

GABARITO

Universidade Federal de Minas Gerais

Departamento de Química

3^a PROVA DE QUÍMICA ANALÍTICA I - 18 pontos

Boa Prova!

JÁ CIRCULOU

Nome:

Matrícula:

Data: 20/11/07

1) (4 pontos) Uma amostra de massa 1,8611 g, contendo somente cátions Pb^{2+} , foi dissolvida e o volume completado para 100,0 mL. Alíquotas de 25,00 mL desta solução foram tamponadas em pH 7,0 e tituladas com EDTA 0,0500 mol.L⁻¹, gastando, em média, 21,30 mL do titulante até a viragem do indicador.

- Determine a concentração de Pb^{2+} que permanece livre em solução no ponto final da titulação, admitindo que este seja exatamente igual ao ponto de equivalência.
- Se a constante de formação fosse $1,1 \times 10^5$, a titulação não poderia ser utilizada para fins analíticos. Recalcule a concentração de Pb^{2+} livre nesta situação, compare com o item anterior e discuta qual seria o problema em utilizar os resultados da titulação.

Dados: $K_{PbY} = 1,1 \times 10^{18}$ $\alpha_{YH} = 2511,9$ $\alpha_{PbOH} = 2,0$
 $M.M._{Pb} = 207,2 \text{ g.mol}^{-1}$

$$a) n_{EDTA} = 21,30 \times 10^{-3} \times 0,050 = 1,065 \times 10^{-3} \text{ mol} = n_{Pb^{2+}} = n_{PbY}$$

$$[PbY] = \frac{1,065 \times 10^{-3}}{(25 + 21,30) \times 10^{-3}} = 0,02300 \text{ mol L}^{-1}$$

$$K' = \frac{K}{\alpha_M \alpha_Y} = \frac{1,1 \times 10^{18}}{2,0 \times 2,5119 \times 10^3} = 2,190 \times 10^{14} = \frac{[PbY]}{[Pb][Y']} = \frac{0,02300}{[Pb]^2}$$

$$[Pb^+] = \sqrt{1,050 \times 10^{-16}} \stackrel{-1,03 \times 10^{-8}}{\Rightarrow} [Pb^{2+}] = \frac{[Pb]}{\alpha_H} = \frac{5,124 \times 10^{-9}}{2,0} \text{ mol L}^{-1}$$

$$b) K' = \frac{1,1 \times 10^5}{2,0 \times 2511,9} = 2,190 \times 10^1 = \frac{[PbY]}{[Pb][Y']} = \frac{0,02300 - x}{x \cdot x} = 0$$

$$2,190 \times 2 + x - 0,02300 = 0$$

$$x = \frac{-1 \pm \sqrt{1^2 + 4 \times 0,02300 \times 2,190}}{2 \times 2,190} = 0,01681 \text{ mol L}^{-1} = [Pb^+]$$

$$[Pb^{2+}] = \frac{0,01681}{2} = 8,405 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} = 36\% \text{ Cm}$$

o erro seria
enorme!
Não servindo
para fins analíticos

2) (5 pontos) Considere a titulação de 10,00 mL de uma solução contendo cátions Cu^{2+} e Mg^{2+} em concentrações $0,1050 \text{ mol.L}^{-1}$ e $0,0500 \text{ mol.L}^{-1}$, respectivamente, com EDTA $0,0250 \text{ mol.L}^{-1}$ em pH 7. Assim, determine a concentração do cátion titulável nos seguintes pontos da titulação:

- Ponto de equivalência.
- Adição de 10,00 mL do titulante.
- Adição de 50,00 mL do titulante.

Dados:

$$K_{\text{MgY}} = 4,9 \times 10^8; \quad K_{\text{CuY}} = 6,3 \times 10^{18}; \quad \text{Em pH 7: } \alpha_{\text{CuOH}} = 2,50; \quad \alpha_{\text{MgOH}} = 1,00; \quad \alpha_{\text{YH}} = 2,51 \times 10^3$$

$$K'_{\text{CuY}} = \frac{6,3 \times 10^{18}}{2,50 \times 2,51 \times 10^3} = 1,004 \times 10^{15}$$

titulável

$$K'_{\text{MgY}} = \frac{4,9 \times 10^8}{1,0 \times 2,51 \times 10^3} = 1,95 \times 10^5$$

