



QUÍMICA ANALÍTICA (QA)

Outras estratégias de resolução além das apresentadas neste gabarito podem ser consideradas durante a correção, desde que, não exista erro conceitual.

QA 01.

a) No ponto final da titulação de uma ácido monoprótico com NaOH, tem-se a seguinte igualdade em relação a quantidade de matéria (n): $n_{\text{ácido láctico}} = n_{\text{NaOH}}$, que também pode ser escrita como: $n_{\text{ácido láctico}} = C_{\text{NaOH}} \times V_{\text{NaOH}}$. Substituindo-se os valores de concentração e volume da base consumidos, tem-se: $n_{\text{ácido láctico}} = 0,0985 \times 0,03328 = 3,278 \times 10^{-3}$ mol. Considerando que $n = m/\text{MM}$, e que $\text{MM} = 90 \text{ g mol}^{-1}$ (ácido láctico), então a massa de ácido láctico em solução é $m = 0,295 \text{ g}$. Assim, a concentração percentual é calculada da seguinte forma $C = (0,295/25) \times 100\%$ (m/v), levando ao seguinte valor, **C = 1,18% (m/v)**.

b) A partir da igualdade em relação a quantidade de matéria (n) já descrita em relação ao ponto final: $n_{\text{ácido láctico}} = n_{\text{NaOH}}$ tem-se que $n_{\text{ácido láctico}} = 0,0985 \times 0,03328 = 3,278 \times 10^{-3}$ mol. O ponto final de uma titulação entre um ácido fraco com uma base forte é definido pela completa neutralização do ácido, o qual é convertido a sua base conjugada correspondente. Assim, o pH nesta condição é determinado pela hidrólise da base fraca formada durante a titulação. Neste caso, sendo $n_{\text{ácido láctico}} = n_{\text{lactato}}$ e, por conseguinte, $C_{\text{lactato}} = (n_{\text{lactato}}/V_{\text{total}})$. Assim, como $V_{\text{total}} = 58,28 \text{ mL}$, então $C_{\text{lactato}} = 5,62 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$. A partir do valor de pK_a do ácido láctico, é possível calcular K_b , uma vez que o lactato de sódio atua como base, sendo $\text{K}_b = 7,24 \times 10^{-11}$. Conhecendo os valores de K_b e C_{lactato} , a partir da resolução da equação quadrática abaixo, calcula-se o valor da $[\text{OH}^-]$:

$$[\text{OH}^-] = \frac{-\text{K}_b + \sqrt{\text{K}_b^2 + 4 \times \text{K}_b \times C_{\text{lactato}}}}{2}$$

Onde $[\text{OH}^-] \approx 2,02 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, levando a $\text{pOH} = 5,69$ e **pH = 8,31**.

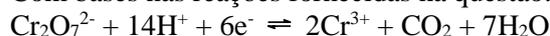
Alternativamente, como $\log(C_{\text{lactato}}/\text{K}_b) > 3$, então pode-se empregar a equação simplificada:

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{\text{K}_b \times C_{\text{lactato}}}$$

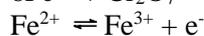
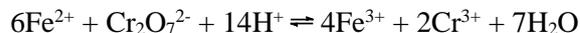
Assim, $[\text{OH}^-] \approx 2,02 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, levando a $\text{pOH} = 5,69$ e **pH = 8,31**.

QA 02.

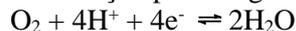
Com bases nas reações fornecidas na questão:



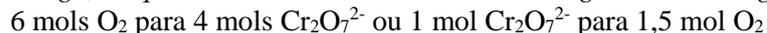
O excesso de dicromato é titulado com sulfato ferroso amoniacal:



A oxidação pelo oxigênio pode ser representada pela seguinte reação:



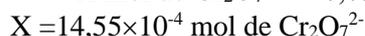
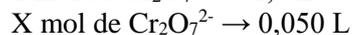
- Logo, a equivalência entre o dicromato e o oxigênio será a seguinte:



Com base nas reações envolvidas, também pode-se chegar às seguintes equivalências:



- Cálculo do número de mol inicial de dicromato de potássio:





- Cálculo do número de mol de Fe^{2+} utilizado na titulação do dicromato que não reagiu:
 $0,0565 \text{ mol de } Fe^{2+} \rightarrow 1,0 \text{ L}$

$Y \text{ mol de } Fe^{2+} \rightarrow 0,0221 \text{ L}$

$Y = 1,25 \times 10^{-3} \text{ mol de } Fe^{2+}$

- Cálculo do número de mol de dicromato que sobrou após oxidação, considerando-se que:
 $1 \text{ mol de } Cr_2O_7^{2-} \rightarrow 6 \text{ mols de } Fe^{2+}$

$Z \text{ mol } Cr_2O_7^{2-} \rightarrow 1,25 \times 10^{-3} \text{ mol de } Fe^{2+}$

$Z = 2,08 \times 10^{-4} \text{ mol } Cr_2O_7^{2-}$

- Cálculo do número de mol de dicromato consumido durante a oxidação de MO:
 $0,001455 \text{ (inicial)} - 0,000208 \text{ (restante)} = 0,001247 \text{ mol } Cr_2O_7^{2-} \text{ (consumido)}$

