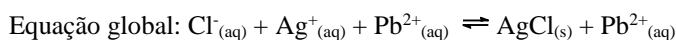




QUÍMICA ANALÍTICA (QA)

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

QA 01.



Para AgCl

$$K_s = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$$

$[\text{Cl}^-]$ para precipitar $\text{AgCl} = 6,0 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$

Para PbCl_2

$$K_s = [\text{Pb}^{2+}][\text{Cl}^-]^2$$

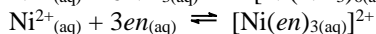
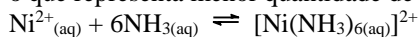
$[\text{Cl}^-]$ para precipitar $\text{PbCl}_2 = 4,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$.

Dessa forma, AgCl precipita primeiro.

A precipitação de PbCl_2 só se inicia quando $[\text{Cl}^-] = 4,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ e nessa concentração, aplicando-se a expressão de K_s para AgCl , verifica-se que a $[\text{Ag}^+]$ passa a ser $4,5 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$.

QA 02.

O efeito quelato corresponde a uma tendência à maior estabilidade de uma espécie complexa associada ao uso de agentes quelantes, ou seja, ligantes que possuem mais de um par de elétrons livres para interagir com o íon central (metálico ou não) através de uma ligação coordenada. Os quelatos se caracterizam por elevados valores de constante de formação quando comparados a uma espécie complexa formada com um ligante monodentado. Considerando a reação do íon Ni^{2+} que pode formar um íon complexo com a amônia (ligante monodentado) e com o etilenodiamino (ligante bidentado, *en*), conforme reações abaixo, verifica-se que há uma necessidade de menor quantidade de ligante polidentado em relação ao ligante monodentado, o que representa menor quantidade de etapas quando se faz uso do quelante.



Atribuindo valores hipotéticos para as constantes de formação dos complexos citados, caso K_f para o complexo com a amônia fosse $3,5 \times 10^5$, certamente o valor de K_f para o complexo com o etilenodiamino seria bastante superior, como exemplo $2,8 \times 10^{12}$. Por fim, do ponto de vista termodinâmico, sabendo-se que $\Delta G = -RT \ln K_f$, quanto maior o valor da constante, maior seria o valor modular de ΔG , ou seja, mais negativo e, portanto, mais espontânea será a reação de formação desse complexo.

QA 03.

a) (valor 0,5) A partir do cálculo da quantidade de matéria ($n = C \times V$) para todas as espécies em solução, tem-se: $n(\text{HPO}_4^{2-}) = 5 \times 10^{-4} \text{ mol}$; $n(\text{H}_2\text{PO}_4^-) = 4 \times 10^{-4} \text{ mol}$; $n(\text{H}^+) = 3 \times 10^{-4} \text{ mol}$ e $n(\text{OH}^-) = 1 \times 10^{-4} \text{ mol}$. A reação inicial será entre o ácido e a base mais forte do meio, logo entre KOH e HCl . Neste sentido, o HCl está em excesso, $n(\text{H}^+) = 2 \times 10^{-4} \text{ mol}$. Assim, o ácido (H^+) em excesso reage com o íon HPO_4^{2-} , pois é uma base mais forte que H_2PO_4^- a partir da reação: $\text{HPO}_4^{2-} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{PO}_4^-$. Após atingir o equilíbrio o sistema irá apresentar $n(\text{HPO}_4^{2-}) = 3 \times 10^{-4} \text{ mol}$ e $n(\text{H}_2\text{PO}_4^-) = 6 \times 10^{-4} \text{ mol}$, o qual será constituído por um ácido fraco e sua base conjugada (solução tampão). Aplicando a equação de Henderson-Hasselbalch ($\text{pH} = \text{pK}_a + \log\left(\frac{[n_{\text{base}}]}{[n_{\text{ácido}}]}\right)$) e utilizando pK_{a2} referente a dissociação do ácido fosfórico, então $\text{pH} = 6,91$.

