

CÁLCULO DE COEFICIENTES DAS REAÇÕES QUÍMICAS PELAS VA- LÊNCIAS OXIDADAS E REDUZIDAS

Cyro Marcondes Cesar

Livre Docente da 13.ª Cadeira da
Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz",
da Universidade de São Paulo

INDICE

Explicação e exemplo ..	194	1.º caso e sua variação ..	198
Cálculo pelo 1.º membro da		2.º caso	199
reação	195	3.º caso	199
1.º caso	195	4.º caso	199
Variações do 1.º caso	197	Variação do 4.º caso	200
2.º caso	198	5.º caso	200
Cálculo pelo 2.º membro da		Modalidades do 5.º caso ..	201
reação	198		

O cálculo de coeficientes das reações químicas pelas valências oxidadas e reduzidas pode ser feito pelo 1.º ou pelo 2.º membro de uma reação de oxidação ou redução.

Pelo presente trabalho apresentamos dois casos de cálculo pelo primeiro membro e cinco pelo segundo, com as modalidades que ambos podem ainda apresentar e que, a nosso ver, reúnem todos os casos possíveis de cálculo de coeficientes pelas variações de valências.

Este cálculo só é possível nas reações onde os elementos apresentarem variações de valências, ao passarem dos reagentes no 1.º membro, aos resultantes no 2.º membro da reação. Para que isto seja possível é necessário que um elemento se reduza para que outro, conseqüentemente se oxide.

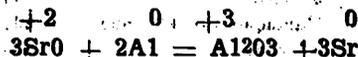
Exemplifiquemos :

Verificando-se uma reação qualquer onde houve oxidação e redução e com os coeficientes já calculados, notaremos que o número de valências reduzidas é sempre igual ao das valências oxidadas; daí a possibilidade do cálculo, valendo-nos das variações observadas, como esta :

$3P + 5HN03 + 2H20 = 3H3P04 + 5N0$ — oxidou-se o P, reduzindo-se o N. Cada átomo de P oxidou-se de 5 valências e como são 3 os átomos haverá um total de 15 valências oxidadas; contrariamente, reduziu-se o N de 3 valências para cada átomo e como são 5, resulta um total de 15 valências reduzidas também.

Para este cálculo deve ser lembrada a seguinte regra : — Número de valências oxidadas será o coeficiente do composto que contiver o elemento redutor e, inversamente, número de valências reduzidas será o coeficiente do composto que encerrar o elemento oxidante.

Primeiramente procura-se verificar se a reação é ou não de variação de valências; para isto, observaremos os elementos mais susceptíveis de tal, como o Cl, Br, I, S, N, As, Sb, P, Fe, Mn, Cr, etc. Os elementos que funcionam apenas com uma determinada valência como Na, K, Ca, Sr, Al, etc., só poderão apresentar esse fenômeno quando passam do estado elementar ao de combinação ou vice-versa, quando são postos em liberdade numa reação qualquer. Exemplo :



O Sr reduziu-se porque ao ser posto em liberdade passou de valência +2 a 0, e o Al oxidou-se porque a sua valência variou de 0 a +3.

Considerando-se a regra estabelecida atrás para o cálculo dos coeficientes, observemos o seguinte exemplo :

$$\overset{-2}{\text{H}_2\text{S}} + \overset{+5}{\text{HN}_3} = \overset{+6}{\text{H}_2\text{SO}_4} + \overset{+2}{\text{NO}} + \text{H}_2\text{O}$$

as variações de valências foram as seguintes : oxidou-se o S de 2 valências porque passou de -2 no primeiro membro, para $+6$ no segundo e, reduziu-se o N de 3 valências porque variou de $+5$ no primeiro, para $+2$ no segundo. Lembrando-se então da regra citada, 8 será o coeficiente do composto que contém o oxidante (HN_3) e 3 será o do que encerra o redutor (H_2S). Com o auxílio destes dois coeficientes chaves, os demais serão calculados por tentativa.