- Equivalência do número de mol O_2

$6 \text{ mols de } O_2 \rightarrow 4 \text{ mols } Cr_2O_7^{2-}$

$Q \text{ mol de } O_2 \rightarrow 0,001247 \text{ mol } Cr_2O_7^{2-}$

$Q = 18,7 \times 10^{-4} \text{ mol de } O_2$

- Alíquota tomada da amostra (50,00 mL)

$18,7 \times 10^{-4} \text{ mol de } O_2 \rightarrow 100 \text{ mL de } H_2O$

$W \text{ mol de } O_2 \rightarrow 1000 \text{ mL de } H_2O$

$W = 1,87 \times 10^{-2} \text{ mol de } O_2$

- Transformação em gramas – DQO

$1 \text{ mol de } O_2 \rightarrow 32 \text{ gramas}$

$1,87 \times 10^{-2} \text{ mol de } O_2 \rightarrow Z \text{ gramas}$

$Z = 0,598 \text{ g L}^{-1} \text{ ou } 598 \text{ mg L}^{-1}$

QA 03.

Calcular a massa de NaOAc a ser adicionada a 500,0 mL de HOAc $1,0 \text{ mol L}^{-1}$.

Concentração de H_3O^+ :

$[H_3O^+] = 10^{-4,5} = 3,16 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$

$K_a = \frac{[H_3O^+][OAc^-]}{[HOAc]} = 1,75 \times 10^{-5}$

$\frac{[OAc^-]}{[HOAc]} = \frac{1,75 \times 10^{-5}}{3,16 \times 10^{-5}} = 0,5534$

Concentração de acetato:

$[OAc^-] = 0,5534 \times 1,0 \text{ mol L}^{-1} = 0,5534 \text{ mol L}^{-1}$

Massa de NaOAc:

$\text{massa}_{NaOAc} = \frac{0,5534 \text{ mol NaOAc}}{L} \times 0,5 \text{ L} \times \frac{82,034 \text{ g NaOAc}}{\text{mol NaOAc}} = 22,7 \text{ g de NaOAc}$

Comentário: Após dissolver essa quantidade de NaOAc na solução de ácido acético, o mestrando verificou o pH com auxílio de um pHmetro para que, se necessário ajustar ligeiramente o pH pela adição de uma pequena quantidade de um dado ácido ou de uma dada base.



QA 04.

Aplicando a expressão de K_s , verifica-se que em água:

$$K_s = [\text{Ca}^{2+}][\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] \text{ e então, } s = 4,82 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$$

Após a perturbação, o novo equilíbrio é representado pela equação:



A partir do pH do meio, tem-se que: $[\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}}$, e então, $[\text{H}^+] = 1,86 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$

$K_{\text{eq}} = K_s \cdot 1/K_{\text{a}_2} = 4,46 \cdot 10^{-5}$ e então, tem-se:

$$K_{\text{eq}} = s^2/\text{Ca} - s \text{ e ao aplicar báscara, tem-se } s = 2,64 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}.$$

A adição do HClO_4 se caracteriza como uma perturbação no equilíbrio que, de acordo com o princípio de Le Chatelier, se altera no sentido de minimizar tal perturbação e restabelecer o equilíbrio novamente. Dessa forma, ocorrerá a protonação do íon oxalato que, por ser oriundo de ácido fraco, tenderá a formar o hidrogenoxalato. Conseqüentemente, o consumo do oxalato diminui a velocidade da reação de formação do oxalato de cálcio e o equilíbrio torna-se deslocado no sentido direto de modo a promover maior solubilização do sal pouco solúvel. Do ponto de vista matemático, a co-existência dos equilíbrios ácido-base e de solubilidade dá origem a uma nova constante de equilíbrio global que possui maior valor numérico em comparação ao K_s do oxalato de cálcio em água e, portanto, promoverá deslocamento de equilíbrio no sentido de solubilização deste sal.

QA 05.

$$n_{\text{Fe}^{3+}} + n_{\text{Cu}^{2+}} = n_{\text{EDTA}} = V_{\text{EDTA}} \times [\text{EDTA}] = 32,12 \text{ mL} \times 0,05083 \text{ mol L}^{-1} = 1,6326 \text{ mmol}$$

Como o volume de solução contendo os dois cátions é 50,00 mL, isto dá-nos:

$$[\text{Fe}^{3+}] + [\text{Cu}^{2+}] = 1,6326 \text{ mmol} / 50,00 \text{ mL} = 3,265 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$$

Para a titulação por retorno do Fe^{3+} em 100,00 mL de solução, utilizou-se:

$$n_{\text{EDTA}_{\text{inicial}}} = 50,00 \text{ mL} \times 0,05083 \text{ mol L}^{-1} = 2,5415 \text{ mmol}$$

$$n_{\text{EDTA}_{\text{excesso}}} = n_{\text{Pb}^{2+}} = 39,54 \text{ mL} \times 0,01883 \text{ mol L}^{-1} = 0,7445 \text{ mmol}$$

$$n_{\text{Fe}^{3+}} = n_{\text{EDTA}_{\text{inicial}}} - n_{\text{EDTA}_{\text{excesso}}} = 2,5415 - 0,7445 = 1,797 \text{ mmol}$$

$$[\text{Fe}^{3+}] = 1,797 \text{ mmol} / 100,00 \text{ mL} = 1,797 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$$

$$\text{E, portanto } [\text{Cu}^{2+}] = 3,265 \times 10^{-2} - 1,797 \times 10^{-2} = 1,468 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}.$$