

GABARITO

2

Universidade Federal de Minas Gerais
Departamento de Química
2ª PROVA DE QUÍMICA ANALÍTICA I - 18 pontos

Boa Prova!

Nome: Já Círculo Turma: _____ Data: 03 / 10 / 2008

1) (12 pontos) Considere a titulação de 10,00 mL do ácido fosfórico (H_3PO_4) 0,1500 mol.L⁻¹ com NaOH 0,1250 mol.L⁻¹.

- (9 pts) Determine os valores de pH no início da titulação, em 5,00 mL e 19,00 mL de adição de base e nos 3 pontos de equivalência.
- (2 pt) Desenhe a curva de titulação, no espaço quadriculado abaixo, de acordo com os dados obtidos no item anterior. Detalhe: o 3º PE existe, mas não é observado.
- (1 pt) Qual dos indicadores apresentados no final da prova é o mais apropriado para detectar o 2º P.E? Explique.

Dados: $H_3PO_4 \rightarrow pK_{a1} = 2,13; pK_{a2} = 7,20; pK_{a3} = 12,36$

$$7,41 \times 10^{-3}$$

$$6,31 \times 10^{-8}$$

$$9,37 \times 10^{-13}$$

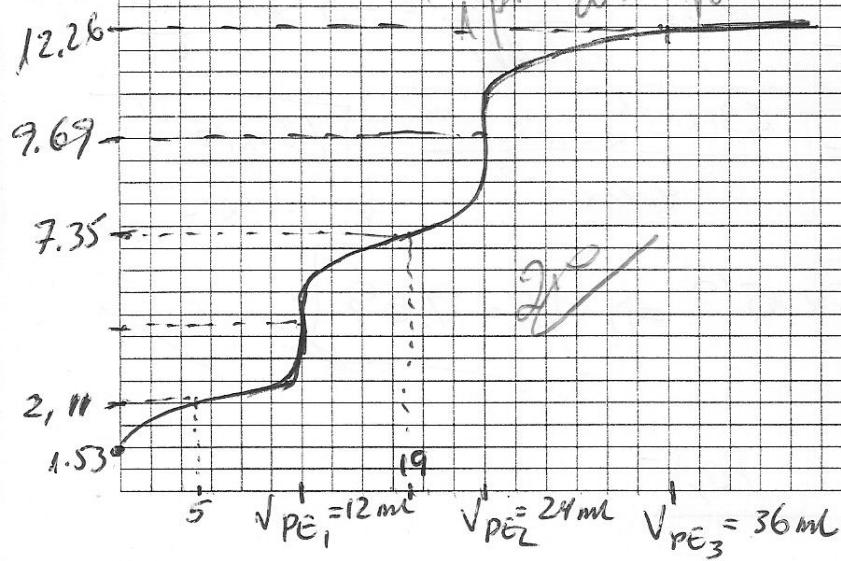
$$V_{PE_1} = \frac{0,15 \times 10}{0,1250} = 12,00 \text{ mL}$$

*Perdeu se desenhar só 2º PE
não deu 3º PE
perdeu se desenhar só 2º PE
não deu 3º PE*

c) melhor indicador

*TMolftaleína pois
seu pKa é mais
próximo do pH
do PE₂.*

1/0



a) No inicio $K_a = 7,41 \times 10^{-3} \Rightarrow [H_3O^+]^2 + K_a[H_3O^+] - K_aCa = 0$

$$[H_3O^+] = \sqrt{7,41 \times 10^{-3} + \sqrt{(7,41 \times 10^{-3})^2 + 4 \times 7,41 \times 10^{-3} \times 0,15}} = 2,98 \times 10^{-2} \Rightarrow \text{pH} = 1,53$$

b) 5,0 mL $Ca = \frac{10 \times 0,15 - 5 \times 0,125}{15} = 5,83 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ $C_b = \frac{5 \times 0,125}{0,15} = 4,17 \times 10^{-2}$

$$[H_3O^+] = \frac{K_a(Ca - [H_3O^+] + C_b)}{C_b + [H_3O^+] - Ca} \Rightarrow [H_3O^+]^2 + (C_b + Ka)[H_3O^+] - KaCa = 0$$

$$[H_3O^+] = \sqrt{-4,91 \times 10^{-2} + \sqrt{(4,91 \times 10^{-2})^2 + 4 \times 5,83 \times 10^{-2} \times 7,41 \times 10^{-3}}} = 7,62 \times 10^{-3} \Rightarrow \text{pH} = 2,11$$

