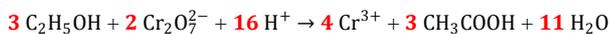




MODELO de RESPOSTAS - QUÍMICA ANALÍTICA

Outras estratégias para resolução das questões podem ser consideradas desde que não apresentem erros conceituais.

QA 01.



Quantidade total de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$:

$$= (50,00 + 7,46) \text{ mL } \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \times 0,02 \frac{\text{mmol } \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}{\text{mL } \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} = 1,1492 \text{ mmol } \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$$

Quantidade de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ consumida pelo Fe^{2+} :

$$= 20,00 \text{ mL } \text{Fe}^{2+} \times 0,1253 \frac{\text{mmol } \text{Fe}^{2+}}{\text{mL } \text{Fe}^{2+}} \times \frac{1 \text{ mmol } \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}{6 \text{ mmol } \text{Fe}^{2+}} = 0,41767 \text{ mmol } \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$$

Quantidade de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ consumida pelo $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$:

$$= (1,1492 - 0,41767) \text{ mmol } \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 = 0,73153 \text{ mmol } \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$$

Massa de $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$:

$$= 0,73153 \text{ mmol } \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \times \frac{3 \text{ mmol } \text{C}_2\text{H}_5\text{O}}{2 \text{ mmol } \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} = 0,04607 \frac{\text{g } \text{C}_2\text{H}_5\text{O}}{\text{mmol } \text{C}_2\text{H}_5\text{O}} = 0,050552 \text{ g } \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$$

Porcentagem de $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$:

$$= \frac{0,050552 \text{ g } \text{C}_2\text{H}_5\text{O}}{5,00 \text{ mL de amostra} \times 25,00 \text{ mL}/1000\text{mL}} \times 100\% = 40,44 \% \text{ C}_2\text{H}_5\text{OH}$$

QA 02.

(I) Item falso.

A equação química balanceada corretamente seria $\text{Ag}_2\text{CrO}_4(\text{s}) \rightleftharpoons 2\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{CrO}_4^{2-}(\text{aq})$, logo a expressão do produto de solubilidade $K_{ps} = [\text{Ag}^+]^2[\text{CrO}_4^{2-}]$.

(II) Item verdadeiro.

Para uma dada concentração íons Cl^- , a concentração de íons Ag^+ deve satisfazer K_{ps} . Sendo $\text{AgCl}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$ e $K_{ps} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$, tem-se:

$[\text{Ag}^+] = K_{ps}/[\text{Cl}^-]$. Segue-se que o cloreto de prata dissolve em uma solução $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ em $\text{NaCl}(\text{aq})$, em que $[\text{Cl}^-] = 1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, até que a concentração de Ag^+ seja com $[\text{Cl}^-] = 1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ e $K_{ps} = 1,6 \times 10^{-10}$, $[\text{Ag}^+] = (1,6 \times 10^{-10})/(1,0 \times 10^{-4}) = 1,6 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$. Portanto, a concentração de íons Ag^+ e, por sua vez, das fórmulas unitárias de AgCl , é $1,6 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ que é menor do que a solubilidade do AgCl em água pura, como esperado.

(III) Item verdadeiro.

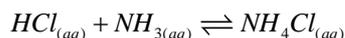
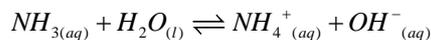
Para decidir se um precipitado tem probabilidade de se formar ou não, a partir dos íons de duas soluções de dois eletrólitos misturados é preciso avaliar o produto iônico, Q_{ps} , e o produto de solubilidade, K_{ps} . Quando as concentrações dos íons são altas, Q_{ps} é maior do que K_{ps} e, portanto, ocorre precipitação.

Logo, a alternativa C é a correta.



QA 03.

$n_{\text{NH}_3} = 0,5 \text{ L} \times 0,5 \text{ mol L}^{-1} = 250 \text{ mmol}$ e $n_{\text{HCl}} = 0,55 \times 0,2 \text{ mol L}^{-1} = 110 \text{ mmol}$
Logo temos NH_3 em excesso. As reações químicas envolvidas são:



O cálculo do pH será em função da dissociação da amônia em excesso.

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]}$$

$$[\text{NH}_3] = \frac{n_{\text{excesso}}}{V_{\text{total}}} = \frac{(250 - 110)\text{mmol}}{(500+550)\text{mL}} = 0,133\text{molL}^{-1}$$

$$[\text{NH}_4^+] = \frac{n_{\text{NH}_3 \text{ que reagiu}}}{V_{\text{total}}} = \frac{110\text{mmol}}{(500+550)\text{mL}} = 0,105 \text{ molL}^{-1}$$

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]}$$

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_b[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]}$$

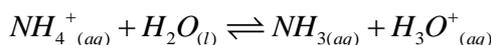
$$[\text{OH}^-] = \frac{10^{-4,74} \cdot 0,133}{0,105}$$

$$[\text{OH}^-] = 2,30 \times 10^{-5} \text{ molL}^{-1}$$

$$\text{pOH} = 4,64$$

$$\text{pH} = 9,36$$

O indicador químico é escolhido em função do pH no ponto de equivalência. Neste momento a solução encontra-se abaixo do ponto de equivalência logo é necessário calcular o pH no ponto estequiométrico. Neste caso ocorre a formação de um tampão, entre a base fraca e seu ácido conjugado.



