



DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

Setor de Química Analítica

2ª Prova de QUI055 – 1º semestre 2023 – 27 pontos

Nota:

1 -

2 -

3 -

4 -

NOME:

GABARITO

Total:

Resolva as questões nos seus respectivos campos. Consulte a última página para obter dados adicionais que sejam necessários à resolução das questões.

1. (7 pontos) Considere a titulação de 10,00 mL de uma solução 0,0200 mol/L de mercúrio (II) – Hg^{2+} – com EDTA 0,0100 mol/L em meio tamponado em pH 4,0. Sabendo-se que nestas condições não há reações secundárias com o cátion metálico, pede-se:

a. Determine a constante condicional (K'). (1 ponto)

$$K' = \frac{K_f}{\alpha_{Y^{4-}}} = \frac{6,3 \times 10^{21}}{10^{8,6}} = 1,58 \times 10^{13}$$

b. O íon Hg^{2+} é titulável nestas condições? E se meio fosse tamponado em pH 1,0? Explique. (2 pontos)

Sim, é titulável pois $K' > 10^8$. Em pH 1

$$K' = \frac{6,3 \times 10^{21}}{10^{17,4}} = 2,51 \times 10^4, \text{ logo não será titulável por}$$

ser menor que 10^8 .

c. Determine pHg nos seguintes volumes de EDTA:

i. 10,00 mL (2 pontos) → Antes do PE

$$10 \times 0,02 = V_{PE} \times 0,01 \\ V_{PE} = 20,00 \text{ mL}$$

$$[Hg^{2+}] = \frac{10 \times 0,02 - 10 \times 0,01}{20} = 5 \times 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

$$\boxed{pHg = 2,30}$$

ii. 30,00 mL (2 pontos) → Após PE

$$[HgY] = \frac{10 \times 0,02}{40} = 0,005 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

$$K' = \frac{[HgY]}{[Hg^{2+}][Y']}$$

$$[Y'] = \frac{(30 - 20) \times 0,01}{40} = 0,0025$$

$$1,58 \times 10^{13} = \frac{0,005}{[Hg^{2+}] \cdot 0,0025}$$

$$[Hg^{2+}] = 1,266 \times 10^{-13} \frac{\text{mol}}{\text{L}} \Rightarrow \boxed{pHg = 12,90}$$

2. (5 pontos) Uma alíquota de 10,00 mL de uma solução de Th^{4+} 0,0200 mol/L foi tamponada em pH 6,0 com um tampão apropriado e titulada com EDTA 0,0200 mol/L. Sabendo o íon Th^{4+} reage com o íon OH^- , assim como o íon Y^{4-} reage com o íon H_3O^+ , determine a concentração de Th^{4+} e de Y^{4-} na solução no ponto de equivalência.

Dados: $\text{Th-OH} \Rightarrow \log \beta_1 = 11,8; \log \beta_2 = 22,0; \log \beta_3 = 31,0; \log \beta_4 = 38,5$

$$\alpha_{\text{ThOH}} = 1 + 10^{11,8} \times 10^{-8} + 10^{22} \times 10^{-16} + 10^{31} \times 10^{-24} + 10^{38,5} \times 10^{-32}$$

$$\alpha_{\text{ThOH}} = 1 + 10^{3,8} + 10^6 + 10^7 + 10^{6,5} = 1,42 \times 10^7$$

$$K' = \frac{1,6 \times 10^{23}}{1,4 \times 10^7 \times 10^{9,8}} = \frac{1,6 \times 10^{23}}{8,94 \times 10^{11}} = 1,79 \times 10^{11} \quad 2,0$$

