira Santana

Genilson Pereira Santana

Estequiometria na Química Analítica

*Manaus
Edição do Autor
2020*

Todos os direitos reservados

Nenhuma parte desta publicação poderá ser reproduzida por qualquer meio ou forma sem a prévia autorização do editor. A violação dos direitos autorais é crime estabelecido na lei no 9.610/98 e punido pelo artigo 184 do Código Penal

Genilson Pereira Santana

<https://www.clubedaquimica.com>

Estequiometria na Química Analítica

Copyright 2020 clubedaquimica.com
Todos os direitos reservados

Nenhuma parte dessa publicação será produzida, guardada pelos sistema "retrieval" ou transmitida de qualquer modo ou por qualquer outro meio seja este eletrônico, mecânico, de fotocópia, ou outros, sem prévia autorização por escrito da editora.

Arte de Capa: Genilson Pereira Santana
Revisão: Franklin Monteiro Brasil
Diagramação: Genilson Pereira Santana

Santana, Genilson Pereira

Estequiometria na Química Analítica / Genilson Pereira
Santana
Manaus, 2020

Formato: Livro Digital
Veiculação: Digital
ISBN: 978-65-00-02110-3



Introdução

Este e-book é o resultado da experiência de um professor de Química Analítica. Em uma reflexão rápida, eu notei que meus alunos de Química Analítica consideram a gravimetria e volumetria um assunto muito difícil. Infelizmente a dificuldade dos meus alunos causam altos índices de reprovação na minha disciplina de Química Analítica Clássica.

Neste e-book procuramos mostrar a importância da estequiometria em diversos assuntos da Química Analítica.

Evidentemente, uma das bases para entender a estequiometria é sem sombra de dúvida a lei da conservação da massas elaborada por Antonie Lavoisier: *A massa de uma substância presente ao final de uma reação química é mesma total do início da reação*. Atualmente, a base dessa lei é o fato de que os átomos não são nem criados nem destruídos durante qualquer reação química.

Especificamente na Química Analítica a estequiometria é um conceito importante para o entendimento da determinação de diversos componentes de uma amostra. Nos métodos estequiométricos, como são também chamados atualmente os métodos clássicos, um componente de interesse analítico é levado a reagir com outra substância. Essa reação segue alguns princípios como

seletividade e ser completa no ponto estequiométrico. A medida da quantidade do produto resultante ou o reagente de interesse é fundamental para a gravimetria e volumetria.

Princípios básicos da Estequiometria

A palavra estequiometria (do grego: *stoicheion*, elemento, e *metron*, medida) foi introduzida na Química em 1792, por [Jeremias Richter](#), como um nome para a ciência das medidas das proporções dos elementos químicos nas substâncias. Nos dias atuais, a estequiometria abrange a relação quantitativa baseada nas leis ponderais, principalmente, a Lei de Conservação de Massas e das Proporções Fixas. A Lei de Conservação das Massas, que rege a estequiometria, baseia-se na igualdade da composição de massas durante uma reação química. Em tese, toda reação química é governada pelas restrições matemáticas de conservação da massa e da energia.

Devemos ter em mente que a estequiometria refere-se a cálculos matemáticos baseados em reações químicas. A estequiometria é a principal ferramenta para quantificar os elementos envolvidos em reações químicas. Ela possibilita ao analista determinar por métodos analíticos clássicos a composição química detalhada de amostras. Assim, o químico orgânico pode estimar a eficiência de uma nova síntese; o engenheiro pode planejar um



processo econômico para a produção em larga-escala de novas substâncias; o bioquímico pode seguir os processos metabólicos de um organismo; o cientista aeroespacial pode calcular a quantidade de combustível necessária para uma espaçonave.

Estequiometria

- Baseia-se na igualdade da composição de massas
- Toda reação química é governada pela lei da conservação das Massas

Os cálculos estequiométricos se baseiam em proporções fixas entre as espécies (átomos, moléculas, íons) envolvidas em reações químicas. Tais proporções são indicadas por índices numéricos nas fórmulas e coeficientes numéricos em reações químicas balanceadas. Não há perda de massa significativa como resultado de uma reação química. Ao contrário, em um processo nuclear, como a explosão de uma bomba atômica, pode ser demonstrado que a matéria realmente desaparece, reaparecendo como o equivalente ($E = mc^2$) em energia. Nas reações de modo geral, observa-se que as variações de energia são muito pequenas para serem detectadas como variações de massa.