$$V_{\text{eq}} = (500 \text{ mL} \times 0,5 \text{ mol L}^{-1}) / 0,2 \text{ mol L}^{-1}$$

$$V_{\text{eq}} = 1250 \text{ mL}$$

$$K_a = \frac{[\text{NH}_3][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]}$$

$$[\text{NH}_4^+] = \frac{1250 \text{ mL} \times 0,2 \text{ mol.L}^{-1}}{(1250 + 500) \text{ mL}} = 0,143 \text{ molL}^{-1}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{(5,0 \times 10^{-10}) \times 0,143} = 8,45 \times 10^{-6} \text{ molL}^{-1}$$

$$\text{pH} = 5,07 \quad \text{pH} = \text{pKa} \pm 1$$

O melhor indicador químico para visualizar o pH no ponto de equivalência seria o vermelho de metila.



QA 04.

a) Apenas calcula-se a dissociação do sal através da constante do produto de solubilidade.



$$K_{ps} = [\text{Mg}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] = x^2$$

$$x = 1,87 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$$

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



$$K_{ps} = [\text{Mg}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] = (x + 0,05)(x)$$

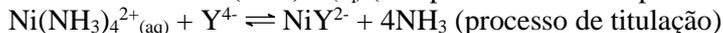
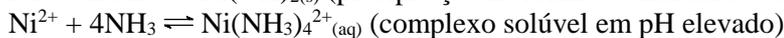
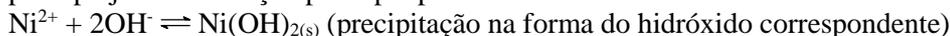
$$0,05 + x \cong 0,05$$

$$3,5 \times 10^{-8} / 0,05 = x$$

$$x = 7,0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$$

QA 05.

a) O complexante auxiliar é um ligante adicionado no meio reacional para tornar o processo de titulação mais fácil de conduzir e evitar erros, devido à redução ou ausência de reação paralelas que envolvam o analito. Por exemplo, a titulação de íons Ni^{2+} com EDTA (Y^{4-}) em pH acima de 8,5 pode levar a precipitação de $\text{Ni}(\text{OH})_{(s)}$. Assim, quando se adiciona amônia (NH_3) ocorre a formação de complexo com os íons metálicos, neste caso, $\text{Ni}(\text{NH}_3)_4^{2+}_{(aq)}$ o qual não precipita e possui constante de formação menor que o complexo entre Ni^{2+} e EDTA. Neste caso, a concentração do agente complexante auxiliar não deve ser muito elevada, pois pode prejudicar a reação principal por efeito de massa.



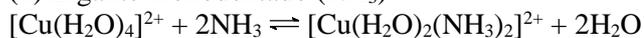
O agente de mascaramento é adicionado para evitar que o titulante (EDTA) reaja com determinada espécie metálica no meio. Neste caso, estão presentes na amostra mais de uma espécie passível de reagir com o titulante. Assim, a constante de formação entre o mascarante e o íons metálico deve ser maior que a constante de formação entre o íon metálico e o EDTA. Como exemplo, tem-se o uso de íons fluoretos (F^{-}) para mascarar a presença de íons férricos, formando FeF_6^{3-} (muito estável) visando a titulação de Ca^{2+} para determinar a dureza da água, sem interferência do Fe^{3+} no meio reacional.



b) Falso. Ligantes derivados de ácidos fracos em meio ácido podem estar preferencialmente associados, não sendo efetivos como agentes complexantes. O aumento do pH ou meio básico, leva a formação de ligantes dissociados, resultando em um processo de complexação mais efetivo.

c) O efeito quelato está diretamente associado a variação de entropia (efeito entrópico) quando se compara um sistema com um ligante monodentado e polidentado. Para os sistemas:

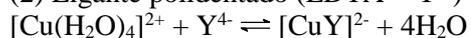
(1) Ligante monodentado (NH_3)



$$\log \beta_2 = 7,7 / \Delta H^{\circ} = -46 \text{ kJ mol}^{-1} / \Delta S^{\circ} = -6,9 \text{ J mol}^{-1}$$



(2) Ligante polidentado (EDTA = Y⁴⁻)



$$\log K_f = 18,8 / \Delta H^\circ = - 52 \text{ kJ mol}^{-1} / \Delta S^\circ = + 45,8 \text{ J mol}^{-1}$$

Percebe-se comparando os sistemas acima que os valores de ΔH° foram próximos, contudo a constante de formação global foi maior para o sistema com ligante polidentado. Este fato se deve ao considerável aumento da entropia. No sistema (1) a variação de entropia é negativa, enquanto para o sistema (2) é positiva. Como o constante de formação apresenta uma relação direta com a energia livre de Gibbs ($\Delta G^\circ = - RT \ln K_f$), considerando que a temperatura é constante para ambos os sistemas e a baixa variação de ΔH° , o valor de ΔG° é definido majoritariamente devido ao aumento da entropia, assim, como o aumento da entropia, ΔG° aumenta e por consequência a K_f (ou β), caracterizando o efeito quelato de ligantes polidentados.