2

$$\underline{19,00 \text{ mL}} \quad C_a = \frac{10 \times 0,15 - (19-12) \times 0,1250}{19+10} = 2,16 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$$

$$C_b = \frac{7 \times 0,125}{29} = 3,02 \times 10^{-2} \text{ mol/L} \quad \underline{\underline{0,5}}$$



$$pH = pK_{a_2} + \log \frac{C_b}{C_a} = 7,20 + \log \frac{3,02}{2,16} = 7,35 \quad \underline{\underline{1,0}}$$

$$\underline{1^\circ \text{ PE}} \rightarrow \text{Aufstero } H_2PO_4^- \quad C_s = \frac{10 \times 0,15}{10+12} = 6,82 \times 10^{-2} \text{ mol/L} \quad \underline{\underline{0,5}}$$

$$[H_3O^+] = \sqrt{\frac{K_{a_1}(K_{a_2}C_s + K_w)}{K_{a_1} + C_s}} = \sqrt{\frac{7,41 \times 10^{-3} \times 4,30 \times 10^{-9}}{7,41 \times 10^{-3} + 6,82 \times 10^{-2}}} = \sqrt{\frac{3,18 \times 10^{-12}}{7,56 \times 10^{-2}}} = 2,05 \times 10^{-5}$$

$$pH = 4,69 \quad \underline{\underline{1,0}}$$

$$\underline{2^\circ \text{ PE}} \rightarrow \text{Aufstero } HPO_4^{2-} \quad C_s = \frac{10 \times 0,15}{10+24} = 4,41 \times 10^{-2} \text{ mol/L} \quad \underline{\underline{0,5}}$$

$$[H_3O^+] = \sqrt{\frac{K_{a_2}(K_{a_3}C_s + K_w)}{K_{a_2} + C_s}} = \sqrt{\frac{6,31 \times 10^{-8} \times 2,93 \times 10^{-14}}{4,41 \times 10^{-2}}} = \sqrt{\frac{1,85 \times 10^{-21}}{4,41 \times 10^{-2}}}$$

$$[H_3O^+] = \sqrt{4,19 \times 10^{-20}} = 2,05 \times 10^{-10} \Rightarrow pH = 9,69 \quad \underline{\underline{1,0}}$$

$$\underline{3^\circ \text{ PE}} \rightarrow \text{Base polifuncional } PO_4^{3-}$$

$$K_{b_1} = 2,29 \times 10^{-2} \quad K_{b_1} >> K_{b_2} >> K_{b_3} \quad (\bar{OH})^2 + K_{b_1}(\bar{OH}) - K_b C_b = 0$$

$$K_{b_2} = 1,58 \times 10^{-7} \quad K_{b_1} \text{ é bem grande!} \quad K_{b_3} = 1,35 \times 10^{-12} \quad (\bar{OH}) = -2,29 \times 10^{-2} + \sqrt{(2,29 \times 10^{-2})^2 + 4,29 \times 10^{-2} \cdot 3,26 \times 10^{-2}}$$

$$C_s = \frac{0,15 \times 10}{10+36} = 3,26 \times 10^{-2} \text{ mol/L} \quad (\bar{OH}) = 1,82 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$$

$$pOH = 1,74 \Rightarrow pH = 12,26 \quad \underline{\underline{1,0}}$$

2) (6 pontos) Escolha uma entre as duas questões (A ou B) para resolver:

A) Determine a massa de NaOH sólido (M.M. 40,0 g.mol⁻¹) e o volume de uma solução 2 mol L⁻¹ de ácido ftálico (H_2Ft - $K_{a1} = 1,3 \times 10^{-3}$ e $K_{a2} = 3,9 \times 10^{-6}$) necessários para produzir 250 mL de uma solução tampão em pH 5,60 com concentração total 0,2 mol L⁻¹.