Então teremos :

$$3\text{H}_2\text{S} + 8\text{HNO}_3 = 3\text{H}_2\text{SO}_4 + 8\text{NO} + 4\text{H}_2\text{O}$$

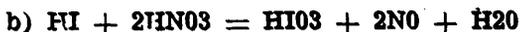
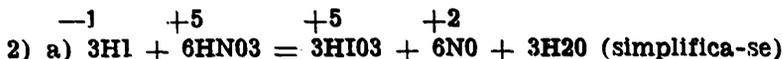
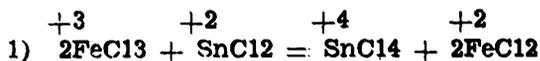
— pelos 3 átomos de S do primeiro membro já de coeficientes completos, calculamos os $3\text{H}_2\text{SO}_4$ do segundo membro e de idêntica maneira, com os 8 átomos de N do primeiro, calculamos os 8NO do segundo. A água será avaliada pelo total de H do primeiro membro — 14, porém, 6 átomos se integram nos $3\text{H}_2\text{SO}_4$ formados e os 8 restantes vão constituir 4 moléculas de água.

Este cálculo, como já dissemos, pode ser feito ora pelo primeiro membro, da reação, ora pelo segundo. Passemos então ao estudo dos casos possíveis que reunimos em grupos com os quais pretendemos abranger todos os tipos de reações químicas de oxidação e redução, valendo-nos dos dois membros e das modalidades que podem ainda ambos apresentar.

Levando-se em consideração o primeiro membro, são possíveis dois casos :

PRIMEIRO . — O elemento oxidado e o reduzido são átomos diferentes, estão livres ou contidos em moléculas não da mesma natureza e não aparecem em número maior que um no segundo membro da reação.

Exemplos :



- 3) $3\text{I} + 5\text{HNO}_3 = 3\text{HI}_3 + 5\text{NO} + \text{H}_2\text{O}$ (multiplicam-se os coeficientes por 2)
- 4) $3\text{H}_2\text{S} + 8\text{HNO}_3 = 3\text{H}_2\text{SO}_4 + 8\text{NO} + 4\text{H}_2\text{O}$
- 5) $\text{As} + 5\text{HNO}_3 = \text{H}_3\text{AsO}_4 + 5\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- 6) $3\text{As} + 5\text{HNO}_3 + 2\text{H}_2\text{O} = 3\text{H}_3\text{AsO}_4 + 5\text{NO}$
- 7) a) $3\text{S} + 6\text{HNO}_3 = 3\text{H}_2\text{SO}_4 + 6\text{NO}$ (simplifica-se)
b) $\text{S} + 2\text{HNO}_3 = \text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{NO}$
- 8) $\text{H}_2\text{S} + 8\text{Br} + 4\text{H}_2\text{O} = 8\text{HBr} + \text{H}_2\text{SO}_4$
- 9) $\text{MnO}_2 + 2\text{KI} + 2\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{MnSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{I}_2$
- 10) $2\text{K}_3\text{CrO}_3 + 3\text{PbO}_2 + 4\text{KOH} = 2\text{K}_2\text{CrO}_4 + 3\text{K}_2\text{PbO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
- 11) $2\text{NH}_3 + 3\text{NaBrO} = 3\text{H}_2\text{O} + 3\text{NaBr} + \text{N}_2$
- 12) a) $6\text{MnO}_2 + 2\text{KClO}_3 + 12\text{KOH} =$
 $2\text{KCl} + 6\text{H}_2\text{O} + 6\text{K}_2\text{MnO}_4$ (simplifica-se)
b) $3\text{MnO}_2 + \text{KClO}_3 + 6\text{KOH} = \text{KCl} + 3\text{H}_2\text{O} + 3\text{K}_2\text{MnO}_4$
- 13) $2\text{MnSO}_4 + 5\text{PbO}_2 + 6\text{HNO}_3 =$
 $2\text{PbSO}_4 + 3\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{HMnO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$
- 14) $\text{Cr}(\text{OH})_3 + 5\text{NaOH} + 3\text{Cl} =$
 $3\text{NaCl} + 4\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{CrO}_4$ (multiplicam-se os coeficientes por 2)

Até aqui notamos que o elemento oxidado e o reduzido aparecem apenas em número de um; pode, porém, dar-se o caso

de virem afetados de um expoente; se isto se der, deve ser observada a seguinte regra :

Se o que vai se oxidar apresentar algum expoente, 2, 3 ou 4, etc., o número de valências oxidadas que constitui o coeficiente do redutor será multiplicado por esse expoente e, vice-versa.