A chave para a estequiometria é a verificação de que uma rea-

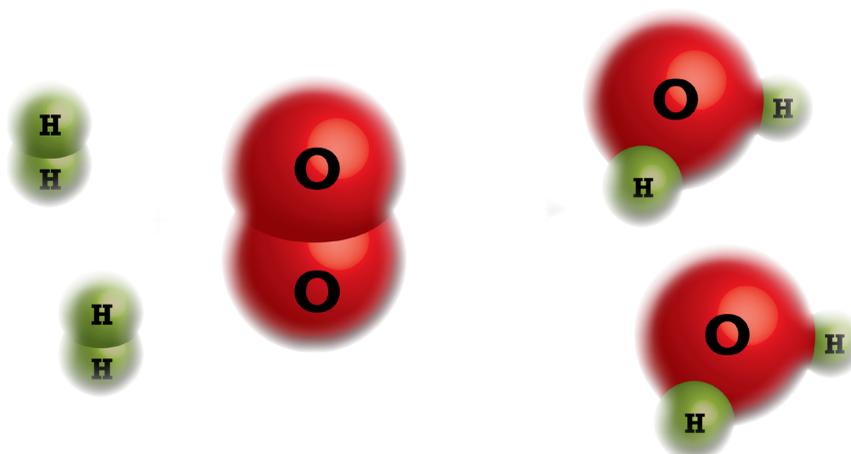


ção esteja balanceada. Sendo assim, o conceito de mol é extraordinariamente útil numa variedade de cálculos químicos. As relações quantitativas envolvendo números de espécies reagentes e produtos permitem a aplicação da unidade molar a uma variedade de situações diferentes.

Os cálculos estequiométricos começam com a determinação das massas atômicas das substâncias, cuja unidade é em grama por mol (g mol^{-1}). O sucesso para determinar a massa atômica de um elemento ou substância química passa necessariamente por uma consulta à Tabela Periódica. Nela, encontram-se as massas atômicas de todos os elementos químicos reconhecidos pela União Internacional da Química Pura e Aplicada (IUPAC).

Outra questão a ser tratada é a teoria atômica que é fundamental para explicar as reações químicas. Essa teoria, além de explicar a existência de elétrons, prótons e nêutrons, mostra a capacidade que os elementos químicos têm de combinar entre si para formarem um número exagerado de substâncias químicas. Praticamente, o mundo como nós o conhecemos é formado por elementos químicos combinando entre si e com os outros elementos.

O interessante é que as combinações de átomos ocorrem de



forma que as massas moleculares guardam a mesma proporção das substâncias reagentes e produtos formados nas reações químicas. Em termos de teoria atômica, as reações químicas ocorrem devido a rearranjos espacial dos elementos das substâncias reagentes para formar novas substâncias. Por exemplo, vejamos as moléculas de O_2 e H_2 , duas moléculas simples que podem reagir para formar água.



A proporção entre hidrogênio e oxigênio para formar água não pode ser da forma representada acima, pois dois átomos de oxigênio estão presentes em uma molécula de oxigênio, enquanto que apenas um átomo de oxigênio está presente em uma molécula de água. Existe claramente uma desproporção na soma das massas atômicas dos reagentes e do produto água. Podemos resolver isso da seguinte forma:



Observe que a reação agora está balanceada; ou seja, os elementos hidrogênio e oxigênio se combinam para formar com a



mesma proporção de massa molecular a água. Nesse ponto, podemos efetuar os cálculos estequiométricos para prever a quantidade de água formada a partir de qualquer massa de hidrogênio ou oxigênio a serem combinadas.