B) Consulte a tabela abaixo e escolha os melhores reagentes para preparar 250,0 mL de uma solução tampão 0,1000 mol/L em pH 8,50 com as melhores características possíveis. Indique o modo de preparo desta solução.

Reagente	Concentração (mol/L)	K_a	K_b
Ácido propanóico	0,5000	$1,34 \times 10^{-5}$	-
Ácido fórmico	0,4000	$1,80 \times 10^{-4}$	-
Ácido láctico	0,3000	$1,38 \times 10^{-4}$	-
NaH_2PO_4	1,000	$6,32 \times 10^{-3}$	-
Na_2HPO_4	1,000	$4,5 \times 10^{-13}$	-
NH_3	0,6000	-	$1,75 \times 10^{-5}$
CH_3NH_2	0,8000	-	$4,35 \times 10^{-4}$
Ácido clorídrico	1,000	-	-
Hidróxido de sódio	2,000	-	-

(A) $\text{pH} = 5,60 \rightarrow \text{Usar } pK_{a2} = 5,40$

$$\text{pH} = pK_a + \log \frac{C_b}{C_a} \Rightarrow 5,60 = 5,40 + \log \frac{C_b}{C_a} \Rightarrow 0,20 = \log \frac{C_b}{C_a} \Rightarrow \frac{C_b}{C_a} = 1,585$$

$$C_b = 1,585 C_a \Rightarrow C_a + C_b = 0,2 \Rightarrow 2,585 C_a = 0,2 \quad \left\{ \begin{array}{l} C_a = 0,0773 \\ C_b = 0,1226 \end{array} \right.$$

$$(C_a + C_b) \times 0,25 = n_{\text{H}_2\text{Ft}} = 0,05 \Rightarrow 2 \text{ mol} - 1 \text{ L} \quad \left\{ \begin{array}{l} 0,05 - x \\ x = 25,0 \text{ mL} \end{array} \right.$$

$C_b \times 0,25 = n_b = 3,07 \times 10^{-2} \text{ mol} = \text{quantidade adicional de }\text{NaOH} \text{ além daquela p/ neutralizar todo H}_2\text{Ft a H}_2\text{O}^-$

$$n_{\text{OH}} = 0,05 + 3,07 \times 10^{-2} = 8,07 \times 10^{-2}$$

$$1 \text{ mol} = 40 \text{ g}$$

$$8,07 \times 10^{-2} = y$$

$$y = 3,23 \text{ g de NaOH}$$

Se usar pK_{a1}
perde 3 pts
se o resto
estiver
certo

$\text{pH} = 8,50 \rightarrow$ Escolher pK_a mais próximo \rightarrow Deve ser base

$\text{NH}_3 - 9,25$
 $\text{CH}_3\text{NH}_2 - 10,64 \Rightarrow$ Melhor $\text{NH}_3 \rightarrow \text{HCl}$ p/ gerar
 Se usar CH_3NH_2 an NH_3^+
 NaHPO_4 perde 3 pts se o resultado estiver correto
 $\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{C_b}{C_a} \Rightarrow 8,50 = 9,25 + \log \frac{C_b}{C_a}$

$$\frac{C_b}{C_a} = 0,1778 \Rightarrow \left. \begin{array}{l} C_a + C_b = 0,1 \\ C_a + 0,1778(C_a = 0,1) \end{array} \right\} \begin{array}{l} C_a = 0,085 \text{ mol} \\ C_b = 0,015 \text{ mol} \end{array}$$