Exemplo :

$$0 \quad +5 \quad +5 \quad +2$$

$$3P_4 + 20HN_3 + 8H_2O = 12H_3PO_4 + 20N_2$$
 — aqui, cada átomo P oxidou-se de 5 valências, porém, como eram quatro átomos, multiplicando-se, teremos 20, que será o coeficiente do composto HN₃, onde se encontra o oxidante.

Outros exemplos :

$$1) \quad \begin{matrix} -2 & +5 & & +6 & & +2 \\ 3As_2S_5 + 40HN_3 + 4H_2O = 15H_2SO_4 + 6H_3AsO_4 + 40N_2 \end{matrix}$$

$$2) \quad \begin{matrix} =6 & & -2 \\ 2K_2Cr_2O_7 + 10H_2SO_4 + 6H_2S = \end{matrix}$$

$$2Cr_2(SO_4)_3 + 5KH_2O_4 + 6S + 14H_2O$$
 (simplifica-se dividindo os coeficientes por 2)

$$3) \quad \begin{matrix} +3 & +5 & & -1 & +5 \\ 6Sb_2O_3 + 4KBrO_3 + 4HCl = 4KCl + 4HBr + 6Sb_2O_5 \end{matrix}$$
 idem

$$4) \quad \begin{matrix} +5 & & 0 & +2 & 0 \\ 2Ca_3(PO_4)_2 + 6SiO_2 + 10C + 6CaSiO_3 + 10CO + 4P \end{matrix}$$
 (idem)

Ainda neste caso pode acontecer que a oxidação ou redução se processem em mais de um átomo de espécies diferentes; nesse caso, deve levar-se em conta que o coeficiente calculado em função desses átomos será igual a soma das variações de valências que ambos apresentarem, multiplicadas por expoente se houver.

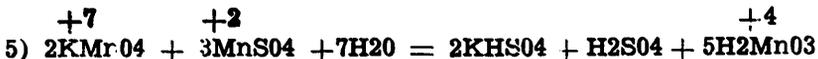
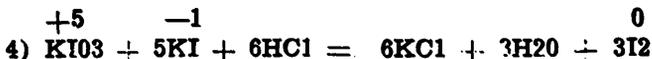
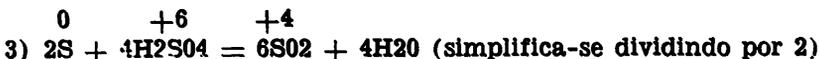
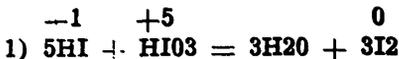
Exemplo :

$$\begin{matrix} +3 & -2 & +5 & +6 & +5 & +2 \\ 3As_2S_3 + 28HN_3 + 4H_2O = 9H_2SO_4 + 6H_3AsO_4 + 28N_2 \end{matrix}$$
 : —

o coeficiente do composto que encerra o oxidante (HN₃) é 28 porque, os dois átomos de As se oxidaram de : $2 \times 2 = 4$ valências e, os três S de : $3 \times 8 = 24$, portanto, houve um total de 28 valências oxidadas.

SEGUNDO CASO DO PRIMEIRO MEMBRO : — O elemento oxidado e o reduzido são átomos iguais e estão contidos em moléculas diferentes :

Exemplos :



São estes os casos que mais comumente ocorrem de cálculo pelo primeiro membro.