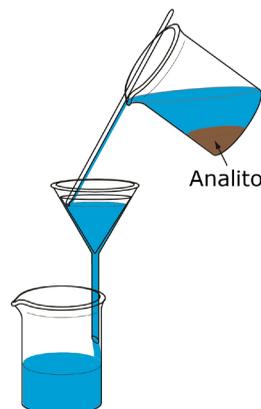
Deve ficar claro aqui que o ponto de partida da Química Analítica clássica é o balanceamento das reações químicas. Somente a partir daí poderemos ter garantias da quantidade de reagentes que será usada para determinar a composição química de um componente (analito) de uma amostra.

Aqui devemos ter em mente que boa parte das reações envolvendo o analito obedecem a proporção 1:1. É evidente que existam outras proporções usadas nos métodos analíticos, porém, a vantagem da proporção 1:1 é o baixo custo econômico das análises químicas. Mudanças nessa proporção implica no aumento do custo de análise química.

Gravimetria

É interessante começar esse capítulo afirmando que a estratégia da análise gravimétrica por precipitação é executar uma série de reações baseada no uso de reagente limitante para que no final tenhamos um precipitado com composição química e massa conhecidos. Uma grande parte das determinações gravimétricas refere-se à transformação do analito ou na forma a ser determinada ou em um composto estável puro cuja composição química seja perfeitamente transformada. As etapas abaixo descrevem as operações comuns que ocorrem na gravimetria.

- Pesagem ou medida de volume
- Precipitação
- Digestão
- Filtração
- Lavagem
- Secagem ou calcinação
- Pesagem



Cada etapa deve ser realizada com cuidado pois as perdas que vierem a ocorrer por causa de um erro operacional prejudicam a estequiometria e conseqüentemente o



resultado final da análise gravimétrica. A confiabilidade do resultado de uma análise gravimétrica depende diretamente dos valores de massa medidos; uma vez que, o princípio de Conservação de Massas na gravimetria está no estabelecimento da quantidade de massa inicial e final. Em praticamente todas as análises gravimétricas, tem-se marcha analítica como segue:

Pesa-se exatamente 0,3 a 0,4 g de sulfato de amônio e níquel para dentro de um copo de 400 ml provido de um vidro relógio e bastão de vidro. Dissolve-se em água, adicionam-se 5 ml de ácido clorídrico diluído (1:1) e dilui-se a cerca de 200 ml. Aquece-se a 70-80 °C e adiciona-se solução de dimetilglioxima em etanol a 1% em leve excesso (30 a 35 ml). (Ohlweiler, 1981)

Nota-se que a garantia da análise do níquel depende do excesso de dimetilglioxima, somente dessa forma é que poderemos ter a estequiometria sendo obedecida. É evidente que o crescimento dos cristais do precipitado deve ser promovido pela digestão da amostra e seguida da filtração. Essas duas etapas buscam separar fisicamente o precipitado obtido por filtração convencional usando papel de filtro e/ou funil de Buchner. Na prática a este-



quiometria na análise gravimétrica é garantida com a obtenção de precipitados tendo baixa solubilidade, filtrabilidade, sendo inerte e ter em sua composição química o analito. Somente assim, teremos o resultado da análise gravimétrica por precipitação.

A estequiometria está presente também na análise gravimétrica por volatilização. A gravimetria de volatilização é relativamente mais simples que a gravimetria por precipitação. Basicamente, a gravimetria de volatilização utiliza a temperatura para eliminar ou decompor compostos voláteis de uma amostra. Note que mais uma vez a estequiometria do processo de volatilização depende de uma balança analítica. Uma das formas mais simples do uso da gravimetria de volatilização é a eliminação da água de hidratação de compostos químicos. Por exemplo, como saber qual a quantidade de água de hidratação presente no $\text{BaCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$?

Primeiramente, será necessário pesar o sal de $\text{BaCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ para termos a massa da amostra. A partir daí começamos a aquecer a amostra até que toda a água seja eliminada conforme





Ao garantir que toda as moléculas que hidratam o sal está na eficiência do aquecimento, somente assim, poderemos garantir a estequiometria. Nesse caso, a massa final do sólido BaCl_2 sendo subtraída da massa da amostra é atribuída à quantidade de água de hidratação que foi eliminada durante o aquecimento. Evidentemente, temos que garantir que a reação química esteja balanceada como garantia da Lei da Conservação das Massas. É sempre bom lembrar que a remoção dos compostos voláteis de uma amostra exige como etapa principal a escolha de uma temperatura que não decomponha a amostra. Finalmente, que o aquecimento é realizado até a obtenção de uma massa constante do sal.

