

RESOLUÇÃO DE PROBLEMAS

CONCENTRAÇÃO

1- Qual o volume final em litros da mistura dos seguintes volumes de água: $5,4 \cdot 10^3 \mu\text{L}$, $2,36 \text{ mL}$ e $1,2 \cdot 10^{-3} \text{ L}$?

$$\left. \begin{array}{l} 5,4 \cdot 10^3 \mu\text{L} = 0,0054 \text{ L} \\ 2,36 \text{ mL} = 0,00236 \text{ L} \\ 1,2 \cdot 10^{-3} \text{ L?} = 0,0012 \text{ L} \end{array} \right\} \text{ volume total } 0,0896 \text{ L}$$

2- Qual a porcentagem de cobre no sulfato de cobre pentahidratado puro? E se o sal tivesse 95% de pureza?

a) Porcentagem de Cu no sal puro

$$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} \text{ massa molar} = 63,5 + 32 + 4 \cdot 16 + 5(16+2) = 249,5 \text{ g/mol}$$

$$249,5 \text{ g do sal contem } \dots\dots\dots 63,5 \text{ g Cu}$$

$$100 \text{ g conterão } \dots\dots\dots x$$

$$y = \frac{100 \cdot 63,5}{249,5} = 24,17 \quad \% \text{Cu} = 25,45$$

b-) Porcentagem de Cu no sal impuro

$$100 \text{ g do sal impuro contem } \dots\dots\dots 95 \text{ g do sal puro}$$

$$249,5 \text{ g do sal puro contem } \dots\dots\dots 63,5 \text{ g Cu}$$

$$95 \text{ g do sal puro contem } \dots\dots\dots y$$

$$y = \frac{95 \cdot 63,5}{249,5} = 24,17 \text{ g Cu}$$

$$100 \text{ g do sal impuro contem } 95 \text{ g de sal puro que contem } 24,17 \text{ g Cu}$$

$$\% \text{ Cu no sal impuro} = 24,17\%$$

3- Uma mistura de sais contém 20%N; 10%P e 8%K. Quantos quilogramas de N, P e K estão presentes em 500 kg dessa mistura?

$$100 \text{ kg da mistura contem } \dots\dots\dots 20 \text{ kg de N} \dots\dots\dots 10 \text{ kg de P} \dots\dots\dots 8 \text{ kg K}$$

$$500 \text{ kg da mistura conterão } \dots\dots x \dots\dots\dots y \dots\dots\dots z$$

$$x = 100 \text{ kg N} \quad y = 50 \text{ kg P} \quad z = 40 \text{ kg K}$$

4- Quantos mol de nitrato de cálcio existem em $1,2 \cdot 10^5 \text{ g}$ desse sal?

$$\text{massa molar } \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 = 40 + 2(14 + 3 \cdot 16) = 164 \text{ g/mol}$$

164 g de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ equivale a 1 mol

$1,2 \cdot 10^5$ g equivalerão ax

$$x = \frac{1,2 \cdot 10^5}{164} = 731,7 \text{ mols} \quad \text{A massa corresponde a } 731,7 \text{ mol}$$

5 - Qual a massa de potássio existente na mistura de 10g nitrato de potássio com 2000 mg de sulfato de potássio? Expressar o resultado em miligramas, em mol e em porcentagem.

KNO_3 massa molar = 101 g/mol

K_2SO_4 massa molar = 174 g/mol

101 g KNO_3 contem 39 g K

174g K_2SO_4 contem 78 g K

10 g conterãox

2 g conterão.....y

$$x = 3,861 \text{ g K}$$

$$y = 0,896 \text{ g K}$$

Na mistura de massa 12 gramas:

massa total K em mg = $3,861 + 0,896 = 4,758 \text{g}$ ou 4758 mg K

massa total em mol:

39g K correspondem a 1 mol

4,758g corresponderão a x

$$x = 0,122 \text{ mol K}$$

porcentagem

12 g100%

4,758g K..... %K

$$\%K = 39,65$$

6 - São misturados 0,5 kg de carbonato de cálcio a um produto com densidade $1,3 \text{ g cm}^{-3}$ e contendo originalmente $156 \text{ mg Ca kg}^{-1}$. Esse produto forma uma camada de 10 cm num tanque com $1,5 \text{ m}^2$ de área. Qual será o novo teor de cálcio do material?

$$\text{Volume do produto} = 1,5 \text{ m}^2 \times 0,10 \text{ m} = 0,15 \text{ m}^3 = 150.000 \text{ cm}^3$$

$$\text{Massa do produto} = V \cdot d = 150.000 \text{ cm}^3 \times 1,3 \text{ g cm}^{-3} = 195.000 \text{g} = 195 \text{ kg}$$

CaCO_3 massa molar = 100g/mol

100 kg CaCO_3 contem 40g Ca

0,5 kg conterão x

$$x = 0,2 \text{ kg ou } 200 \text{g Ca}$$

A adição do produto corresponderá a um acréscimo de 200g de Ca a 195 kg do produto

Ou seja : $200.000 \text{ mg Ca} / 195 \text{ kg} = 1025,6 \text{ mg/kg}$

Como o produto já contem cálcio, o novo teor será: $156 + 1025,6 = 1181,6 \text{ mg Ca kg}^{-1}$

7 - Quantos gramas de sulfato de potássio devem ser diluídos em 10^5 mL de água para se obter uma solução de concentração 25 mg L^{-1} de K?

A solução desejada contém

1 litro.....25 mg de K

100 litros x

x = 2500 mg ou 2,5g K

massa molar $K_2SO_4 = 174$

78g K estão contidos em..... 174 g K_2SO_4

2,5g estarão contidos em..... x

y = 5,58g K_2SO_4

8 - Quantos gramas de sulfato de sódio devem ser dissolvidos em 500 mL de água para se obter uma solução $0,02 \text{ mol L}^{-1} Na^+$?

número de mol de Na necessários: $n = 0,02 \text{ mol/L} \cdot 0,5 \text{ L} = 0,01 \text{ mol Na}$

massa molar $Na_2SO_4 = 142 \text{ g/mol}$

142 g de Na_2SO_4 corresponde a 1 mol Na_2SO_4 ou 2 mol Na

x g corresponderão a 0,01 mol Na

x = 0,71 g Na_2SO_4

9 - Quantos miligramas de potássio existem em 20 mL de uma solução de dicromato de potássio $0,02 \text{ mol L}^{-1}$?

número de mol de sal no volume de solução dado:

n = **0,020L** . $0,02 \text{ mol/L} = 0,0004 \text{ mol } K_2Cr_2O_7$

massa molar $K_2Cr_2O_7 = 294$

1 mol $K_2Cr_2O_7$ contem2 mol K..... ou 78g K

0,0004 mol $K_2Cr_2O_7$ conterão y

y = 0,0312 g ou **31,2 mg K**

10 - Diluem-se 25 mL de uma solução a 500 ml. A análise da solução diluída revela as concentrações $112 \text{ mg L}^{-1} K^+$; $25 \text{ mg L}^{-1} N$ e $28 \text{ mg L}^{-1} P$. Qual a concentração desses elementos na solução inicial em mol L^{-1} ?

Têm-se inicialmente 25 mL de uma solução que será chamada A

Por diluição, a partir dos 25 mL da solução A, serão obtidos 500 mL de uma solução B

1 litro de solução B contem..... 112 mg K 25 mg N 28 mg P

0,5 L de solução B contem x mg K y mg N z mg P

x = 56 mg K

y = 12,5 mg N

z = 14 mg P

Essas quantidades de K, N e P vieram de 25 mL da solução A:

25 mL de solução a contem 56 mg K12,5 mg N 14 mg P

1000 mL conterão x y z

x = 2240 mg K

y = 500 mg N

z = 560 mg P

11 - 20 mililitros de uma solução cuja concentração é 800 mg L^{-1} de CaCl_2 são transferidos para um balão volumétrico de 250 mL, completando-se o volume. Qual a concentração de íons cálcio e cloreto na solução diluída em mg L^{-1} ?

20 mL de solução inicial A são diluídos para se obter 250 mL de uma solução B

1000 mL de solução A contem.....800 mg CaCl_2

20 mL conterão..... x x = 16 mg CaCl_2

Esses mesmos 16 mg de CaCl_2 vão estar em 250 mL da solução B

massa molar $\text{CaCl}_2 = 111 \text{ g mol}^{-1}$

111 mg CaCl_2 contem40 mg Ca.....71 mg Cl

16 mg contem..... x y

$$x = 5,76 \text{ mg Ca} \quad y = 10,23 \text{ mg Cl}$$

Essas massas estão em 250 mL da solução diluída B, mas a concentração se refere a 1 Litro:

250 mL solução B contem 5,76 mg Ca10,23 mg Cl

1000mL contem x y

$$x = [\text{Ca}] = 23 \text{ mg L}^{-1} \quad y = [\text{Cl}] = 40,9 \text{ mg L}^{-1}$$

12 - Qual será a concentração de nitrogênio em mg L^{-1} nas soluções: $0,12 \text{ mol L}^{-1} \text{ KNO}_3$; $0,08 \text{ mol L}^{-1}$ de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ e $0,048 \text{ mol L}^{-1}$ de NH_4NO_3 ?