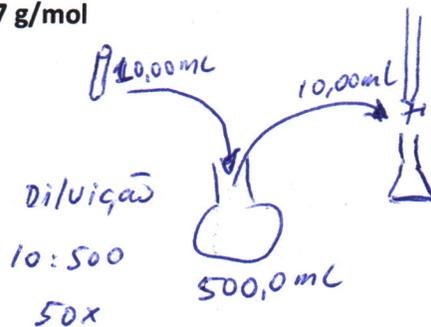
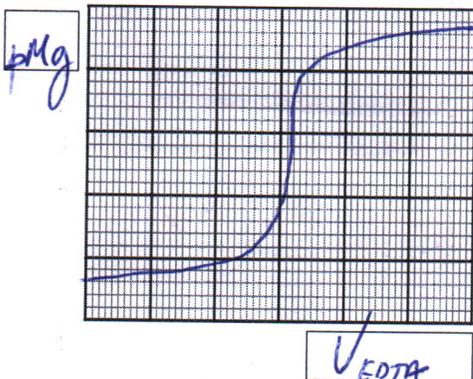
no PE $[\text{Th}'] = [\text{Y}']$ e $[\text{ThY}] = \frac{10 \times 0,02}{20} = 0,01 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$

$$K' = \frac{0,01}{[\text{Th}']^2} \rightarrow [\text{Th}'] = \sqrt{\frac{0,01}{1,79 \times 10^{11}}} = 2,36 \times 10^{-7} \frac{\text{mol}}{\text{L}} \quad \left\{ \begin{array}{l} [\text{ThY}] = 1,66 \times 10^{-14} \frac{\text{mol}}{\text{L}} \\ [\text{Y}^{4-}] = 3,74 \times 10^{-12} \frac{\text{mol}}{\text{L}} \end{array} \right.$$

3. (6 pontos) A deficiência de magnésio no organismo humano causa vários problemas de saúde. Para a reposição deste elemento existem comprimidos de cloreto de magnésio – MgCl_2 , cápsulas de óxido de magnésio – MgO , ampolas com solução injetável de sulfato de magnésio heptaidratado – $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, entre outras formas. A fim de verificar a conformidade de uma amostra de solução injetável com a concentração declarada de 500 g/L de $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, uma ampola de 10,00 mL foi quantitativamente transferida para um balão de 500,0 mL. Uma alíquota de 10,00 mL foi retirada do balão e titulada com uma solução padrão de EDTA 0,0251 mol/L em pH 10, usando Erio-T como indicador. O volume gasto do titulante para atingir o ponto final foi de 16,10 mL.

- a. Esboce (não precisa fazer cálculos) a curva dessa titulação no espaço abaixo, do volume zero até 20 mL, indicando corretamente (dentro dos retângulos) o que é registrado em cada eixo do gráfico. (2 pontos)
- b. Determine a concentração do $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ na ampola na unidade informada (g/L). (4 pontos)

Dado: $M(\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) = 246,47 \text{ g/mol}$



$$16,10 \times 0,0251 = 10 \times C$$

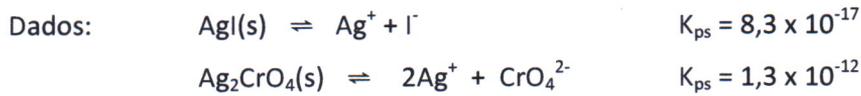
$$C_d = 0,0404 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \quad 1,0$$

$$C = C_d \times 50$$

$$C = 2,02 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \quad 2,0$$

$$C = 2,02 \times 246,47 = 498,0 \text{ g/L} \quad 1,0$$

4. (9 pontos) Deseja-se determinar iodeto pelo **método de Mohr**. Este método utiliza o íon cromato (CrO_4^{2-}) como indicador, por formar, no ligeiro excesso de Ag^+ , o precipitado vermelho de cromato de prata (Ag_2CrO_4) que, disperso na solução, é facilmente observado. Assim, pede-se:
- Determine a concentração de íons cromato que deve estar presente na solução para que a precipitação do Ag_2CrO_4 comece exatamente no ponto de equivalência. (3 pontos)
 - O que a resposta do item anterior indica? É uma situação viável? Explique. (2 pontos)
 - Considerando que o titulante tenha uma concentração de **0,1 mol/L** e que o **volume total da solução no PE seja 50 mL**, determine o volume de excesso do titulante necessário para indicar o ponto final se a concentração de cromato for **10 mol/L** ao invés da calculada no item a. (4 pontos)