Estequiometria na Volumetria

A base estequiométrica na volumetria está baseada no fato de que o número de mols de um reagente seja igual ao número de mols de outro reagente. Vamos supor uma volumetria de neutralização em que o ácido clorídrico é usado para determinar o hidróxido de sódio:



Volumetria de neutralização

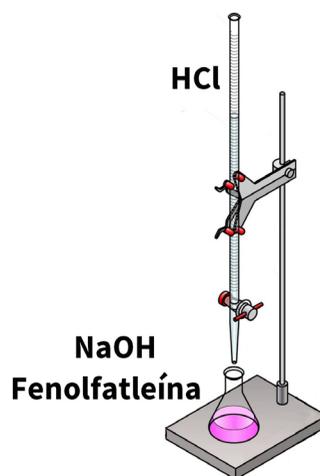
HCl = solução padrão

NaOH = amostra (alíquota)

Fenolfataleína = indicador

Observe que a reação já se encontra balanceada e, portanto, o princípio de Conservação das Massas é obedecido.

Somente o balanceamento de uma reação na volumetria não garante a estequiometria. Então, o que garante a estequiometria nessa reação? Primeiramente, deve existir uma garantia de que a reação usada para uma determinação volumétrica seja bem definida, rápida e razoavelmente completa. Além disso, temos que





conhecer quem está determinando quem. Na verdade é que se conhecemos o número de mols de um dos reagentes nós teremos condições de determinar a concentração do outro (amostra). Para isso, vamos considerar no nosso exemplo que a amostra seja o hidróxido de sódio, então, o ácido clorídrico é o que? Essa questão é resolvida a partir do momento em que estabelecemos a concentração do ácido clorídrico para, então, determinamos a concentração da amostra hidróxido de sódio. Observe que:

$$\text{Número de mol do HCl} = \text{Número de mol do NaOH}$$

A questão do número de mols do ácido clorídrico pode ser estabelecida pela definição da concentração em mol L⁻¹:

$$\text{Conc. em mol L}^{-1} = \text{Número de mol/V (L)}$$

Nesse ponto, devemos entender a necessidade de criar o termo solução padrão, sem o qual não teremos condições de determinar a concentração de uma amostra. Uma solução padrão é a uma das peças chave que garante a estequiometria de uma determinação volumétrica. Isso porque antes de iniciar uma titulação



já teremos o valor da concentração da solução padrão, bem como volume da amostra (alíquota). Ao realizar uma titulação teremos condições de encontrar a concentração da amostra:

$$\text{Conc. padrão} \cdot V_{\text{bureta}} = \text{Conc. amostra(?)}. V_{\text{aliquota}}$$

$$\text{Conc. amostra(?)} = \text{Conc. padrão} \cdot V_{\text{bureta}} / V_{\text{aliquota}}$$

Observe que o volume da bureta na titulação e o volume da alíquota são facilmente obtidos por medidas na bureta e pipeta volumétrica respectivamente. Por outro lado, a concentração da solução padrão é um pouco mais complicada. Devemos entender que uma solução padrão é um resultado de entendimentos científicos como Sistema Internacional. Observe que nesse ponto, houve a necessidade de estabelecer o que seja uma solução padrão.

Na Química Analítica Clássica existem dois tipos de soluções padrão: Padrão primário e secundário. O padrão secundário tem sua concentração determinada a partir de uma solução primário. Essas soluções devem obedecer as seguintes exigências:



- O reagente deve ser obtido, purificado, dessecado e conservado facilmente
- As impurezas do reagente devem ser facilmente identificadas
- O reagente não deve ser higroscópico
- Deve ter boa solubilidade
- Deve ter peso equivalente relativamente elevado
- Os elementos químicos que compõem os reagentes deve ter isotopos naturais abundantes

Note que uma vez que critérios foram estabelecido para uma solução padrão, passamos a ter uma estequiometria não mais estritamente química mas *operacional*. Devemos acreditar que ao preparar uma solução padrão ela tenha um valor de concentração creditável; ou melhor convencionado como exato.

