

Universidade Federal de Minas Gerais
Departamento de Química
1ª PROVA DE QUÍMICA ANALÍTICA I - 17 pontos

Nome: JA'CARAU Matrícula: _____ Data: 12/09 2008

1) (7 pontos) O ácido málico ($C_4H_6O_5$), H_2M , presente nas maçãs, é utilizado na indústria alimentícia como agente aromático, acidulante e regulador de acidez. Ele é um ácido diprótico fraco que se ioniza através das constantes $K_{a1} = 3,48 \times 10^{-4}$ e $K_{a2} = 8,00 \times 10^{-6}$.

- Escreva os equilíbrios químicos e os balanços de massa e de carga;
- Calcule a concentração de todas as espécies em uma solução de H_2M 0,120 mol/L;
- A neutralização de parcial deste ácido com NaOH gera que tipo de sal? A solução deste sal seria ácida ou básica? Justifique.

2) (3 pontos) Calcule a concentração de todas as espécies e o pH de uma solução de H_2SO_4 0,02 mol/L ($K_{a2} = 1,02 \times 10^{-2}$).

3) (7 pontos) Considere uma solução preparada com 0,0090 g de ácido salicílico (M.M.= 138,12 g/mol; $K_a = 1,07 \times 10^{-3}$) em um volume total de 500 mL:

- Calcule a concentração de todas as espécies em solução e o valor do pH.
- Admitindo que após a neutralização total deste ácido com NaOH tenhamos uma solução $6,52 \times 10^{-5}$ mol/L do sal correspondente, calcule o valor do pH da solução.
- Admita que uma alíquota deste ácido seja diluída com água até a concentração atingir o valor de $1,30 \times 10^{-7}$ mol/L. Nestas circunstâncias é possível calcular as concentrações de todas as espécies? Explique.

EXTRA (2 pontos): Calcule a concentração de todas as espécies e o pH de uma solução de HCl $1,25 \times 10^{-7}$ mol/L.

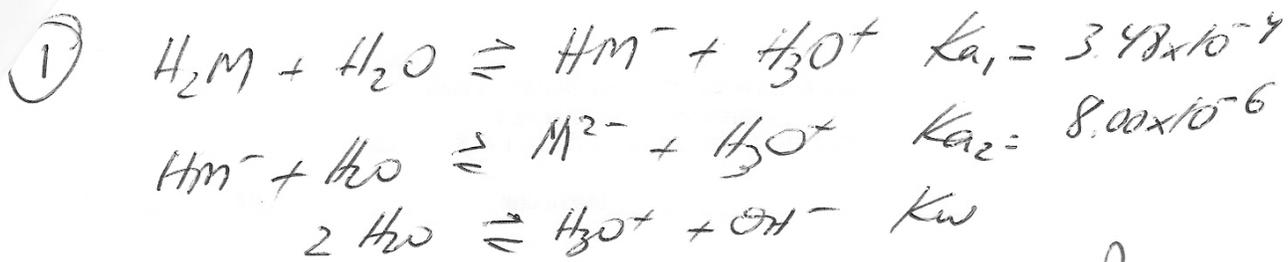
$$[H_3O^+] = \sqrt{K_a C_a}; \quad [H_3O^+] = \sqrt{K_a C_a + K_w}; \quad [H_3O^+]^2 + K_a [H_3O^+] - K_a C_a = 0; \quad K_w = [H_3O^+][OH^-] = 10^{-14}; \quad K_w = K_a \cdot K_b;$$

$$[OH^-] = \sqrt{K_b C_b}; \quad [OH^-] = \sqrt{K_b C_b + K_w}; \quad [OH^-]^2 + K_b [OH^-] - K_b C_b = 0;$$

$$[H_3O^+] = \sqrt{\frac{K_w(K_a C_a + K_w)}{C_b K_b + K_w}}; \quad [H_3O^+] = \sqrt{\frac{K_w K_a}{K_b}};$$

$$[H_3O^+] = \sqrt{\frac{K_a(K_a C_a + K_w)}{K_a + C_a}}; \quad [H_3O^+] = \sqrt{K_a K_a};$$

$$[H_3O^+] = \frac{K_a(C_a - [H_3O^+] + [OH^-])}{C_b + [H_3O^+] - [OH^-]}; \quad pH = pK_a + \log(C_b/C_a)$$