$$(C_a + C_b) \times 0,25 = n_{\text{NH}_3} = 0,025 \text{ mol}$$

$$C_a \times 0,25 = n_{\text{HCl}} = n_{\text{NH}_3^+} = 0,02125 \text{ mol}$$

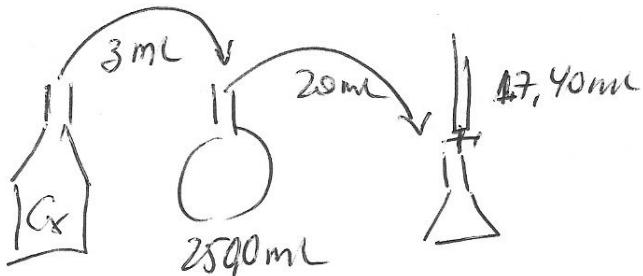
$$\frac{\text{HCl}}{\text{HCl}} \cdot 1 \text{ mol} - \frac{1 \text{ L}}{0,02125 - x} \Rightarrow x = 21,25 \text{ mL HCl}$$

$$\frac{\text{NH}_3}{\text{NH}_3} \cdot 0,6 \text{ mol} - \frac{1 \text{ L}}{0,025 - x} \Rightarrow y = 41,67 \text{ mL NH}_3$$

misturar as soluções 21,25 mL HCl e 41,67 mL de NH_3 e completar o volume p/ 250,0 mL com água.

EXTRA) (3 pontos) Uma alíquota de 3,000 mL de um reagente P.A., um ácido monoprótico que o fabricante alega ter um teor de 99% (m/m), foi diluída para 250,0 mL. Alíquotas de 20,00 mL desta solução foram tituladas com NaOH 0,1663 mol.L⁻¹, gastando, em média, 17,40 mL do titulante até a viragem do indicador fenolftaleína, com um erro desprezível em relação ao P.E.. Sabendo que o pH da solução antes da adição do titulante era 2,86, pede-se:

- Determine a porcentagem em peso (m/m) do reagente P.A., sabendo que o ácido tem massa molar igual a 74 g mol⁻¹ e que a densidade da solução é 0,992 g mL⁻¹.
- Determine o valor da sua constante de dissociação.



$$n_{\text{NaOH}} = n_{\text{HA}} \Rightarrow C_A = \frac{n_{\text{HA}}}{V_{\text{tit}}} = \frac{17,40 \times 0,1663}{20}$$

$$C_A = 0,1447 \frac{\text{mol}}{0,5 \text{ L}} \quad C_x = C_A \times \frac{250}{3} = 12,06 \frac{\text{mol}}{0,5 \text{ L}}$$

$$\text{a)} \quad 12,06 \frac{\text{mol}}{L} = \frac{892,2 \text{ g}}{L} \quad \begin{array}{c} 892,2 \text{ g} - 1 \text{ L} - 992 \text{ g} \\ x \end{array} \quad - 100 \text{ g}$$

$$x = 89,93 \frac{\text{g}}{100 \text{ g}} = \frac{89,9\%}{0,5}$$

$$\text{b)} \quad [H_3O^+] = \sqrt{K_a C_a} = \frac{K_a = (10^{-2,86})^2 = (1,38 \times 10^{-3})^2}{0,1447} \frac{1,316 \times 10^{-5}}{0,1447}$$

Indicadores ácido-base:

Timolftaleína - $K_a = 1,58 \times 10^{-10}$

Fenolftaleína - $K_a = 1,0 \times 10^{-9}$

Azul de bromotimol - $K_a = 7,9 \times 10^{-8}$

Vermelho de fenol - $K_a = 1,55 \times 10^{-8}$

Vermelho de metila - $K_a = 1,0 \times 10^{-5}$

Alaranjado de metila - $K_a = 3,47 \times 10^{-4}$

Fórmulas:

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

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

$$[H_3O^+] = \sqrt{\frac{K_w K_a}{K_b}}; \quad [H_3O^+] = \sqrt{\frac{K_a_1 K_a_2 C_s + K_w K_a_1}{K_a_1 + C_s}}; \quad [H_3O^+] = \sqrt{K_a_1 K_a_2}$$

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