Solução $0,12 \text{ mol L}^{-1} \text{ KNO}_3$ será $0,12 \text{ mol L}^{-1} \text{ N}$

1 mol N corresponde a 14 g N

$$0,12 \times 14 = 1,68 \quad 0,12 \text{ mol L}^{-1} \text{ N} = 1,68 \text{ g L}^{-1} \text{ N}$$

Solução $0,08 \text{ mol L}^{-1} (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ será $0,16 \text{ mol L}^{-1} \text{ N}$

1 mol N corresponde a 14 g N

$$0,16 \times 14 = 2,24$$

$$0,16 \text{ mol L}^{-1} \text{ N} = 2,24 \text{ g L}^{-1} \text{ N}$$

Solução $0,048 \text{ mol L}^{-1} \text{ NH}_4\text{NO}_3$ será $0,096 \text{ mol L}^{-1} \text{ N}$

1 mol N corresponde a 14 g N

$$0,096 \times 14 = 1,34$$

$$0,048 \text{ mol L}^{-1} \text{ N} = 1,34 \text{ g L}^{-1} \text{ N}$$

13 - Quantos mililitros de uma solução $0,12 \text{ mol L}^{-1} \text{ K}_3\text{PO}_4$ devem ser adicionados a um balão de 500 mL para se obter uma solução $0,03 \text{ mol L}^{-1} \text{ K}^+$?

Solução A $\rightarrow 0,12 \text{ mol L}^{-1} \text{ K}_3\text{PO}_4$

Solução B $\rightarrow 0,03 \text{ mol L}^{-1} \text{ K}$

1000 ml de solução B contem 0,03 mol K

500 mL conterão x

$x = 0,015$ mol K

Essa quantidade de K será fornecida pela solução A

1000 mL de solução A contém 0,12 mol K_3PO_4 **0,36 mol K**

x mL conterão..... 0,015 mol K **x = 41,7 mL**

14 - Qual a massa de produto necessária para preparar 60 L de uma solução de concentração 1,3 % NaOH

100 g de solução 1,3 % NaOH devem conter 1,3 g NaOH

admitindo que a densidade da solução seja 1g/cm^3 ou 1 g/ml

100 mL de solução 1,3 % NaOH devem conter 1,3 g NaOH

0,1 L de solução 1,3 % NaOH contem..... 1,3 g NaOH

60 L de solução 1,3 % NaOH conterão..... x g NaOH **x = 780 g ou 0,78 kg NaOH**

15 - Dispõe-se de 650 kg de um xarope A contendo 25% em peso de sacarose. Pretende-se obter um xarope C com concentração 35% em sacarose misturando A com outro xarope B cuja concentração é 43% em sacarose. Qual a massa do xarope B necessária?

100 kg do xarope A contem..... 25 kg de sacarose

650 kg conterão..... x

$x = 162,5$ kg de sacarose

100 kg do xarope B contem..... 43 kg de sacarose

M kg do xarope B conterão y

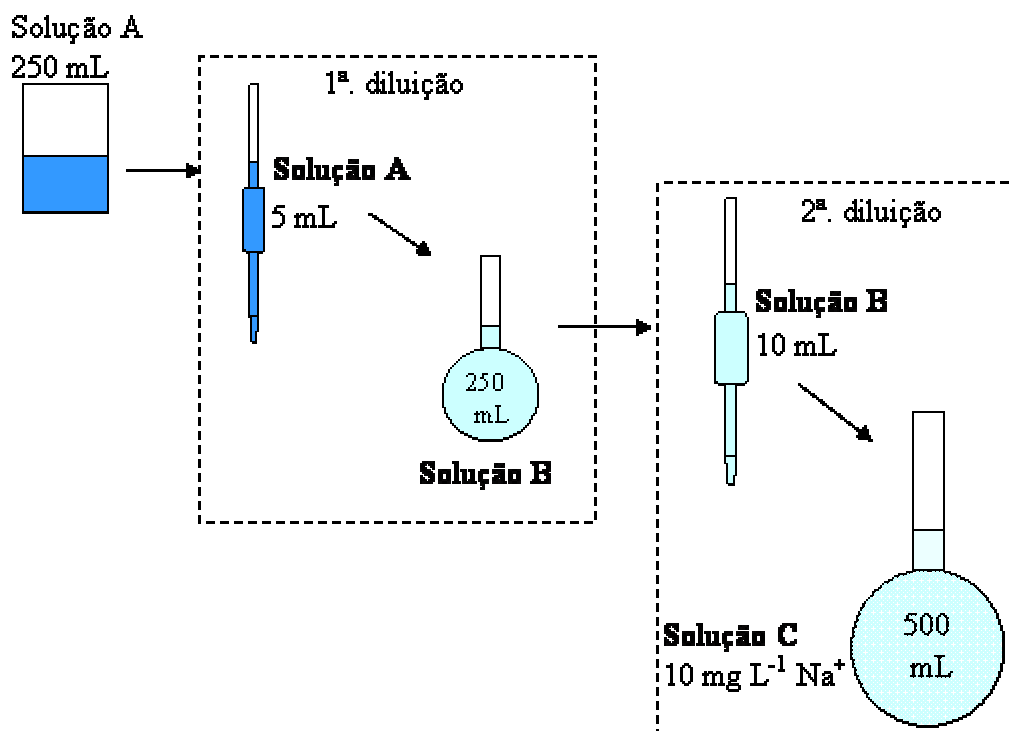
$y = 0,43$ M kg

Serão preparados, portanto, $(650+M)$ kg do xarope C que conterão $(162,5+0,43M)$ kg de sacarose

100 kg do xarope C devem contem.....35 kg de sacarose

$(650+M)$ kg do xarope C contem..... $(162,5+0,43M)$ **M= 812,5 KG**

16- Preparam-se 250 mL de uma solução A com uma massa m de NaCl. Tomam-se 5 mL dessa solução e dilui-se a 250 mL com água obtendo-se uma solução B. Em seguida, tomam-se 10 mL dessa solução B e dilui-se a 500 mL obtendo-se uma solução C. A concentração de sódio na solução C é 10 mg L^{-1} . Qual a massa m ?



Para cada etapa se aplica a fórmula da diluição. Começando-se a partir da 2ª diluição:

$$C_b \times V_b = C_c \times V_c$$

$$C_b \times 10 \text{ mL} = 500 \text{ mL} \times 10 \text{ mg/L} \quad C_c = 500 \text{ mg L}^{-1} \text{ Na}^+$$

Na 1ª diluição

$$C_a \times V_a = C_b \times V_b$$

$$C_a \times 5 \text{ mL} = 250 \text{ mL} \times 500 \text{ mg/L} \quad C_a = 25000 \text{ mg L}^{-1} \text{ Na}^+ \quad \text{ou} \quad 25 \text{ g L}^{-1} \text{ Na}^+$$

1000 mL da solução A contém 25 g Na^+

$$250 \text{ mL da solução A conterão } x \quad x = 6,25 \text{ g Na}^+$$

transformando Na^+ em NaCl

$$58,5 \text{ g de Na Cl contém } 23 \text{ g Na}^+$$

$$y \text{ g de NaCl conterão } 6,25 \text{ g Na}^+ \quad y = 15,9 \text{ g NaCl}$$

17- Acido clorídrico concentrado apresenta-se no comércio com densidade $1,19 \text{ g cm}^{-3}$ e porcentagem em peso de HCl igual a 38%. Qual volume desse produto deverá ser empregado para se preparar 2 L de solução $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ HCl?

Considerando 1 L do HCl comercial:

$$\text{Massa} = \text{Volume} \times \text{densidade} = 1000 \text{ cm}^3 \times 1,19 \text{ g/cm}^3 = 1190 \text{ g}$$

Massa (m) de HCl puro em 1 L de HCl comercial :

$$m = 1190 \text{ g} \times 0,38 = 452,2 \text{ g}$$

$$1 \text{ mol de HCl} \dots\dots \dots 37,5 \text{ g}$$

$$x \text{ mol} \dots\dots\dots 452,2 \text{ g} \quad x = 12 \text{ mol HCl}$$

A concentração do HCl comercial é 12 mol L⁻¹ de HCl

Preparo de 1 L de solução 0,05 mol L⁻¹ HCl

$$C_1 \times V_1 = C_2 \times V_2$$

$$12 \times V_1 = 1000 \times 0,05$$

$$V_1 = 4,17 \text{ mL}$$

18. Um alimento contém 70% de umidade e é dessecado para análise química. O material seco analisado apresenta 25 mg kg⁻¹ Ca²⁺; 18 mg kg⁻¹ Na⁺ e 24 mg kg⁻¹ K⁺. Se uma pessoa ingerir 12g do alimento *in natura*, quanto daqueles íons ela irá ingerir ?

100 g do alimento *in natura* contém 70 g de água e também 30 g de matéria seca

1000 g do alimento seco contém.....25 mg Ca²⁺18 mg Na⁺24 mg K⁺

30 g do alimento seco conterão.....x mg.. Ca²⁺y mg. Na⁺z mg K⁺

$$x = 0,75 \text{ mg} \quad y = 0,54 \text{ mg} \quad z = 0,72 \text{ mg}$$

Essas massas estarão contidas também em 100 g de alimento *in natura*

Em 100 g de alimento *in natura* existem 0,75 mg de Ca²⁺ 0,54 mg Na⁺ 0,72 mg K⁺

Em 12 g de alimento *in natura* existirão x y z

$$x = 0,09 \text{ mg Ca}^{2+} \quad y = 0,065 \text{ Na}^+ \quad z = 0,086 \text{ mg K}^+$$

19- O suco de laranja concentrado fabricado em uma indústria apresenta 65% em peso de sólidos dissolvidos. A laranja empregada nessa produção tem 45% em peso de suco, o qual na forma *in natura* contém 11,5% em peso de sólidos solúveis. Admitindo que na concentração do suco apenas a água seja evaporada, quantas toneladas de laranja seriam necessárias para produzir uma tonelada de suco concentrado?