Não é titulável

a) $10 \times 0,1050 = V_{\text{PE}} \times 0,025 \Rightarrow V_{\text{PE}} = 42,00 \text{ mL}$

$$n_{\text{CuY}} = 10 \times 0,1050 \Rightarrow K' = \frac{6,3 \times 10^{18}}{2,5 \times 2,51 \times 10^3} = \frac{1,004 \times 10^{15}}{1} = \frac{(\text{CuY})}{(\text{Cu})(\text{Y})}$$

$$(\text{Cu}^{\ddagger}) = \sqrt{\frac{\frac{10 \times 0,1050}{42,00 + 10}}{1,004 \times 10^{15}}} = \sqrt{\frac{0,02019}{1,004 \times 10^{15}}} = 4,48 \times 10^{-9} \text{ mol}$$

$$(\text{Cu}^{2+}) = \frac{(\text{Cu}^{\ddagger})}{2,50} = \frac{4,48 \times 10^{-9}}{2,50} \Rightarrow (\text{Cu}^{2+}) = 1,79 \times 10^{-9} \text{ mol}$$

b) 10,00 mL do titulante \rightarrow Antes P.E.

$$\text{excesso de Cu}^{\ddagger} \Rightarrow (\text{Cu}^{\ddagger}) = \frac{10 \times 0,1050 - 10 \times 0,025}{2,50} = 4,00 \times 10^{-2}$$

$$(\text{Cu}^{2+}) = \frac{(\text{Cu}^{\ddagger})}{2,50} = \frac{4,0 \times 10^{-2}}{2,50} \Rightarrow (\text{Cu}^{2+}) = 1,60 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

c) 50 mL \rightarrow Após o P.E.

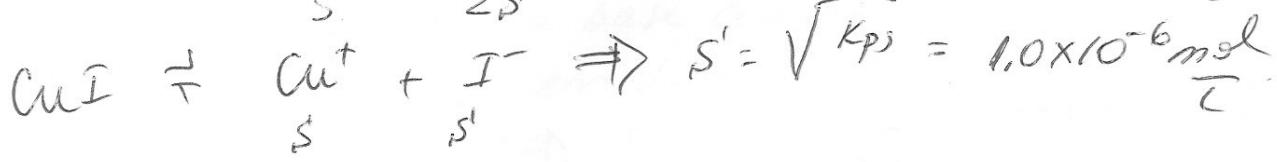
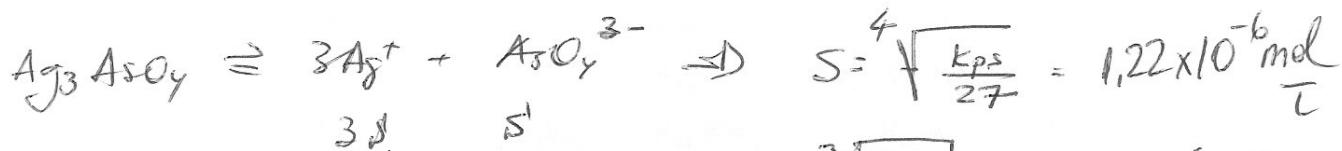
$$K' = \frac{\frac{10 \times 0,1050}{60} - 0,025}{(\text{Cu}^{\ddagger}) \frac{(50 - 42) \times 0,025}{60}} = 0$$

$$(\text{Cu}^{\ddagger}) = 5,23 \times 10^{-15} \text{ mol}$$

$$(\text{Cu}^{2+}) = 2,09 \times 10^{-15} \text{ mol}$$

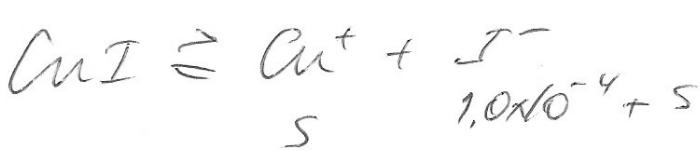
3) (4 pontos) Considere os seguintes sólidos: Ag_3AsO_4 ($K_{ps} = 6,0 \times 10^{-23}$), $\text{Cd}(\text{OH})_2$ ($K_{ps} = 4,5 \times 10^{-15}$) e CuI ($K_{ps} = 1,0 \times 10^{-12}$)

- Coloque-os em ordem CRESCENTE de solubilidade em água pura.
- Determine a solubilidade deles em uma solução contendo íons I^- na concentração de $1,0 \times 10^{-4}$ mol.L⁻¹.
- A solubilidade de qual deles seria mais afetada em uma solução de EDTA? Explique sem fazer cálculos. $K_{\text{AgY}} = 2,1 \times 10^7$; $K_{\text{CuY}} = 6,3 \times 10^{18}$; $K_{\text{CdY}} = 2,9 \times 10^{16}$



a) $\text{CuI} < \text{Ag}_3\text{AsO}_4 < \text{Cd}(\text{OH})_2$

b) considerando apenas o efeito do íon-comum, somente o CuI terá alterações na solubilidade