2.0 /

BM : $C_a = [\text{H}_2\text{M}] + [\text{HM}^-] + [\text{M}^{2-}]$

BE : $[\text{OH}^-] + [\text{HM}^-] + 2[\text{M}^{2-}] = [\text{H}_3\text{O}^+]$

b) $C_a = 0,12 \text{ mol/L}$ $K_{a2} \ll K_{a1}$, mas K_{a1} não é muito pequeno.

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 + K_{a2}[\text{H}_3\text{O}^+] - K_{a2}C_a = 0$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{-3,48 \times 10^{-4} \pm \sqrt{(3,48 \times 10^{-4})^2 + 4 \times 0,12 \times 3,48 \times 10^{-4}}}{2}$$

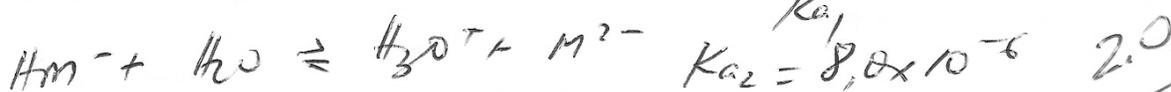
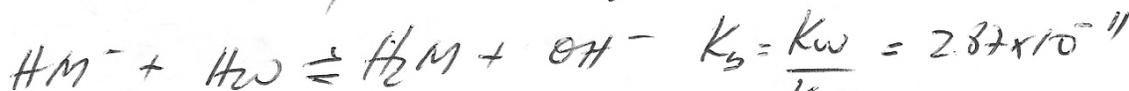
$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 6,29 \times 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{L}} \gg [\text{OH}^-] = 1,59 \times 10^{-12} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

$$[\text{HM}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] = 6,29 \times 10^{-3}$$

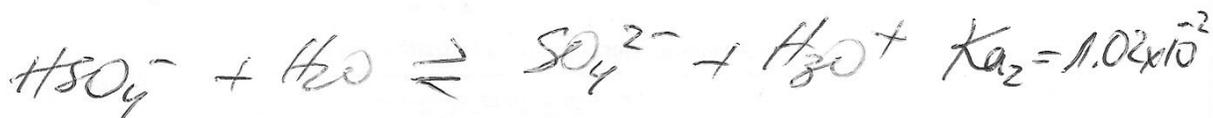
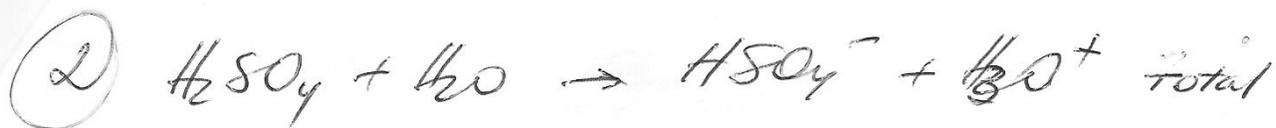
$$[\text{M}^{2-}] = K_{a2} = 8,0 \times 10^{-6} \frac{\text{mol}}{\text{L}} \ll 5\% [\text{HM}^-] (3,14 \times 10^{-4})$$

$$[\text{H}_2\text{M}] = 0,1137 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

c) Neutralização parcial gera HM^- ANFÓTERO



como $K_{a2} \gg K_b$, a solução será ácida



$$\underline{\text{BM}} \quad C_a = [\text{HSO}_4^-] + [\text{SO}_4^{2-}]$$

$$\underline{\text{BE}} \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] + 2[\text{SO}_4^{2-}] + [\text{HSO}_4^-]$$