1t ou 1000kg de suco concentrado contém.....650 kg de sólidos dissolvidos

100 kg de suco de laranja *in natura* contem.....11,5 kg de sólidos dissolvidos

x.....650 kg de sólidos dissolvidos

$$x = 56.522 \text{ kg de suco } in \text{ natura}$$

100 kg de laranja contém 45 kg de suco

$$y \dots\dots\dots 56.522 \text{ kg}$$

$$y = 125.600 \text{ kg ou } 125,6 \text{ toneladas de laranjas}$$

20- Um caldo de cana apresenta 20 % em peso de açúcares dissolvidos. Quanta água deve ser evaporada de 200 kg desse caldo para se obter um xarope com 50% em peso de açúcares?

100 kg de caldo contém20 kg de açúcares

200 kg de caldo conterãox kg

x = 40 kg de açúcares

100 kg de xarope contem50 kg de açúcares

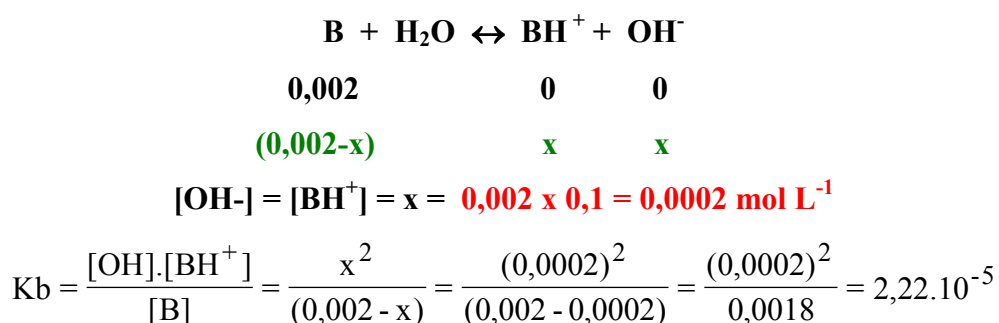
y.....40 kg de açúcares

y = 80 kg de xarope

Como 200 kg de caldo dão origem a 80 kg de xarope, deverão ser evaporados 120 kg de água

EQUILÍBRIO QUÍMICO

1 - Em uma solução $0,002 \text{ mol L}^{-1}$ de uma base sabe-se que 10% das moléculas são ionizadas. Calcule a constante de ionização.



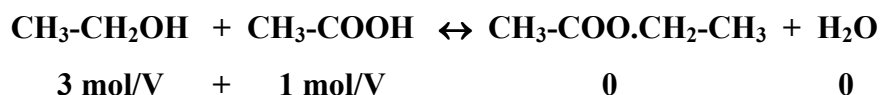
2 - Misturam-se 138g de álcool etílico ($\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{OH}$) e 60g de ácido acético ($\text{CH}_3\text{-COOH}$). Sabendo-se que 90,5% do ácido foi esterificado, calcular a constante de equilíbrio dessa reação em termos de concentração.

Massa molar álcool etílico = 46 g/mol 138 g de álcool = 3 mol

Massa molar ácido acético = 60g/mol 60 g de ácido = 1 mol

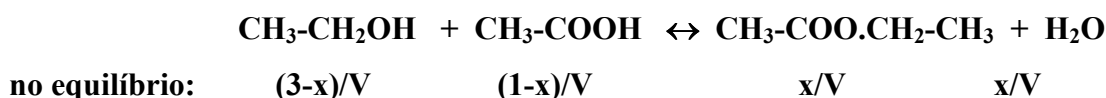
Volume total = V litros

tempo zero :



x mol de ácido reagem com x mol de álcool e produzem x mol de éster e x mol de água.

Restam no equilíbrio:



Se 90,5% do ácido foi esterificado:

$$[\text{ester}] = [\text{H}_2\text{O}] = \frac{90,5}{100} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{V} = \frac{0,905}{V} \text{ mol/L} \quad x = 0,905$$

$$K = \frac{[\text{ester}] \cdot [\text{água}]}{[\text{álcool}] \cdot [\text{ácido}]} = \frac{\frac{x}{V} \cdot \frac{x}{V}}{\frac{(1-x)}{V} \cdot \frac{(3-x)}{V}} = \frac{\frac{0,905}{V} \cdot \frac{0,905}{V}}{\frac{(1-x)}{V} \cdot \frac{(3-x)}{V}} = \frac{(0,905)^2}{(1-x)(3-x)} = \frac{0,819}{0,095 \cdot 2,095} = 4,11$$

3 - Os óxidos de nitrogênio N_2O_4 e NO_2 participam do equilíbrio: $\text{N}_2\text{O}_4 \leftrightarrow 2\text{NO}_2$. Sabendo-se que nesse equilíbrio tem-se uma massa total de 0,764g ou 0,012 mol desses gases, ocupando

um volume total de 0,486 L, calcule a constante desse equilíbrio em termos de concentração.

Massa de NO₂ = x gramas

Massa molar N₂O₄ = 92g/mol

Massa de N₂O₄ = y gramas

Massa molar NO₂ = 46g/mol

$$x + y = 0,764 \text{ g}$$

$$\frac{x}{46} + \frac{y}{92} = 0,012 \text{ mol}$$

$$\frac{x}{46} + \frac{(0,764 - x)}{92} = 0,012 \text{ mol}$$

$$x + 2 \cdot (0,764 - x) = 1,104$$

$$x = 0,424 \text{ g NO}_2$$

$$y = 0,340 \text{ g N}_2\text{O}_4$$

$$\text{número de mol de NO}_2 = 0,424 / 46 = 0,00922$$

$$\text{número de mol de N}_2\text{O}_4 = 0,340 / 92 = 0,00370$$

$$\text{volume total} = 0,486 \text{ L}$$

$$K = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]} = \frac{\left(\frac{0,00922}{0,486}\right)^2}{\frac{0,00370}{0,486}} = 0,047$$

4 - 240 kg de ácido acético são misturados a 138 kg de álcool etílico. Qual a quantidade em peso de todas as substâncias presentes quando o equilíbrio for atingido, sabendo-se que K_c = 4?

Massa molar álcool etílico = 46g/mol

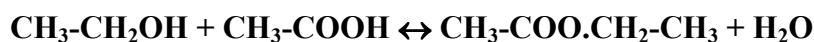
Número de mol = 138 g de álcool/46 = 3 mol

Massa molar ácido acético = 60g/mol

Número de mol = 240 g de ácido/60 = 4 mol

x mol de ácido reagem com x mol de álcool e produzem x mol de éster e x mol de água.

Restam no equilíbrio:



tempo zero	3 mol/V	+	4 mol/V		0		0
no equilíbrio	(3-x)/V		(4-x)/V		x/V		x/V

$$K = 4 = \frac{[\text{ester}] \cdot [\text{água}]}{[\text{alcohol}] \cdot [\text{ácido}]} = \frac{\frac{x}{V} \cdot \frac{x}{V}}{\frac{(3-x)}{V} \cdot \frac{(4-x)}{V}} = \frac{x^2}{(3-x)(4-x)}$$

$$3x^2 - 28x + 48 = 0$$

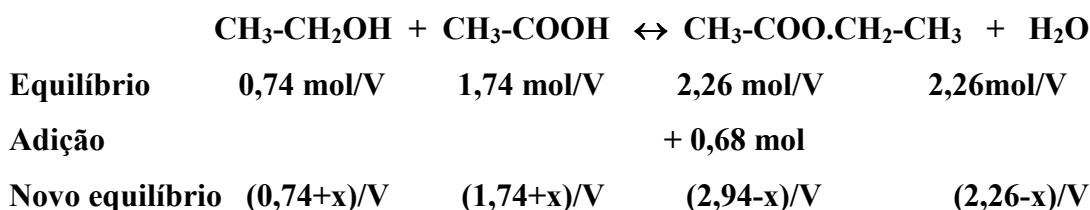
$$x_1 = 2,26$$

$$x_2 = 7,07(\text{desprezada})$$

$$\text{massa de ácido acético} = (4-x) \text{ mol} = 1,74 \text{ mol} = 104,4\text{g}$$

$$\begin{aligned} \text{massa de \u00e1lcool et\u00edlico} &= (3-x) \text{ mol} = 0,74 \text{ mol} = \mathbf{34,0g} \\ \text{massa do \u00e9ster} &= x = 2,26 \text{ mol} = \mathbf{198,9 g} \\ \text{massa de \u00e1gua} &= x = 2,26 \text{ mol} = \mathbf{40,7 g} \end{aligned}$$

5 - Atingido o equil\u00edbrio no problema anterior, foram adicionados ao sistema 60 kg de acetato de etila (88g/mol); quais ser\u00e3o as quantidades de todas as subst\u00e2ncias presentes no novo equil\u00edbrio?