SEGUNDO MEMBRO

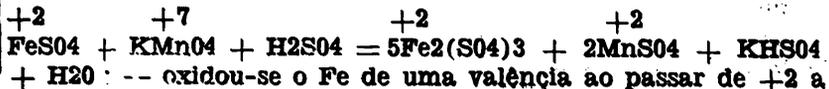
O cálculo de coeficiente será feito pelo 2.^o membro da reação quando :

PRIMEIRO : — O elemento oxidado e o reduzido estão em moléculas diferentes, porém, aparecem, (um ou outro), em número maior que um no segundo membro da reação :

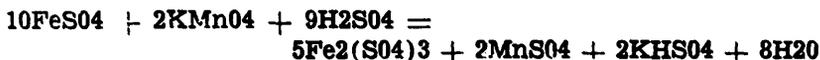
Neste caso deve ser considerado ainda o seguinte : se for o oxidado que apresente expoente, o coeficiente do reduzido será por êle multiplicado e, vice-versa.

O cálculo será em tudo semelhante ao que já vimos atrás, com a diferença de que agora, o número de valências oxidadas será o coeficiente do composto que contiver o reduzido, porém, no segundo membro e o número de valências reduzidas será o do que encerra o oxidado, no mesmo membro da reação.

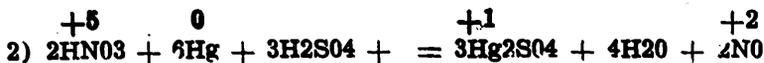
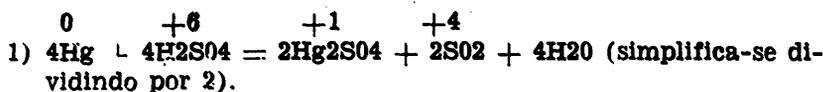
Exemplo :



+3, porém o coeficiente do composto que contém o reduzido ($MnSO_4$), será dois porque no segundo membro o Fe está afetado do expoente 2. O Mn reduziu-se de 5 valências e como trata-se apenas de um átomo, será 5 o coeficiente do oxidado. Completando-se o cálculo, teremos :

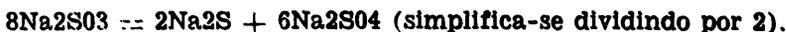
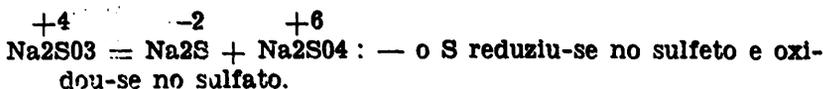


Outros exemplos :



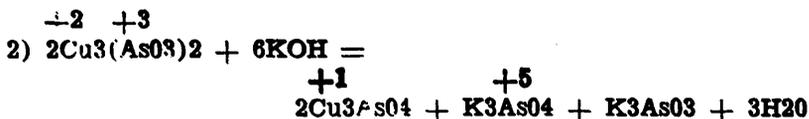
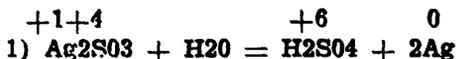
SEGUNDO : — Quando átomos da mesma espécie e contidos numa só molécula, sofrem, ao mesmo tempo oxidação e redução :

Exemplo :



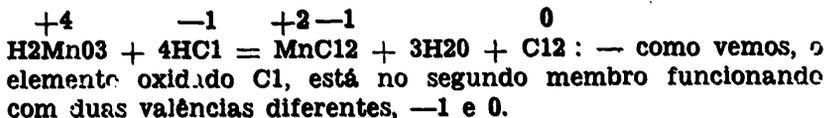
TERCEIRO : — Os átomos oxidados e reduzidos são de espécies diferentes, porém, estão contidos em uma só molécula :

Exemplos :



QUARTO : — O elemento oxidado ou reduzido aparece em mais de um composto do segundo membro e funcionando com valências diferentes :

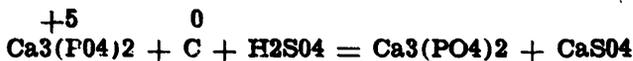
Exemplo :



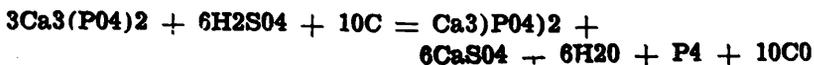
Outro exemplo :



Ainda neste caso pode acontecer de estar o oxidante ou o redutor afetado, no 1.º membro, de um expoente; nesse caso, tanto o coeficiente do reduzido como o do oxidado deverão ser multiplicados por êsse expoente, conforme esclarecem os exemplos abaixo :