b) (valor 0,5) O sistema apresenta a reação entre um ácido fraco e uma base forte. O ácido acético (HAc) possui a mesma quantidade de matéria do NaOH ($n_{\text{HAc}} = n_{\text{OH}^-}$). Então pela reação: $\text{HAc} + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Ac}^- + \text{H}_2\text{O}$, todo o ácido foi convertido a respectiva base conjugada fraca ($n_{\text{HAc}} = n_{\text{Ac}^-}$). Como não há mais HAc e NaOH no meio, o pH será definido pela reação de hidrólise do íon acetato (Ac^-) gerado: $\text{Ac}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HAc} + \text{OH}^-$. A concentração molar de acetato é definida como: $C_{\text{Ac}^-} = n_{\text{Ac}^-} / V_{\text{total}}$, sendo $C = 5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. Como trata-se de uma base fraca, calcula-se K_b a partir de pK_a , sendo $K_b = 5,62 \times 10^{-10}$. Aplicando-se a equação quadrática tem-se que $[\text{OH}^-] \cong 1,68 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, e desta forma $\text{pH} = 8,22$.



QA 04.

a) (valor 0,4) Deve-se observar principalmente duas inflexões na curva de titulação do ácido maleico (H_2M) e apenas uma para o ácido fumárico (H_2Fm). Devido a variação de 4,4 unidades referente diferença entre as constantes de acidez do ácido maleico ($\Delta pK_a = pK_{a2} - pK_{a1}$) é possível titular o primeiro e segundo próton de forma independente (H_2M e HM^-), obtendo-se assim, duas inflexões bem definidas na curva de titulação. Contudo, comportamento oposto é observado para o ácido fumárico que possui $\Delta pK_a = 1,5$. Logo, dentro deste intervalo não se consegue diferenciar entre o ácido diprótico e sua base conjugada (H_2Fm e HFm^-), titulando-se ambos simultaneamente, e assim, observando-se apenas uma inflexão na curva de titulação.

b) (valor 0,3) A afirmação é falsa. A pureza do padrão primário deve ser a máxima possível, de preferência acima de 99,5%, além disto, o composto deve ser estável tanto no estado sólido quanto em solução.

c) (valor 0,3) Os principais critérios são:

i) o complexo M-Ind deve ser estável o suficiente para se manter em solução, porém menos estável que o complexo M-EDTA, de modo a que a reação com o titulante venha a ocorrer.

ii) o indicador deve ser muito sensível ao íon metálico para que a mudança de coloração ocorra ao máximo possível próximo ao ponto de equivalência;

iii) A cor do indicador na forma livre (Ind) e na forma complexada (M-Ind) devem ser distintas;

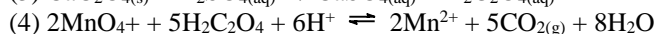
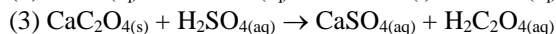
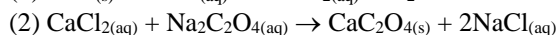
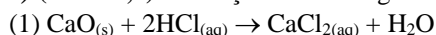
iv) interagir preferencialmente com o íon metálico de interesse, não complexando com possíveis interferentes;

iv) todos os requisitos devem ser preenchidos dentro da faixa de pH em que a titulação é efetuada.

QA 05.

a) (valor 0,2) Igualando-se o número de elétrons de cada sistema, considerando o MnO_4^- como agente oxidante (catodo) e o $H_2C_2O_4$ como agente redutor (anodo e inverte esta meia-reação), se procede com o somatório das semi-reações. Desta forma, o potencial final na condição padrão para a reação global é + 1,94 V. Alternativamente o $E^0_{global} = E^0_{catodo} - E^0_{anodo}$, assim: $E^0_{global} = +1,51 - (-0,43) = +1,94$ V.

b) (valor 0,3) As reações são as seguintes:



c) (valor 0,5) Com base no volume e concentração do $KMnO_4$ utilizado na titulação do ácido oxálico a quantidade de matéria do titulante é $7,78 \times 10^{-4}$ mol. A relação estequiométrica entre MnO_4^- e $H_2C_2O_4$ é 2:5 (reação etapa 4), logo $n(H_2C_2O_4) = 1,94 \times 10^{-3}$ mol. De acordo com as reações descritas de (1) a (4), pode-se inferir que: $n(H_2C_2O_4) = n(CaC_2O_4) = n(CaCl_2) = n(CaO) = n(Ca)$.

Assim, $mCa = n(Ca) \times M = 0,0776$ g (77,6 mg). Por fim, com base na massa da amostra (895 mg), o percentual de cálcio é 8,67% (m/m).