$$\underline{\text{BC}} - \underline{\text{BM}} : \boxed{[\text{H}_3\text{O}^+] - C_a = [\text{SO}_4^{2-}]} \quad \text{1.0}$$

$$K_{a2} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot ([\text{H}_3\text{O}^+] - C_a)}{[\text{HSO}_4^-]} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2 - [\text{H}_3\text{O}^+] C_a}{C_a - [\text{SO}_4^{2-}]}$$

$$K_{a2} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2 - [\text{H}_3\text{O}^+] C_a}{C_a - ([\text{H}_3\text{O}^+] - C_a)} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2 - [\text{H}_3\text{O}^+] C_a}{2C_a - [\text{H}_3\text{O}^+]}$$

$$\boxed{[\text{H}_3\text{O}^+]^2 + [\text{H}_3\text{O}^+] (K_{a2} - C_a) - 2K_{a2} C_a = 0} \quad \text{1.0}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{-K_{a2} + C_a + \sqrt{(K_{a2} - C_a)^2 + 8K_{a2} C_a}}{2} = 0,0257 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

$$\boxed{\text{pH} = 1,59} \quad \begin{aligned} [\text{OH}^-] &= 3,89 \times 10^{-13} \frac{\text{mol}}{\text{L}} \\ [\text{HSO}_4^-] &= 0,0143 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \quad [\text{SO}_4^{2-}] = 0,0057 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \end{aligned}$$

1.0

$$\textcircled{3} \quad C_a = \frac{0,009}{138,12 \times 0,5} = 1,303 \times 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

como K_a não é muito pequeno, a equação totalmente simplificada deve falhar, Assim

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 + K_a[\text{H}_3\text{O}^+] - K_a C_a = 0$$

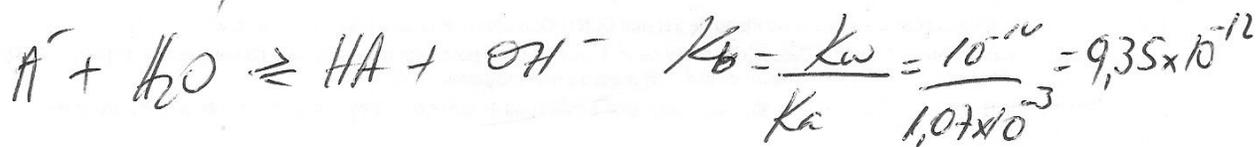
$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{-1,07 \times 10^{-3} + \sqrt{(1,07 \times 10^{-3})^2 + 4 \times 1,07 \times 10^{-3} \times 1,303 \times 10^{-4}}}{2}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{1,17 \times 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{L}}}{\text{L}} \gg [\text{OH}^-] = 8,52 \times 10^{-11} \frac{\text{mol}}{\text{L}} \quad \checkmark$$

$$[\text{A}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] = 1,17 \times 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{L}} \quad \text{e} \quad \boxed{[\text{HA}] = 1,29 \times 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{L}}}$$

$$\boxed{\text{pH} = 3,93}$$

b) Neutralização total do ácido → sal básico



Como K_b é muito pequeno, a hidrólise ocorre em pequena extensão. Assim $C_b = [\text{A}^-]$

$$\text{se } [\text{OH}^-] \gg [\text{H}_3\text{O}^+] \Rightarrow [\text{OH}^-] = \sqrt{K_b C_b} = \sqrt{9,35 \times 10^{-12} \times 6,52 \times 10^{-5}}$$

$$[\text{OH}^-] = 2,47 \times 10^{-8} \frac{\text{mol}}{\text{L}} \quad \text{incoerente pois é menor } [\text{OH}^-] \text{ da } \text{H}_2\text{O} \text{ pura}$$

$$\text{logo } [\text{OH}^-] = \sqrt{K_b C_b + K_w} = \frac{1,03 \times 10^{-7} \frac{\text{mol}}{\text{L}}}{\text{L}} = [\text{HA}] \ll C_b \quad \checkmark$$

$$\text{pOH} = 6,99$$

$$\text{pH} = 7,01$$

30

