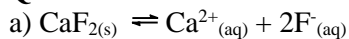




QUÍMICA ANALÍTICA (QA)

Estratégias de resoluções diferentes das apresentadas neste gabarito podem ser consideradas durante a correção, desde que, não apresentem erro conceitual.

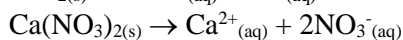
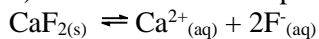
QA 01.



$$K_{ps} = [\text{Ca}^{2+}][\text{F}^{-}]^2 = (x)(2x)^2$$

$$x = 2,1 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$$

b) Neste caso devido a presença do íon comum, Ca^{2+} , haverá a diminuição da solubilidade do sal.



$$K_{ps} = [\text{Ca}^{2+}][\text{F}^{-}]^2 = (0,01 + x)(2x)^2$$

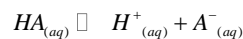
$$0,01 + x \approx 0,01$$

$$x = 3,1 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$$

QA 02.

Primeira região:

Antes da adição do titulante, KOH, ou seja, apenas cálculo de pH de ácido fraco.



$$K_a = 10^{-4,31}$$

$$K_a = \frac{[\text{H}^{+}][\text{A}^{-}]}{[\text{HA}]}$$

$$\text{pH} = 3,15$$

Segunda região:

Antes do ponto de equivalência, existe uma mistura de HA e A^{-} , ou seja, existe a formação de um tampão. Neste caso o pH pode ser calculado com a equação de Henderson-Hasselbalch.

$$n\text{KOH} = n\text{HA}$$

$$\text{V}_{eq} \times 0,1 \text{ mol.L}^{-1} = 50 \text{ mL} \times 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$\text{V}_{eq} = 5 \text{ mL}$$

$$80\% \text{ do } \text{V}_{eq} = 5 \text{ mL} \times 0,8 = 4 \text{ mL}$$

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \left(\frac{[\text{A}^{-}]}{[\text{HA}]} \right) = 4,31 + \log \left(\frac{7,41 \times 10^{-3}}{1,85 \times 10^{-3}} \right)$$

$$\text{pH} = 4,31 + 0,60 = 4,91$$

Terceira região:

Ponto de equivalência, todo ácido (HA) foi convertido na sua base conjugada (A^{-}) e esta base será hidrolisada.



$$\text{V}_{eq} = 5 \text{ mL}$$

$$K_b = \frac{K_w}{K_a} = 2,04 \times 10^{-10}$$

$$[\text{OH}^{-}] = 1,36 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$\text{pOH} = 5,86$$

$$\text{pH} = 8,13$$

Quarta região:

Após o ponto de equivalência, ou seja, excesso de base forte.

$$120\% \text{ V}_{eq} = 1,2 \times 5 \text{ mL} = 6 \text{ mL}$$

$$\text{pOH} = 2,75$$

$$\text{pH} = 11,25$$



QA 03.

a) Inicialmente ocorre a reação entre a base e o ácido mais forte no meio, neste caso, entre KOH ($n_{OH^-} = 3 \times 10^{-4}$ mol) e HCl ($n_{H^+} = 1 \times 10^{-4}$ mol). A partir da quantidade de matéria ($n = C \times V$), tem-se que o sistema possui excesso de KOH igual a 2×10^{-4} mol. O excesso de base forte irá reagir com o ácido mais forte do meio, entre $H_2PO_4^-$ ($n = 2 \times 10^{-4}$ mol) e HPO_4^{2-} ($n = 2 \times 10^{-4}$ mol). Neste caso, ocorre a reação entre os íons OH^- e $H_2PO_4^-$, levando ao consumo total de ambas as espécies e gerando no meio apenas HPO_4^{2-} com $n = 4 \times 10^{-4}$ mol (considerar que já existia esta espécie no meio). Como o volume total do sistema são 100 mL, tem-se que $[HPO_4^{2-}] = 4 \times 10^{-3}$ M. A partir disto, calcula-se o pH do meio considerando que HPO_4^{2-} é uma espécie anfiprótica e levando-se em conta K_{a2} ($6,16 \times 10^{-8}$) e K_{a3} ($5,01 \times 10^{-13}$), a partir:

$$[H^+] = \sqrt{\frac{C_a K_{a2} K_{a3} + K_{a2} K_w}{C_a + K_{a2}}}$$

Após as devidas substituições chega-se a $[H^+] \cong 4,30 \times 10^{-10}$ M, e por consequência $pH \cong 9,37$.

b) A afirmativa é falsa. O correto seria: “*uma espécie anfiprótica atua preferencialmente como base se estiver na presença de um ácido mais forte*”.

QA 04.

a) Pela aplicação direta da equação de Nernst, tem-se:

$$E = E^0 - \frac{0,05916}{n} \cdot \log \frac{1}{[Cu^{2+}]} = E = 0,337 - \frac{0,05916}{2} \cdot \log \frac{1}{(0,01)} \cong + 0,279 \text{ V}$$

b) Calcula-se a concentração de Cu^{2+} pela equação da constante de estabilidade considerando o equilíbrio de complexação envolvido, em seguida, aplica-se a equação de Nernst:

$$\beta_4 = \frac{[Cu(NH_3)_4]}{[Cu^{2+}][NH_3]^4}, \text{ assim } [Cu^{2+}] = \frac{[Cu(NH_3)_4]}{\beta_4 [NH_3]^4} = \frac{0,01}{(1,1 \times 10^{13}) \cdot (0,80)^4} \cong 2,22 \times 10^{-15} \text{ M}$$

$$E = 0,337 - \frac{0,05916}{2} \cdot \log \frac{1}{(2,22 \times 10^{-15})} \cong - 0,096 \text{ V}$$

c) Calcula-se a concentração de Cu^{2+} utilizando o efeito do íon comum envolvido no equilíbrio de solubilidade, em seguida, aplica-se a equação de Nernst:

$$K_{ps} = [Cu^{2+}][CO_3^{2-}], \text{ assim } [Cu^{2+}] = \frac{K_{ps}}{[CO_3^{2-}]_{TOTAL}} = \frac{1,4 \times 10^{-10}}{(\sim 0,25)} = 5,6 \times 10^{-10} \text{ M}$$

$$E = 0,337 - \frac{0,05916}{2} \cdot \log \frac{1}{(5,6 \times 10^{-10})} = + 0,063 \text{ V}$$

QA 05.

Esta questão trata-se de uma titulação de retorno. Assim, inicialmente a quantidade de matéria total de íons bário total no meio é 5×10^{-4} mol (n_T). O precipitação do $BaSO_{4(s)}$, apresenta proporção 1:1, ou seja, cada mol de bário reagente com um mol de sulfato. A quantidade de bário que não reagiu com sulfato, foi determinada a partir da titulação com EDTA, neste caso, o ponto final da titulação estabelece que $n_{Ba^{2+}} = n_{EDTA}$. Sendo que $n_{EDTA} = C_{EDTA} \times V_{EDTA}$, assim, $n_{EDTA} = 1,6 \times 10^{-4}$ mol. Logo, a quantidade de matéria de íons sulfatos presente no meio é $n_{sulfato} = n_T - n_{Ba^{2+}}$. Assim, $n_{sulfato} = 3,4 \times 10^{-4}$ mol. A massa de sulfato foi calculada a partir de $m_{sulfato} = n_{sulfato} \times M_{sulfato}$, sendo igual a 326,4 mg. Pelo volume da amostra de água estuarina (50 mL) a concentração de sulfato (em $mg L^{-1}$) na amostra é $652,8 mg L^{-1}$.