Os 0,68 mol de \u00e9ster adicionados fazem o equil\u00edbrio deslocar para a esquerda. Ent\u00e3o x mol de \u00e9ster reagem com x mol de \u00e1gua, decrescendo suas concentra\u00e7\u00f5es, e produzem mais x mol de \u00e1cido e x mol de \u00e1lcool, aumentando as concentra\u00e7\u00f5es destes.

$$K = 4 = \frac{[\text{ester}].[\u00e1gua]}{[\text{\u00e1lcool}].[\u00e1cido]} = \frac{\frac{(2,94-x)}{V} \cdot \frac{(2,26-x)}{V}}{\frac{(0,74+x)}{V} \cdot \frac{(1,74+x)}{V}} = \frac{x^2 - 5,20x + 6,64}{x^2 + 2,48x + 1,29}$$

$$x^2 + 5,04 x - 0,493 = 0 \qquad x = \mathbf{0,096}$$

$$\begin{aligned} \text{massa de \u00e1cido ac\u00e9tico} &= (1,74+x) \text{ mol} = 1,84 \text{ mol} = \mathbf{110,4g} \\ \text{massa de \u00e1lcool et\u00edlico} &= (0,74+x) \text{ mol} = 0,84 \text{ mol} = \mathbf{38,6g} \\ \text{massa do \u00e9ster} &= (2,94-x) \text{ mol} = 2,84 \text{ mol} = \mathbf{249,9 g} \\ \text{massa de \u00e1gua} &= (2,26-x) \text{ mol} = 2,16 \text{ mol} = \mathbf{38,9 g} \end{aligned}$$

6- Em solu\u00e7\u00e3o, frutose e glicose participam do equil\u00edbrio:



Preparou-se uma solu\u00e7\u00e3o 0,244 mol L⁻¹ de frutose a 25\u00b0C e observou-se que atingido o equil\u00edbrio a concentra\u00e7\u00e3o baixou para 0,113 mol L⁻¹. Qual a constante de equil\u00edbrio e qual a porcentagem de frutose convertida a glicose?

$$K = \frac{[\text{glicose}]}{[\text{frutose}]} = \frac{(0,244 - 0,113)}{0,113} = \frac{0,131}{0,113} = 1,16$$

$$\% \text{ convertida} = 0,131 \times 100/0,244 = \mathbf{46,3\%}$$

7 - A pressão de CO₂ é 0,236 atm a 800°C no equilíbrio mencionado logo abaixo. Pede-se a fração de CaCO₃ remanescente quando 200 g desse composto são aquecidos a 800°C em um recipiente de 2L.



$$P V = n R T$$

$$0,236 \text{ atm} \cdot 2\text{L} = n \cdot 0,082 (\text{atm L}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot 1073 \text{ K}$$

$$n = 0,00536 \text{ mols de CO}_2$$

A massa inicial de 200 g de CaCO₃ corresponde a 2 mols e como foram consumidos 0,00536 mols para produzir CO₂ sobram no equilíbrio:

$$2 - 0,00536 = 1,9946 \text{ mols ou } 199,46 \text{ g de CaCO}_3$$

o que representa 99,73% do carbonato inicialmente presente.

8- A constante de equilíbrio K_c para a reação indicada abaixo é 54,3 a 430°C. No início da reação existem 0,714 mol H₂, 0,984 mol I₂ e 0,886 mol HI em uma câmara de 2,4 L. Calcular as concentrações dos gases no equilíbrio.



$$\text{No equilíbrio :} \quad K = 54,3 = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2] \cdot [\text{I}_2]}$$

$$\text{Fora do equilíbrio} \quad Q = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2] \cdot [\text{I}_2]} = \frac{0,369^2}{0,298 \cdot 0,410} = 1,11$$

Como $Q < K$, para que 1,11 se altere para 54,4, a concentração de produto HI deverá aumentar e as concentrações dos reagentes devem diminuir, ou seja, uma fração x dos reagentes será consumida.

$$K = 54,3 = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2] \cdot [\text{I}_2]} = \frac{(0,369 + 2x)^2}{(0,298 - x) \cdot (0,410 - x)}$$

$$x^2 - 0,7936 x + 0,1292 = 0$$

$$x' = 0,2287 \quad x'' = 0,5649 \text{ (desprezada)}$$

Situação do sistema	H ₂ (g)	I ₂ (g)	HI (g)	
	mol L ⁻¹			
Não equilíbrio - composição inicial	0,298	0,410	0,369	Q = 1,11
Concentrações no equilíbrio	(0,298 - x)	(0,410 - x)	(0,369 + 2x)	K = 54,3
	0,0693	0,1813	0,8264	

9 - Tem-se um valor de $4,5 \cdot 10^{-8}$ para a constante de equilíbrio K_p para a reação:



Sendo a pressão de vapor de Br_2 líquido é 0,28 atm calcular a constante K_p para o equilíbrio:



A pressão de vapor corresponde ao equilíbrio: $\text{Br}_2(\text{l}) \leftrightarrow \text{Br}_2(\text{g})$. Têm-se então os equilíbrios:

Equilíbrio 1	$\text{H}_2(\text{g}) + \text{Br}_2(\text{l}) \leftrightarrow 2 \text{HBr}(\text{g})$	$K_p = 4,5 \cdot 10^{-8}$
Equilíbrio 2	$\text{Br}_2(\text{l}) \leftrightarrow \text{Br}_2(\text{g})$	$K_p = 0,28$
Equilíbrio 3	$\text{H}_2(\text{g}) + \text{Br}_2(\text{g}) \leftrightarrow 2 \text{HBr}(\text{g})$	$K_p = ?$

Nota-se que o equilíbrio 3 pode ser representado como a soma dos equilíbrios 1 e 2, desde que o equilíbrio 2 seja invertido (... e sua constante também!). Quando se somam os equilíbrios, a constante do equilíbrio resultante é igual ao produto das constantes:

Equilíbrio 1	$\text{H}_2(\text{g}) + \cancel{\text{Br}_2(\text{l})} \leftrightarrow 2 \text{HBr}(\text{g})$	$K_p = 4,5 \cdot 10^{-8}$
Equilíbrio 2	$\text{Br}_2(\text{g}) \leftrightarrow \cancel{\text{Br}_2(\text{l})}$	$K_p = 3,57$
Equilíbrio 3	$\text{H}_2(\text{g}) + \text{Br}_2(\text{g}) \leftrightarrow 2 \text{HBr}(\text{g})$	$K_p = 3,57 \times 4,5 \cdot 10^{-8}$

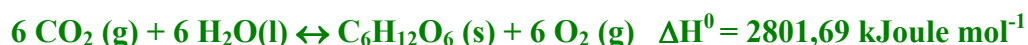
$K_p \text{ equilíbrio 3} = 1,61 \cdot 10^{-7}$

10- Hipoxia é a deficiência de O_2 nos tecidos, que ocorre quando se viaja para altitudes elevadas, que causa náuseas, dor de cabeça, fadiga e, em casos graves, coma e morte. Pessoas que habitam cidades de elevada altitude se adaptam e tem maior teor de hemoglobina no sangue. Muito simplificada o transporte de O_2 por moléculas de hemoglobina (Hb) pode ser representada pelo equilíbrio:



Discuta o tema, usando o conceito de equilíbrio químico

11 - A equação que representa o equilíbrio químico da fotossíntese é:



o que ocorre se:

- a concentração de CO_2 aumenta
- a pressão de O_2 aumenta
- metade da glicose for removida do sistema

- a pressão total for diminuída
- a temperatura do sistema aumenta
- um catalisador for adicionado

12 - Consegue-se dissolver 0,76 L de CO₂ em 1 litro de água a 25° C e sob 1 atm de pressão desse gás. Calcule a concentração em mol L⁻¹ de CO₂ em água exposta à atmosfera, que contém em média 0,036 % em volume de CO₂.

1 mol de gás (25° C e 1 atm) ocupa 24,5 L
 x mol de gás ocupam 0,76 L x = 0,031 mol
 a concentração em mol L⁻¹ será 0,031 mol L⁻¹

Pela lei de Henry a concentração de um gás dissolvido é diretamente proporcional à pressão parcial desse gás em contato com a solução:

$$[\text{CO}_2] = K_H \times p_{\text{CO}_2}$$

Assim a constante K_H para o CO₂ é

$$K_H = \frac{[\text{CO}_2]}{p_{\text{CO}_2}} = \frac{0,031 \text{ mol/L}}{1 \text{ atm}} = 0,031 \frac{\text{mol}}{\text{L.atm}}$$

a concentração de CO₂ na atmosfera é 0,036% , a pressão parcial de CO₂ na atmosfera pode ser considerada como proporcional à fração volumétrica de CO₂ no ar:

$$p_{\text{O}_2} = \frac{0,036 \text{ L de CO}_2}{100 \text{ L de ar}} \times 1 \text{ atm} = 0,00036 \text{ atm}$$

Aplicando novamente a lei de Henry

$$[\text{CO}_2] = 0,031 \text{ mol L}^{-1} \text{ atm}^{-1} \times 0,00036 \text{ atm} = \mathbf{1,12 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}}$$

13- A solubilidade de O₂ sob pressão de 1 atm, na água a 25 °C , é 1,38 · 10⁻³ mol L⁻¹. Qual será a concentração de oxigênio na água exposta a atmosfera que contém 21 % de O₂?

Pela lei de Henry a concentração de um gás dissolvido é diretamente proporcional à pressão parcial desse gás em contato com a solução:

$$[\text{O}_2] = K_H \times p_{\text{O}_2}$$

Assim a constante K para o O₂ é

$$K = \frac{[\text{O}_2]}{p_{\text{O}_2}} = \frac{1,38 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}}{1 \text{ atm}} = 1,38 \cdot 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{L.atm}}$$

a concentração de O_2 na atmosfera é 0,21 %, a pressão parcial de O_2 na atmosfera pode ser considerada como proporcional à fração volumétrica de O_2 no ar:

$$pO_2 = \frac{21 \text{ L de } O_2}{100 \text{ L de ar}} \times 1 \text{ atm} = 0,21 \text{ atm}$$

Aplicando novamente a lei de Henry

$$[O_2] = 0,00138 \text{ mol L}^{-1} \text{ atm}^{-1} \times 0,21 \text{ atm} = 2,90 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$$

13- Um mergulhador respira ar contendo 80% de nitrogênio a profundidade de 120 m. O que ocorre quando esse mergulhador retorna rapidamente a superfície? Cada 10 m de água corresponde a 1 atm de pressão e a temperatura é constante e igual a 25°C. 1 mol de gás a 298 K ocupa 24,45 L e a constante da lei de Henry (K_H) do gás nitrogênio é $7,23 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1} \text{ atm}^{-1}$.