$+ \overset{0}{\text{H2O}} + \overset{+2}{4\text{P}} + \overset{+2}{10\text{C0}} : -$ o P reduziu-se de 5 valências, porem, como são dois átomos no 1.º membro, o coeficiente do oxidado será de 10 e o do P será 4, porque o C, por sua vez, oxidou-se de 2 valências, então teremos :



Outro exemplo :



QUINTO : Quando os ácidos oxidantes reagem com os aniões e catiões, como oxidantes e dissolventes ao mesmo tempo, o cálculo pode ser feito por várias maneiras e, principalmente pelas seguintes :

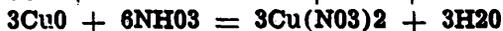
- a) desenvolvendo em fases a reação.
- b) Calculando pelas valências oxidadas e reduzidas os ácidos oxidantes e pelos equivalentes dos óxidos formados, os ácidos dissolvidos.

- c) valendo-se da variação de valências observada, pelo segundo membro, de maneira idêntica e pelos mesmos motivos do quarto caso, estudado atrás.

Observamos a seguinte reação na qual calcularemos os coeficientes pelos três métodos citados acima :



- a) desenvolvendo em fases a reação :

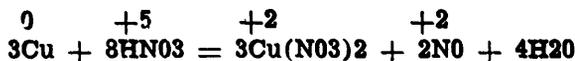


- b) Primeiro os ácidos que oxidam observando a variação de valências e pelo primeiro membro :

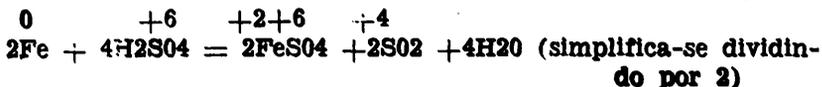
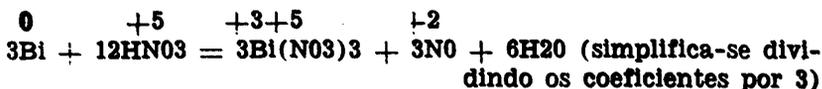
$$0 \quad +5 \quad +2$$

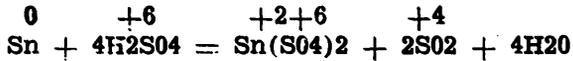
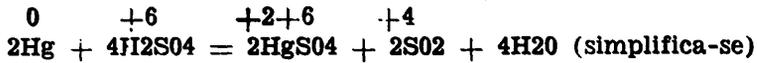
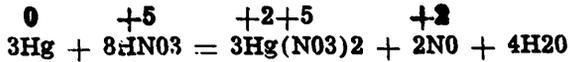
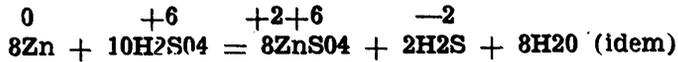
$$3\text{Cu} + 2\text{HN03} = 3\text{Cu0} + 2\text{N0} + \text{H20} : - \text{formam-se 3 moléculas de óxido cúprico, portanto, correspondentes a seis equivalentes que serão dissolvidas por mais seis moléculas de HN03 monoequivalente; somando-se então ás duas já encontradas, teremos um total de oito moléculas que, como vimos, são necessárias tanto à oxidação como à dissolução.}$$

- c) muito mais simplesmente, calculando-se pela variação de valências e pelo segundo membro (4.º caso), porque o produto de redução (NO) dará os ácidos necessários à oxidação, enquanto que os equivalentes do sal formado, darão os ácidos suficientes à dissolução :



Outros exemplos :





BIBLIOGRAFIA CONSULTADA

SAZ, FUGENIO, Pe. S. J. — Análisis Químico Mineral.

TREADWEL F. P. — Tratado de Química Analítica. Analisis Quantitativa.

CALVET, E. Dr. — Química General.

PEDREIRA, LUIZ SILVEIRA — Análise Química Qualitativa.

WILLARD H. y FURMAN N. H. — Analisis Químico Quantitativo.