$$K_{ps} : [\text{I}^-] = S (1,0 \times 10^{-6} + S)$$

$$S = 1,0 \times 10^{-6} \times K_{ps}$$

$$S = 1,0 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$$

$$S_{\text{Ag}_3\text{AsO}_4} = \sqrt[4]{\frac{K_{ps} \times 3}{27}} = 0,379 \text{ mol L}^{-1} \quad \Delta = 3,1 \times 10^{-5}$$

c) $\Delta_m = 1 + K_f(\text{EDTA})$

$$\Delta_{\text{Ag}} < \Delta_{\text{Cd}} < \Delta_{\text{Cu}}$$

$$\frac{1}{[\text{EDTA}]} = 1 \text{ mol L}^{-1}$$

$$\Delta_{\text{Ag}} = 2,1 \times 10^7; \Delta_{\text{Cd}} = 2,9 \times 10^{16}; \Delta_{\text{Cu}} = 6,3 \times 10^{18}$$

$$S_{\text{Cd}(\text{OH})_2} = \sqrt[3]{\frac{K_{ps} \times 2}{4}} = 3,19 \text{ mol L}^{-1} \quad \Delta = 3,07 \times 10^{-5}$$

$$S_{\text{CuI}} = \sqrt{K_{ps} \times 2} = 2,5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \quad \Delta = 2,51 \times 10^{-7}$$

$$\text{Ag}_3\text{AsO}_4 < \text{Cd}(\text{OH})_2 < \text{CuI}$$

4) (5 pontos) Um lote de BaSO₄ apresenta-se contaminado com BaCO₃. Uma maneira de eliminar a contaminação é lavar o sólido, dispersando-o em uma solução ácida, filtrar e secar.

- Porque é possível solubilizar o BaCO₃ em meio ácido?
- Determine a solubilidade do BaCO₃ em pH 1,5. Admita que 1 g de BaSO₄ apresenta-se contaminado com 0,1 g de BaCO₃. O procedimento de lavagem do sólido em 1L de solução em pH 1,5 é suficiente para eliminar totalmente a contaminação? Faça os cálculos e discuta.
- Compare a solubilidade do BaCO₃ com a do BaSO₄. Porque a solubilidade do BaSO₄ não aumenta significativamente com a diminuição do pH?

Dados: $K_{ps\ BaCO_3} = 5,0 \times 10^{-9}$ H₂CO₃: $K_{a_1} = 4,45 \times 10^{-7}$ $K_{a_2} = 4,69 \times 10^{-11}$

$K_{ps\ BaSO_4} = 1,1 \times 10^{-10}$ H₂SO₄: $K_{a_1} = \infty$ $K_{a_2} = 1,02 \times 10^{-2}$

MM_{BaCO₃} = 197,34 g.mol⁻¹

- a) Pelo fato do CO₃²⁻ ser a base conjugada de um ácido fraco, que é protonada em valores de pH baixos.
- b) $BaCO_3 \rightleftharpoons Ba^{2+} + CO_3^{2-} \Rightarrow K_{ps} = \frac{S \times S}{L} ; L = 1 + \frac{[H_3O^+]}{K_{a_1}} \cdot \frac{[H_3O^+]}{K_{a_2} K_{a_1}}$
- $L = 4,79 \times 10^3 \Rightarrow S = \sqrt{5,00 \times 10^{-9} \times 4,79 \times 10^3} = 4,89 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$
- 0,1g = 5,1 × 10⁻⁴mol é completamente solubilizado em pH 1,5
- c) A solubilidade do BaSO₄ é minimamente alterada, pois o ânion SO₄²⁻ não tem tendência em se protonar para produzir HSO₄⁻ ou H₂SO₄!

$$L = 1 + \frac{10^{-15}}{1,02 \times 10^{-2}} + \frac{(10^{-15})^2}{10} = 4,1 \Rightarrow S = \sqrt{1,1 \times 10^{-10} \times 4,1} = 2,1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$$

$$K' = \frac{K}{\alpha_M \alpha_L}; \quad f_0 = \frac{[M]}{C_M}; \quad f_1 = \frac{[ML]}{C_M}; \quad f_2 = \frac{[ML_2]}{C_M}; \quad f_n = \frac{[ML_n]}{C_M}; \quad C_M = [M] + [ML] + \dots + [ML_n]$$

$$[M'] = [M] + [MX] + \dots + [MZ]$$

$$\alpha = 1 + \beta_1 [L] + \beta_2 [L]^2 + \dots + \beta_n [L]^n = 1 + K_1 [L] + K_1 K_2 [L]^2 + \dots + K_1 K_2 \dots K_n [L]^n$$