A 120 m de profundidade a pressão total de 13 atm, soma da pressão atmosférica na superfície com 12 atm, devidas a profundidade da água. Assim, a pressão parcial de N_2 no ar que o mergulhador respira será de:

$$pN_2 = \frac{80 \text{ L de } N_2}{100 \text{ L de ar}} \times 13 \text{ atm} = 10,4 \text{ atm}$$

Pela lei de Henry a concentração de N_2 dissolvida no sangue será:

$$[N_2] = K_H \times pN_2$$

$$[N_2] = 10,4 \text{ atm} \times 7,23 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1} \text{ atm}^{-1} = 7,52 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$

quando o mergulhador voltar à superfície a pressão atmosférica será igual a 1 atm e a pressão parcial de N_2 :

$$pN_2 = \frac{80 \text{ L de } N_2}{100 \text{ L de ar}} \times 1 \text{ atm} = 0,8 \text{ atm}$$

a concentração de N_2 dissolvida no sangue quando o mergulhador estiver na superfície será:

$$[N_2] = K_H \times pN_2$$

$$[N_2] = 0,8 \text{ atm} \times 7,23 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1} \text{ atm}^{-1} = 5,78 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$$

se a descompressão for muito rápida o N_2 dissolvido no sangue será despreendido na forma de bolhas num total de:

$$(7,52 \cdot 10^{-3} - 5,78 \cdot 10^{-4}) = 6,94 \text{ mol L}^{-1} \text{ de } N_2$$

a 25°C 1 mol de gás ocupa 24,45 L:

$$6,94 \cdot 10^{-3} \times 24,45 \text{ L mol}^{-1} = 0,165 \text{ L}$$

Ou seja seriam expelidos na forma de bolhas 165 mL de N₂ por litro de sangue

14- Num recipiente de 3 L de capacidade a 25°C são colocados 500 g de CaCl₂ anidro como agente dessecador. O equilíbrio entre a forma anidra do sal CaCl₂ e a forma hidratada é:



a- Qual a massa de água contida no ar do recipiente quando se atinge o equilíbrio?

b- Quando 20 g de um material contendo 5 % de umidade for colocado no frasco quanto sal anidro será hidratado?

c- Qual será a pressão de vapor de água no interior do frasco após 200 g do CaCl₂ tiver sido hidratado?

a-

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T$$

$$8 \cdot 10^{-4} \cdot 3 = n \cdot 0,082 \cdot 298 \quad n = 9,82 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$$

b-

$$m = \frac{5}{100} \cdot 20\text{g} = 1 \text{ g H}_2\text{O} \text{ ou } \frac{1}{18} = 0,056 \text{ mol}$$

1 mol de água consome..... $\frac{1}{2}$ mol de CaCl₂ anidro

0,056 de água consomem..... x

$$x = 0,028 \text{ mol CaCl}_2 \text{ ou } 3,11 \text{ g}$$

15 - Um refrigerante é preparado pela dissolução de CO₂ a 3 atm em água contendo aromatizantes e açúcar com e seladas em latas de alumínio. Qual o volume de CO₂ liberado quando uma lata de 335 mL é aberta a 1 atm de pressão e 20°C ambiente e todo gás escapa? Dado: a 20°C, a constante K_H da lei de Henry para CO₂ é 2,3 x 10⁻² mol. L⁻¹. atm⁻¹

$$\text{Lei de Henry: } S (\text{mol L}^{-1}) = K_H \times P (\text{atm})$$

$$S = 2,3 \cdot 10^{-2} \text{ mol. L}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1} \times 3 \text{ atm} = 6,9 \times 10^{-2} \text{ mol. L}^{-1}$$

$$\text{Moles of CO}_2 \text{ na lata de 335 mL} = 6,9 \times 10^{-2} \text{ mol. L}^{-1} \times 0,335 \text{ L} = 0,023 \text{ mol}$$

$$V (1 \text{ atm, } 20^\circ\text{C}) = n \frac{RT}{P} = 0,023 \times 0,082 \times 293/1 = 0.55 \text{ L}$$

ATIVIDADE IÔNICA

1- Indique as concentrações de todos os íons em mg L^{-1} e em mol L^{-1} em uma solução preparada pela dissolução de 2,5 g de CaCl_2 e 1,5 g de K_2SO_4 em 2 L de água.

Dados: Ca = 40, K = 30, Cl = 35,5, S = 32, O = 16.

$$2,5 \text{ g L}^{-1} \text{ CaCl}_2 = 2,5/111 = 0,0225 \text{ mol}$$

$$[\text{CaCl}_2] = 0,0225 \text{ mol}/2\text{L} = 0,0113 \text{ mol L}^{-1} \quad (\text{cuidado para não esquecer que o volume final da solução é 2L})$$

$$1,5 \text{ g L}^{-1} \text{ K}_2\text{SO}_4 = 1,5/174 = 0,00862 \text{ mol}$$

$$[\text{K}_2\text{SO}_4] = 0,00862 \text{ mol}/2\text{L} = 0,00431 \text{ mol L}^{-1}$$

$$\text{Solução } 0,0113 \text{ mol L}^{-1} \text{ CaCl}_2 \Rightarrow 0,0113 \text{ mol L}^{-1} \text{ Ca}^{+2} = 452 \text{ mg L}^{-1}$$

$$0,0225 \text{ mol L}^{-1} \text{ Cl}^- = 799 \text{ mg L}^{-1}$$

$$\text{Solução } 0,00431 \text{ mol L}^{-1} \text{ K}_2\text{SO}_4 \Rightarrow 0,00862 \text{ mol L}^{-1} \text{ K}^+ = 336 \text{ mg L}^{-1}$$

$$0,00431 \text{ mol L}^{-1} \text{ SO}_4^{-2} = 414 \text{ mg L}^{-1}$$

2- Qual a razão de se empregar o parâmetro atividade no lugar de concentração?

3- Calcular a força iônica da solução mencionada no problema 1.

Atenção: sempre são usadas concentrações em mol L^{-1} , jamais em mg L^{-1} ou g L^{-1}

$$\mu = 1/2 \cdot [c_1 \cdot (z_1)^2 + c_2 \cdot (z_2)^2 + \dots + c_n \cdot (z_n)^2]$$

$$\mu = 1/2 \cdot [0,0113 \cdot (-2)^2 + 0,0225 \cdot (-1)^2 + 0,00862 \cdot (+1)^2 + 0,00431 \cdot (-2)^2]$$

$$\mu = 1/2 [0,0113 \cdot 4 + 0,0225 \cdot 1 + 0,00862 \cdot 1 + 0,00431 \cdot 4]$$

$$\mu = 1/2 \cdot [0,0452 + 0,0225 + 0,00862 + 0,0172] = 1/2 \cdot (0,09352)$$

$$\mu = 0,04678$$

4- Na equação de Debye-Huckel quais parâmetros se referem: ao íon envolvido; aos demais íons presentes na solução e ao solvente?

5- Qual a atividade do íon Cl^- na solução aquosa do problema 1? Usar a equação de Debye-Huckel completa e a equação da lei limite.

$$\log f_i = -\frac{0,509 \cdot (-1)^2 \cdot \sqrt{0,04678}}{1 + 3 \cdot 10^{-8} \cdot 0,329 \cdot 10^8 \cdot \sqrt{0,04678}} = -\frac{0,1101}{1,2135} = -0,09073$$

$$f_{\text{Cl}^-} = 0,811$$

$$a_i = f_i \cdot c_i = 0,0225 \cdot 0,811$$

$$a_{\text{Cl}^-} = 0,0182$$

$$\log f_i = -0,509 \cdot (-1)^2 \cdot \sqrt{0,04678} = -0,1101$$

$$f_{Cl} = 0,776$$

$$a_i = f_i \cdot c_i = 0,0225 \cdot 0,029$$

$$a_{Cl} = 0,0175$$

O uso da equação limite de Debye Huckel induz um erro de 4,1% no calculo da atividade

Atenção: os erros mais freqüentes no uso da equação de Debye-Huckel são:

- esquecer do sinal negativo
- no denominador, efetuar a soma antes de efetuar as multiplicações
- não saber calcular o antilog

6- Numa solução aquosa as concentrações de Ca^{+2} , Al^{+3} e Na^{+} são iguais. O que se pode discutir a respeito das atividades desses íons nessa solução? A força iônica da solução é 0,001, suficientemente baixa para que possa ser usada a lei limite de Debye-Huckel.

$$\text{Para } Na^{+}: \log f_i = -0,509 \cdot (+1)^2 \cdot \sqrt{0,001} = -0,0161 \quad f_i = 0,964$$

$$\text{Para } Ca^{2+}: \log f_i = -0,509 \cdot (+2)^2 \cdot \sqrt{0,001} = -0,1449 \quad f_i = 0,862$$

$$\text{Para } Al^{3+}: \log f_i = -0,509 \cdot (+3)^2 \cdot \sqrt{0,001} = -0,6438 \quad f_i = 0,716$$

As atividades dos íons serão tanto menores quanto maiores as suas cargas

7- A atividade do íon K^{+} em um a solução de força iônica 0,045 é igual a $3,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. São adicionados 0,03 mol de NaCl a 1 litro dessa solução. Qual será o novo valor de atividade do íon K^{+} ?