A importância da solução padrão fizeram com que fossem criados institutos de metrologia, padrões como o mais conhecido NIST (*National Institute of Standards and Tecnology* - Instituto Nacional de Padrões e Tecnologia) para regular os padrões, como as soluções padrões. Neste ponto, a estequiometria é creditada para ter uma rigidez e controle de órgão de controle de nível in-



ternacional.

Tudo isso, para que ao preparar uma solução padrão possamos calcular sua concentração da seguinte forma:

$$\text{Conc. Padrão} = \frac{\text{massa padrão (g)}}{\text{massa molecular (g mol}^{-1})V \text{ (L)}}$$

Outra questão que devemos resolver para garantir a estequiometria na volumetria é saber quando fechar a bureta durante uma titulação. Aqui devo levar nossa discussão para o uso de indicadores e como os métodos instrumentais determinam a con-

$$\text{Erro de titulação} = \frac{V_{\text{final}} - V_{\text{eq}}}{V_{\text{eq}}}$$

centração numa análise volumétrica.

Antes de entrar nessa discussão devemos entender dois conceitos muito usados na volumetria. O primeiro é conhecido como ponto de equivalência (ou ponto estequiométrico), que é aquele onde o número de mols de reagente e amostra são iguais. O outro é ponto final, que é o ponto em que uma titulação será encerrada.

O ponto final não necessariamente é o mesmo que o ponto de



equivalência. Um analísta pode parar próximo ou mais distante do ponto de equivalência dependendo de uma série de fatores. Por exemplo, por erro instrumentais (bureta e pipetas descalibrados) e/ou operacionais (ter problemas visuais), entre outros.

Metodologicamente, na volumetria clássica, a titulação depende diretamente de indicadores para ser finalizada. Os indicadores tem a propriedade de mudar de cor à medida que ocorre um titulação. Dentre as quatro tipos de volumetria dos métodos clássicos existe particularidades que causam erros na determinação analítica.

A peculiaridade de cada volumetria conduz um tipo de erro no uso de indicadores. Na volumetria de neutralização, por exemplo, o erro está condicionado à escolha do indicador ácido-base. Voltando a titulação entre o ácido clorídrico e o hidróxido de sódio, temos o uso clássico da fenolftaleína como indicador. Acontece que o ponto de equivalência dessa titulação ocorre no pH 7,0, todavia o intervalo de transição da fenolftaleína (mudança de cor do indicador) ocorre no intervalo de 8,2-10,0. Em princípio o uso da fenolftaleína conduz o analísta a um erro relativamente grande. No entanto, temos que lembrar que se trata da reação envolvendo duas substâncias fortes. Isso significa que cada gota



de uma das substância muda o valor de pH bruscamente.

Outro aspecto que deve ser avaliado é que um erro de uma titulação está diretamente relacionado ao volume e não ao valor de pH. Realmente, quando nós verificamos a equação da volumetria vemos que a estequiometria da reação depende diretamente do volume de solução padrão adicionado. A cada gota de solução padrão (ácido clorídrico) que é adicionada temos na realidade a adição de alguns mols dessa substância reagindo com a amostra (hidróxido de sódio).

Fica evidente que ao encerrar uma titulação nós paramos de adicionar mols de solução padrão. Sob esse ponto de vista, entendemos a equação de erro abaixo. Observa-se que o volume registrado na bureta determina o quanto uma análise química volumétrica é estequiométrica.

Então, toda determinação volumétrica é marcada por ter um erro? Sim, um erro que afeta diretamente a estequiometria da reação envolvida na determinação volumétrica. Razão pela qual um erro de 5% é admitido nas determinações analíticas.