a) PE $\rightarrow [\text{Ag}^+] = ?$ $K_{ps} = [\text{Ag}^+][\text{I}^-] = [\text{Ag}^+]^2$
 $[\text{Ag}^+] = \sqrt{8,3 \times 10^{-17}} = 9,11 \times 10^{-9} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$

para precipitar $\text{Ag}_2\text{CrO}_4 \Rightarrow K_{ps \text{ Ag}_2\text{CrO}_4} = [\text{Ag}^+]^2 \cdot [\text{CrO}_4^{2-}]$

$[\text{CrO}_4^{2-}] = \frac{K_{ps \text{ Ag}_2\text{CrO}_4}}{[\text{Ag}^+]^2} = \frac{K_{ps \text{ Ag}_2\text{CrO}_4}}{K_{ps \text{ AgI}}} = \frac{1,3 \times 10^{-12}}{8,3 \times 10^{-17}} = 1,6 \times 10^4 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$

b) Não é viável porque seria necessário ter uma concentração de $1,6 \times 10^4 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ ou 1856 kg/L o que é um absurdo e impossível de ser obtido.

c) considerando $[\text{CrO}_4^{2-}] = 10 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ no PE

$[\text{Ag}^+] = ?$ $K_{ps} = [\text{Ag}^+]^2 \cdot 10 \Rightarrow [\text{Ag}^+] = \sqrt{\frac{1,3 \times 10^{-12}}{10}} = 3,61 \times 10^{-7} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$

$n_{\text{Ag}^+} = 3,61 \times 10^{-7} \times 50 \times 10^{-3} = 1,8 \times 10^{-8} \text{ mol}$

Titulante: $0,1 \text{ mol} - 1000 \text{ mL}$
 $1,8 \times 10^{-8} - x$ $x = 1,8 \times 10^{-4} \text{ mL}$

O excesso de volume seria $1,8 \times 10^{-4} \text{ mL}$

Formulário & Dados

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

$$\alpha = 1 + K_1[L] + K_1K_2[L]^2 + \dots + K_1K_2 \dots K_n[L]^n$$

$$\alpha = 1 + \frac{1}{K_{an}}[L] + \frac{1}{K_{an}K_{an-1}}[L]^2 + \dots + \frac{1}{K_{an}K_{an-1} \dots K_{a1}}[L]^n$$

$$K' = \frac{K_f}{\alpha_M \alpha_L}$$

$$[M'] = [M] + [MX] + [MZ] + [MZ_2] + \dots$$

$$\alpha = \frac{[M']}{[M]}$$

Constantes de formação dos complexos de EDTA			
Cátion	K_{MY}	Cátion	K_{MY}
Ag ⁺	$2,1 \times 10^7$	Hg ²⁺	$6,3 \times 10^{21}$
Al ³⁺	$1,3 \times 10^{16}$	Mg ²⁺	$4,9 \times 10^8$
Ba ²⁺	$5,8 \times 10^7$	Mn ²⁺	$6,3 \times 10^{13}$
Ca ²⁺	$5,0 \times 10^{10}$	Ni ²⁺	$4,2 \times 10^{18}$
Cd ²⁺	$2,9 \times 10^{16}$	Pb ²⁺	$1,1 \times 10^{18}$
Co ²⁺	$2,0 \times 10^{16}$	Sr ²⁺	$4,3 \times 10^8$
Cu ²⁺	$6,3 \times 10^{18}$	Th ⁴⁺	$1,6 \times 10^{23}$
Fe ²⁺	$2,1 \times 10^{14}$	V ³⁺	$7,9 \times 10^{25}$
Fe ³⁺	$1,3 \times 10^{25}$	Zn ²⁺	$3,2 \times 10^{16}$

pH	log α_{Y-H}
0	21,4
1	17,4
2	13,7
3	10,8
4	8,6
5	6,6
6	4,8
7	3,4
8	2,3
9	1,28
10	0,46
11	0,07
12	0,008