Solução inicial: $a_{K^{+}} = [K^{+}] \cdot f_K$

$$\log f_K = -\frac{0,509 \cdot (+1)^2 \cdot \sqrt{0,045}}{1 + (3 \cdot 10^{-8} \cdot 0,329 \cdot 10^8 \cdot \sqrt{0,045})} = -\frac{0,1080}{1,2094} = -0,0893 \quad f_K = 0,814$$

$$\text{assim } [K^{+}] = a_{K^{+}}/f_K = 3,5 \cdot 10^{-3}/0,814 = 4,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$

Com, a adição NaCl a força iônica da solução inicial irá aumentar em:

$$\mu = \frac{1}{2} [0,03 \cdot (+1)^2 + 0,03 \cdot (-1)^2] = 0,03$$

nova força iônica $\mu = 0,045 + 0,03 = 0,075$

$$\log f_K = -\frac{0,509 \cdot (+1)^2 \cdot \sqrt{0,075}}{1 + (3 \cdot 10^{-8} \cdot 0,329 \cdot 10^8 \cdot \sqrt{0,075})} = -\frac{0,1394}{1,2703} = -0,1097 \quad f_K = 0,777$$

$$a_K = 4,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \times 0,777 = 3,34 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$

Resposta : $3,34 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$

8- 3,54 g de CaCl_2 e 2,56 g K_2SO_4 são dissolvidos em água e o volume completado a 2 L. Pede-se a atividade dos íons K^+ e Ca^{+2} na solução obtida. e uma comparação entre os resultados.

9- Calcular o coeficiente de atividade do íon Ca^{+2} em soluções de forças iônicas: (a) $\mu = 0,001$; (b) $\mu = 0,01$ e (c) $\mu = 0,1$. Discutir os valores encontrados.

$$\log f_{\text{Ca}} = - \frac{0,509 \cdot (+2)^2 \cdot \sqrt{0,001}}{1 + (6 \cdot 10^{-8} \cdot 0,329 \cdot 10^8 \cdot \sqrt{0,001})} = - \frac{0,0644}{1,0624} = -0,0606 \quad f_{\text{Ca}} = 0,870$$

$$\log f_{\text{Ca}} = - \frac{0,509 \cdot (+2)^2 \cdot \sqrt{0,01}}{1 + (6 \cdot 10^{-8} \cdot 0,329 \cdot 10^8 \cdot \sqrt{0,01})} = - \frac{0,2036}{1,1974} = -0,1700 \quad f_{\text{Ca}} = 0,676$$

$$\log f_{\text{Ca}} = - \frac{0,509 \cdot (+2)^2 \cdot \sqrt{0,1}}{1 + (6 \cdot 10^{-8} \cdot 0,329 \cdot 10^8 \cdot \sqrt{0,1})} = - \frac{0,6438}{1,6242} = -0,3964 \quad f_{\text{Ca}} = 0,401$$

Comprova-se numericamente que o aumento da força iônica da solução promove uma diminuição no coeficiente de atividade. Um aumento de 100 vezes na força iônica faz o coeficiente de atividade cair mais que 50%

10- A atividade do íon Al^{+3} numa solução de força iônica 0,005 é 0,002 mol L^{-1} . Qual será a atividade do íon Al^{+3} se força iônica dessa mesma solução for dobrada?

$$\log f_{\text{Al}} = - \frac{0,509 \cdot (+3)^2 \cdot \sqrt{0,005}}{1 + (9 \cdot 10^{-8} \cdot 0,329 \cdot 10^8 \cdot \sqrt{0,005})} = - \frac{0,3239}{1,2094} = -0,2678 \quad f_{\text{Al}} = 0,540$$

$$[\text{Al}] = a_{\text{Al}} / f_{\text{Al}} = 0,002 / 0,54 = 0,0037 \text{ mol L}^{-1}$$

na nova situação a concentração analítica permanece a mesma, mas a atividade se altera:

$$\log f_{\text{Al}} = - \frac{0,509 \cdot (+3)^2 \cdot \sqrt{0,01}}{1 + (9 \cdot 10^{-8} \cdot 0,329 \cdot 10^8 \cdot \sqrt{0,01})} = - \frac{0,4581}{1,2961} = -0,3534 \quad f_{\text{Al}} = 0,443$$

$$a_{\text{Al}} = [\text{Al}] \cdot f_{\text{Al}} = 0,0037 \cdot 0,443 = 0,00164$$

11- São preparadas duas soluções:

Solução A : são misturados 20 mL solução 0,05 mol L^{-1} AlCl_3 e 20 mL solução 0,08 mol L^{-1} KNO_3 , completando-se o volume a final 100 mL. Calcular a atividade do íon Al^{+3}

Solução B: são misturados 20 mL solução 0,30 mol L^{-1} NaCl e 20 mL solução 0,08 mol L^{-1} KNO_3 , completando-se o volume final a 100 mL. Calcular a atividade do íon Na^+ .

Pergunta-se ainda:

- Em que essas duas soluções são semelhantes?

- Compare os valores de coeficiente atividade de Al^{3+} de Na^+

Solução A:

as diluições efetuadas de 20 mL em 100 mL fazem as contrações finais dos sais caírem 5 vezes:

$$[\text{AlCl}_3] = 0,010 \text{ mol L}^{-1} \text{ e assim: } [\text{Al}^{3+}] = 0,01 \text{ mol L}^{-1} \text{ e } [\text{Cl}^-] = 0,03 \text{ mol L}^{-1}$$

$$[\text{KNO}_3] = 0,016 \text{ mol L}^{-1} \text{ e assim: } [\text{K}^+] = 0,016 \text{ mol L}^{-1} \text{ e } [\text{NO}_3^-] = 0,016 \text{ mol L}^{-1}$$

$$\mu = 1/2 \cdot [0,01 \cdot (+3)^2 + 0,03 \cdot (-1)^2 + 0,0016 \cdot (+1)^2 + 0,0016 \cdot (-1)^2] = 0,076$$

$$\log f_{\text{Al}} = - \frac{0,509 \cdot (+3)^2 \cdot \sqrt{0,076}}{1 + (9 \cdot 10^{-8} \cdot 0,329 \cdot 10^8 \cdot \sqrt{0,076})} = - \frac{1,2629}{1,8163} = -0,6953 \quad \mathbf{f_{Al} = 0,202}$$

$$\mathbf{a_{Al} = 0,01 \cdot 0,202 = 0,00202}$$

Solução B:

as diluições efetuadas de 20 mL em 100 mL fazem as contrações finais dos sais caírem 5 vezes:

$$[\text{NaCl}] = 0,06 \text{ mol L}^{-1} \text{ e assim: } [\text{Na}^+] = 0,06 \text{ mol L}^{-1} \text{ e } [\text{Cl}^-] = 0,06 \text{ mol L}^{-1}$$

$$[\text{KNO}_3] = 0,016 \text{ mol L}^{-1} \text{ e assim: } [\text{K}^+] = 0,016 \text{ mol L}^{-1} \text{ e } [\text{NO}_3^-] = 0,016 \text{ mol L}^{-1}$$

$$\mu = 1/2 \cdot [0,06 \cdot (+1)^2 + 0,06 \cdot (-1)^2 + 0,0016 \cdot (+1)^2 + 0,0016 \cdot (-1)^2] = 0,076$$

$$\log f_{\text{Na}} = - \frac{0,509 \cdot (+1)^2 \cdot \sqrt{0,076}}{1 + 4 \cdot 10^{-8} \cdot 0,329 \cdot 10^8 \cdot \sqrt{0,076}} = - \frac{1,4032}{1,3628} = -0,1030 \quad \mathbf{f_{Na} = 0,789}$$

$$\mathbf{a_{Na} = 0,06 \cdot 0,789 = 0,00473}$$

As soluções A e B tem a mesma força iônica

Embora as soluções A e B tenham força iônica igual, o coeficiente de atividade do íon Al^{3+} é bem menor que o do Na^+ , porque um íon trivalente sofre muito mais os efeitos inter iônicos que um íon monovalente.

12- Tem-se dois volumes iguais de uma mesma solução de Ca^{+2} . Em um volume é dissolvido um certo número de mols de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, enquanto que no outro é dissolvido o mesmo número de mols de KNO_3 . Compare as atividades do íon Ca^{+2} em cada uma dessas soluções (desprezar a força iônica das soluções iniciais de íon Ca^{+2})

Seja uma solução I de Ca^{2+} na qual em um volume V foram dissolvido x de mols de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$

A força iônica será: $\mu = 1/2 [x/V \cdot (+3)^2 + 3x/V \cdot (-1)^2] = 6x/V$

Seja uma solução II de Ca^{2+} de mesma concentração da anterior, na qual em um volume V foram dissolvidos x mols de KNO_3

A força iônica será: $\mu = 1/2 [x/V \cdot (+1)^2 + x/V \cdot (-1)^2] = x/V$

A solução I tem a mesma concentração de cálcio e uma força iônica 6 vezes maior que a da solução II. Como $\log f_{\text{Ca}} = -0,509 \cdot (2)^2 \cdot \sqrt{\mu}$

A solução I terá valor mais negativo para $\log f_{Ca}$ e, portanto, menor coeficiente de atividade para Ca^{2+} . Assim a atividade de Ca^{2+} na solução I será menor que na solução II.