Ao contrário dos métodos volumétricos clássicos, os métodos instrumentais determinam o ponto de equivalên-



cia. Nesses métodos o ponto de equivalência é determinado com ajustes lineares e derivadas de primeira e segunda ordem.

Por exemplo, na titulação potenciométrica de neutralização entre o ácido clorídrico e hidróxido de sódio é observada a formação de uma curva sigmoideal. Uma característica importante nessa curva é que o ponto de estequiométrico ocorre no ponto de inflexão. Matematicamente, o ponto de estequiométrico é determinado usando a derivada primeira e derivada segunda.

Uma vez obtida a curva de titulação é feita duas derivações para obter o ponto de estequiométrico. O ponto de estequiométrico pode ser encontrado no ponto máximo da curva obtida por $\Delta\text{pH}/\Delta v$ ou pela $\Delta(\Delta\text{pH}/\Delta v)$ conforme mostrado na Figura 1.

O ponto de estequiométrico será revelado por uma súbita mudança de potencial no gráfico construído pela variação de pH versus o volume adicionado de solução padrão.

Além desse método existe a titulação condutométrica, dessa vez utiliza-se a condutância majoritária dos íons H^+ e OH^- . Em seguida são realizadas duas regressões lineares para encontrar retas cuja ponto de intersecção é o ponto de estequiométrico