13- Uma solução contém concentrações idênticas de íon Al^{3+} e íon Cl^- e força iônica 0,002.

Essa solução sofre uma diluição de 10 vezes. Calcule o efeito dessa diluição sobre a atividade de cada um desses íons (usar a equação da lei limite de Debye-Huckel).

Coeficiente de atividade do Al^{3+} na solução inicial

$$\log f_{Al} = -0,509.(+3)^2.\sqrt{0,002} = -0,2049 \qquad f_{Al} = 0,624$$

Coeficiente de atividade do Al^{3+} na solução inicial após ser diluída 10 vezes

A força iônica passa de 0,002 a 0,0002

$$\log f_{Al} = -0,509.(+3)^2.\sqrt{0,0002} = -0,06478 \qquad f_{Al} = 0,861$$

A diluição aumenta em 1,38 vezes o coeficiente de atividade do íon Al^{3+} ; assim a atividade do Al^{3+} aumentará 1,38 vezes pela diluição

Coeficiente de atividade do Na^+ na solução inicial

Solução inicial

$$\log f_{Na} = -0,509.(+1)^2.\sqrt{0,002} = -0,02276 \qquad f_{Na} = 0,950$$

Coeficiente de atividade do Na^+ na solução inicial após ser diluída 10 vezes

A força iônica passa de 0,002 a 0,0002

$$\log f_{Na} = -0,509.(+1)^2.\sqrt{0,0002} = -0,00072 \qquad f_{Na} = 0,998$$

a diluição aumenta 1,05 vezes o coeficiente de atividade do Na^+ ; assim a atividade do Na^+ aumentará 1,05 vezes pela diluição

Quanto maior a carga do íon maior o efeito da diminuição da força iônica pela diluição

14- Qual a importância da carga dos outros íons de uma solução aquosa sobre a atividade de um íon em particular?

15- Calcule a atividade do íon K^+ em cada uma das soluções e justifique o resultado

Solução A: 0,05 mol L⁻¹ K^+ ; 0,12 mol L⁻¹ Ca^{+2} ; 0,08 mol L⁻¹ NO_3^- ; 0,06 mol L⁻¹ SO_4^{-2}

Solução B: 0,05 mol L⁻¹ K^+ ; 0,06 mol L⁻¹ Ca^{+2} ; 0,08 mol L⁻¹ NO_3^- ; 0,10 mol L⁻¹ SO_4^{-2}

Solução C: 0,05 mol L⁻¹ K^+ ; 0,06 mol L⁻¹ Ca^{+2} ; 0,06 mol L⁻¹ NO_3^- ; 0,08 mol L⁻¹ SO_4^{-2}

EQUILIBRIO ÁCIDO-BASE

1 - Justificar o comportamento ácido-base das espécies químicas: HCO_3^- ; CN^- ; H_2PO_4^- ; HS^- , NH_3 ; K^+ ; SO_4^{2-} ; Cl^- ; PO_4^{3-} ; HBr ; CO_3^{2-} ; HCN ; HPO_4^{2-} ; Ca^{2+} ; NH_4^+ ; NO_3^- .



O íon bicarbonato, HCO_3^- atua como uma espécie anfiprótica

2 - Escrever pares conjugados com as espécies citadas na questão 1.

HCN/CN^-

3 - Dê exemplos de sais que quando em solução só dão origem a espécies apróticas.

4 - Considerando os componentes de um par conjugado, quanto mais forte a constante de dissociação do ácido (K_a) mais fraca será a constante de dissociação da base (K_b). Deduza a expressão que pode justificar isso.

5 - Indicar a natureza (ácida, básica ou neutra) das soluções dos seguintes sais: NH_4Cl ; KCl ; KH_2PO_4 ; Na_2CO_3 ; Mg_2SO_4 ; NaNO_3 , justificando pelo conceito de Brostaeed-Lowry.

6 - Qual a diferença entre as soluções $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NH_4Cl e NH_4NO_3 quanto ao comportamento ácido-base?

7 - Completar o quadro:

pH	$[\text{H}_3\text{O}^+]$ mol L ⁻¹	$[\text{OH}^-]$ mol L ⁻¹	pOH
2,5	0,00316	$3,16 \cdot 10^{-12}$	11,5
	$1,2 \cdot 10^{-5}$		
		$4,3 \cdot 10^{-3}$	
			4,7
9,3			
	$6,0 \cdot 10^{-3}$		

7 - O pH da solução de uma conserva de palmito é 4,16. Calcule a concentração dos íons H^+ e OH^- na mesma.

$$\text{pH} = 4,16 \quad \text{pH} = \log 1/[\text{H}^+] \quad \text{pH} = -\log [\text{H}^+] \quad [\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}} \quad [\text{H}^+] = 10^{-4,16}$$
$$[\text{H}^+] = 6,95 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$$

$$K_w = 10^{-14} = [H^+][OH^-] \quad [OH^-] = 10^{-14}/6,92 \cdot 10^{-5}$$
$$[OH^-] = 1,44 \cdot 10^{-10} \text{ mol L}^{-1}$$

9 - Qual volume de solução 0,25 mol L⁻¹ do ácido forte HCl será necessário para neutralizar 2 L de solução da base forte NaOH 0,1 mol L⁻¹? E se fosse solução 0,25 mol L⁻¹ do ácido fraco HAc? Qual seria pH da solução final em cada caso: maior, menor ou igual a 7,0?

Concentração = número de mol/Volume em litros de solução

$$M = n / V$$

$$n = M \cdot V$$

a) Neutralização de NaOH pelo HCl

2 L solução 0,1 mol L⁻¹ NaOH contem 0,2 mol de NaOH



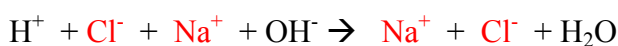
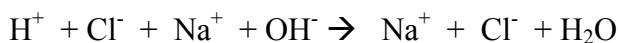
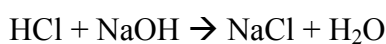
serão necessários 0,2 mol de HCl para neutralizar os 0,2 mol de NaOH

Em que volume de solução 0,25 mol L⁻¹ HCl estarão os 0,2 mol necessários?

$$V = n/M, V = 0,2/0,25$$

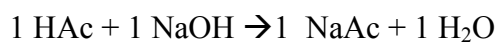
$$V(\text{HCl}) = 0,8 \text{ L}$$

pH da solução final



O produto da reação efetivamente é apenas H₂O e os íons presentes são apróticos. Portanto solução final é neutra e o pH é 7

b) Neutralização de NaOH pelo ácido acético (HAc)



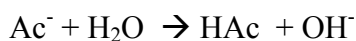
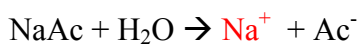
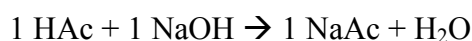
serão necessários também 0,2 mol de HAc para neutralizar 0,2 mol de NaOH

Assim serão exigidos também 0,8 L de HAc 0,25 mol L⁻¹

$$V(\text{HAc}) = 0,8 \text{ L}$$

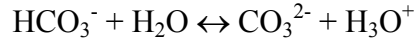
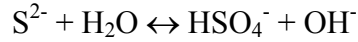
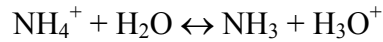
pH da solução final

Pode-se supor que o NaOH reage completamente com HAc para formar NaAc



O produto da reação é H₂O e o ânion acetato Ac⁻, que é uma base e o íon Na⁺ que é aprótico. A solução final é alcalina e o pH >7

10- Calcular o valor das constantes de equilíbrio das reações a seguir:



11 - Tem-se 1 L de solução de HCl pH 3,0. Quantos mol de HCl deverão ser neutralizados para elevar o pH até 4. E para elevar de pH 6 a 7 ?

1 litro solução de HCl pH 3,0

$$[\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-3} = 0,001 \text{ mol L}^{-1}$$

Como o ácido HCl se ioniza totalmente: $[\text{HCl}] = [\text{H}^+] = 0,001 \text{ mol L}^{-1}$

Em 1 L solução HCl pH 3 tem-se 0,001 mol HCl

Para o pH dessa solução se elevar de 3 para 4, parte do HCl deverá ser neutralizada por uma base

$$[\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-4} = 0,0001 \text{ mol L}^{-1}$$

$$[\text{HCl}] = [\text{H}^+] = 0,0001 \text{ mol L}^{-1}$$

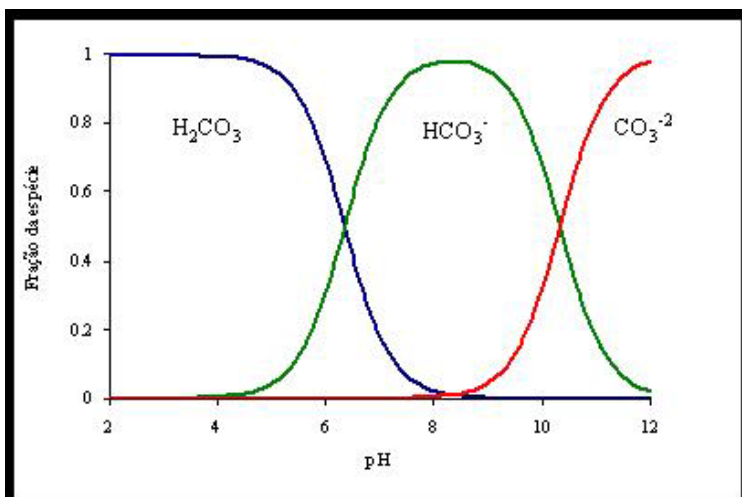
Em 1 L solução HCl pH 4 tem-se 0,0001 mol HCl

número de mol a serem neutralizados = $0,001 - 0,0001 = 0,0009 \text{ mol}$

$$\mathbf{n = 0,0009 \text{ mol HCl}}$$

Com raciocínio similar encontra-se que para elevar 1 L de solução de HCl de pH 6 para pH 7 serão necessários $\mathbf{9 \cdot 10^{-7} \text{ mol HCl}}$

12- Observe o gráfico abaixo e responda as questões:



- a- Qual a espécie que predomina a pH 4,0?
- b- Quais as espécies predominantes em pH 6,0 e qual a proporção aproximada delas?
- c- O que ocorre de importante com o pH no cruzamento das curvas?
- d- Estando em equilíbrio, pode existir íon CO_3^{2-} na solução dos solos ácidos brasileiros?