Um aspecto interessante é que na medida que uma reação não

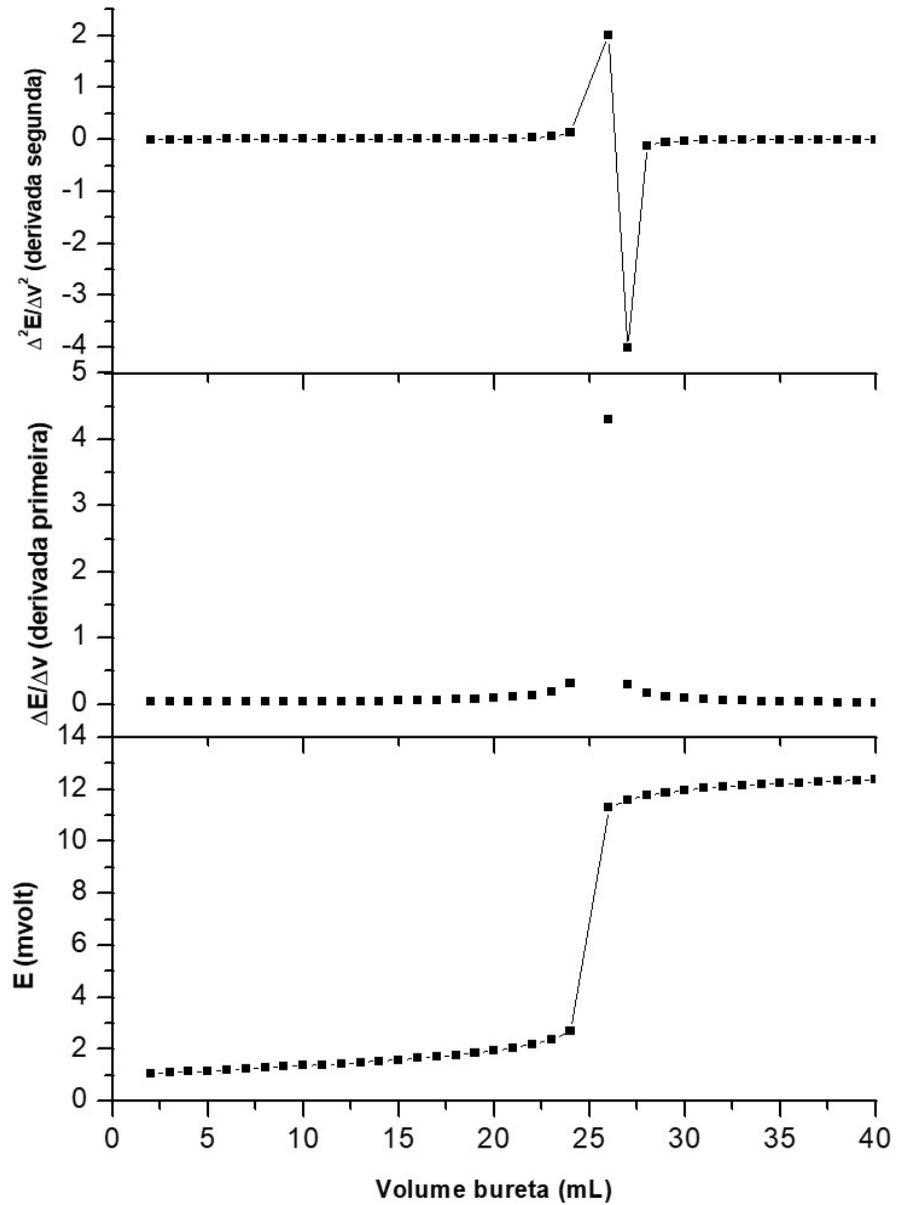


Figura 1 - Curva de titulação, derivada primeira e segunda em volumetria de titulação.



se completa no ponto de estequiométrico, a curva de condutância-volume se afasta da linearidade nas suas imediações. O afastamento será tanto maior quanto mais incompleta for a reação no ponto de estequiométrico. Para maior exatidão na localização do ponto de estequiométrico é desejável que os dois ramos da curva de condutância-volume formem um ângulo. Para um ângulo muito obtuso, uma pequena diferença na medida da condutância acarreta um erro na localização do ponto de estequiométrico.

Gravimetria versus Volumetria

Ao comparar a gravimetria com a volumetria observamos que as duas metodologias tem em comum a estequiometria. O fato de gravimetria se basear em uma reação cujo principal produto é a massa torna esta técnica analítica muito mais exata que a volumetria. Muito embora, a gravimetria não só depende dos cuidados da análise, como filtração, secagem e calcinação, mas da calibração da balança analítica.

Por outro lado, a volumetria necessita de ferramentas mais apuradas, tendo a necessidade de serem medidos massa e volume. Especificamente no caso do volume, ele está presente nas medidas da alíquota e bureta. Como a balança analítica, o volume medido nessas duas vidrarias depende assim como a balança de uma calibração. Operacionalmente, a estequiometria na volumetria está atrelada ao encerramento da reação. O uso de indicadores e metodologias matemáticas buscam aproximar o encerramento da reação química analítica ao ponto estequiométrico.

O entendimento dessas características tornam a estequiometria na Química Analítica um conteúdo importante. Todos nós químicos devemos ter em mente o quanto a estequiometria é a peça chave nos métodos clássicos.

Estrategicamente, não pode ser esquecida as determinações diretas e a retrotitulação. A primeira a determinação feita diretamente cuja reação envolve somente o analito. Por uma série de razões, como quantidade e dificuldade de diferenciar uma mudança de cor do indicador, é necessário usar a estequiometria. O



princípio estratégico dessa análise é usar uma substância com número de mols conhecido para reagir com o analito com número de mols desconhecido. É necessário que a substância conhecida realize duas reações, uma com a amostra e a outra com outra substância de número de mols conhecido.

**Número de mols conhecido A= Número de mols
B conhecido + número de mols da amostra**

Observe que sem a observância da estequiometria não seria possível fazer essa análise química. Espero que este e-book tenha mostrado o quanto a estequiometria está presente nas determinações analíticas clássicas. A estequiometria também está presente no preparo de amostras durante uma análise química clássica e instrumental. Bom esse é um assunto que poderemos tratar em outra oportunidade.

Felicidades a todos



Sobre o autor

Professor Titular da Universidade Federal do Amazonas (UFAM) tem Bacharelado em Química pela Universidade Federal de Viçosa, mestre em Química Analítica e doutor em Físico-Química pela Universidade Federal de Minas Gerais. Atualmente sou Diretor Departamento de Inovação Tecnológica/UFAM Criador e Editor Chefe - Scientia Amazonia, Criador da Revista e editor Chefe - Divirta-se com o Clube da Química, mantém o site clubedaquimica.com, Blog do Clube da Química e Escola de Química. Em termos de pesquisa coordena do Grupo de Pesquisa - GQA.