13- Qual o pH da solução que contém 0,82 g de NaOH em 2000 mL.

R=12,01

14- Quantos miligramas de KOH devem ser adicionados a 500 mL de uma solução de HCl para elevar seu pH de 1,4 para 7,0?

R=1115 mg

15- Quantos gramas de HCl devem ser adicionados a 1000 mL de uma solução de HCl para alterar seu pH de 2,3 para 1,5?

R=0,971g

16-uma solução de NaOH apresenta pH 10,98. Qual a concentração de dessa solução em gramas de NaOH por litro ?

R=0,0382 g L⁻¹

17- São transferidos 25 mL de solução 0,08 mol L⁻¹ HCl e 10 mL de solução 0,10 mol L⁻¹ NaOH para balcão de 500 mL e o volume é completado com água Qual o pH da solução final?

R=2,70

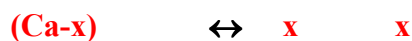
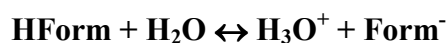
18 - Uma solução de ácido nítrico $1,6 \cdot 10^{-5}$ mol L⁻¹ tem o mesmo pH de uma solução de ácido fórmico. Qual a concentração desta última? (Observação: empregar a equação quadrática para cálculo de $[\text{H}_3\text{O}^+]$. Qual o erro quando se utiliza a equação simplificada?)

HNO_3 é um ácido forte e se dissocia totalmente. Ácido fórmico é um ácido fraco.

Solução $1,6 \cdot 10^{-5}$ mol L⁻¹ HNO_3

$[\text{HNO}_3] = [\text{H}^+] = 1,6 \cdot 10^{-5}$ mol L⁻¹

Como as soluções dos dois ácidos têm o mesmo pH, têm também a mesma concentração de H^+



$$K_a = 1,78 \cdot 10^{-4} = \frac{x^2}{Ca - x} \quad x^2 + K_a \cdot x + K_a \cdot Ca = 0 \quad x = [H^+] = 1,6 \cdot 10^{-5}$$

$$(1,6 \cdot 10^{-5})^2 + (1,78 \cdot 10^{-4} \cdot 1,6 \cdot 10^{-5}) + 1,78 \cdot 10^{-4} \cdot Ca = 0$$

$$Ca = 1,74 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1} \text{ de ácido fórmico}$$

Usando a simplificação $(Ca-x) \approx Ca$

$$Ca = 1,44 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$$

Esse resultado é absurdo porque, tendo o mesmo pH, uma solução de ácido fraco não pode ter concentração menor que a de um ácido forte.

19- Uma solução 0,12 mol L⁻¹ de ácido acético tem pH 2,84. Qual a constante de dissociação do ácido acético?

$$pH = 2,84 \quad [H^+] = 10^{-2,84} \quad [H^+] = 1,44 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$$

$$K_a = \frac{x^2}{(Ca - x)} = \frac{1,44 \cdot 10^{-5}}{(0,12 - 1,44 \cdot 10^{-5})} = 1,76 \cdot 10^{-5}$$

$$K_a = 1,76 \cdot 10^{-5}$$

14 - Transferem-se 25 mL de solução 0,1 mol L⁻¹ HCl para um balão volumétrico de 100 ml e completa-se o volume. Pede-se: concentração de HCl, H⁺, OH⁻ e o pH da solução diluída.

25 ml ou 0,025 L solução HCl 0,1 mol L⁻¹ contem:

$$n = M \cdot V = 0,025 \cdot 0,1 = 0,0025 \text{ mol de HCl}$$

Esse número de mol passará a constituir uma solução cujo volume final será 100 mL ou 0,1 L

$$\text{Concentração molar} = n/V = 0,0025/0,1L = \mathbf{0,025 \text{ mol L}^{-1}}$$

Após diluição tem-se solução 0,025 mol L⁻¹ HCl

Como o ácido é forte $[H^+] = [HCl] = 0,025 \text{ mol L}^{-1} \text{ HCl}$

$$pH = \log 1/0,025 = 1,60$$

$$[OH^-] = K_w/[H^+] = 10^{-14}/0,025 = 4 \cdot 10^{-13} \text{ mol L}^{-1}$$

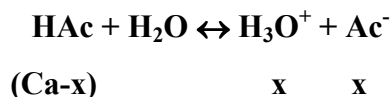
No equilíbrio a concentração de HCl não dissociado é PRATICAMENTE zero

15 - Transferem-se 25 mL de solução 0,1 mol L⁻¹ de ácido acético, HAc, para um balão volumétrico de 100 ml e completa-se o volume. Pede-se: as concentrações no equilíbrio de HAc, H⁺, OH⁻ e o pH da solução diluída.

25 mL de HAc 0,1 mol L⁻¹ são diluídos a 100 mL

Como no problema anterior, a solução final diluída terá também concentração 0,025 mol L⁻¹.

Neste caso, porém, o ácido é fraco e a constante de ionização K_a será usada no cálculo.



Usando a equação simplificada:

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_a \cdot \text{Ca}} = \sqrt{1,78 \cdot 10^{-5} \cdot 0,025} = 0,000671 \text{ mol L}^{-1}$$

(a resolução pela equação quadrática daria um valor de $0,000658 \text{ mol L}^{-1}$ para $[\text{H}^+]$)

No equilíbrio: $[\text{Ac}^-] = 0,000671 \text{ mol L}^{-1}$

$[\text{HAc}] = (\text{Ca}-x) = 0,025 - 0,000671 = 0,0243 \text{ mol L}^{-1}$

$[\text{OH}^-] = K_w/[\text{H}^+] = 10^{-14}/0,000671 = 1,49 \cdot 10^{-11} \text{ mol L}^{-1}$

$\text{pH} = \log 1/0,000671 = 3,18$

$\text{pOH} = 14-3,18 = 10,82$

16 - Compare os resultados obtidos nos 2 problemas anteriores.

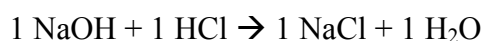
17 - Considerando soluções de mesma concentração das bases CN^- e CO_3^{2-} qual delas tem o pH mais elevado?

18 - São misturados 25 mL de NaOH $0,45 \text{ mol L}^{-1}$ e 50 mL de HCl $0,12 \text{ mol L}^{-1}$ e o volume é completado a 500 mL com água destilada. Qual o pH da solução final?

25 mL solução NaOH $0,45 \text{ mol L}^{-1} \rightarrow 0,025 \text{ L} \cdot 0,45 \text{ mol L}^{-1} = 0,01125 \text{ mol NaOH}$

50 mL solução HCl $0,12 \text{ mol L}^{-1} \rightarrow 0,050 \text{ L} \cdot 0,12 \text{ mol L}^{-1} = 0,00600 \text{ mol HCl}$

Haverá uma reação de neutralização e o volume final a mistura vai ser ajustado a 500 mL :



0,006 mol de HCl vão reagir com 0,006 mol de NaOH

Assim vão sobrar: $0,01125 - 0,006 = 0,00525 \text{ mol de NaOH}$

A solução final será alcalina e a concentração de NaOH será:

$[\text{NaOH}] = 0,00525/0,500 \text{ L} = 0,0105 \text{ mol L}^{-1}$.

Como NaOH é uma base forte:

$[\text{OH}^-] = 0,0105 \text{ mol L}^{-1}$ $[\text{H}^+] = 10^{-14}/0,0105 = 9,52 \cdot 10^{-13} \text{ mol L}^{-1}$ $\text{pH} = 12,02$

19 - Qual a natureza das soluções aquosas de KH_2PO_4 , K_2HPO_4 , NaHCO_3 ?

20 - Transferem-se 100 mL de solução 1 mol L^{-1} de NH_3 para um balão de 1000 mL. O que poderia se juntar a esse balão e completar o volume, para se ter uma solução tampão

ideal (existem duas possibilidades, pelo menos)? Qual seria o pH dessa solução?

21 - São transferidos para um balão volumétrico de 500 mL : 20 ml de solução 0,3 mol L⁻¹ de Na₂HPO₄ e 50 mL de solução 0,1 mol L⁻¹ de NaH₂PO₄. Quando o volume for completado com água destilada qual será o pH da solução?

20 mL solução 0,3 mol L⁻¹ Na₂HPO₄ → 0,020L . 0,3 mol L⁻¹ = 0,006 mol HPO₄⁻²

50 mL solução 0,1 mol L⁻¹ NaH₂PO₄ → 0,050L . 0,1 mol L⁻¹ = 0,005 mol H₂PO₄⁻

O volume final é completado a 500 mL; os íons Na⁺ são apróticos e não participam de equilíbrio ácido-base e não precisam ser considerados

$$[\text{HPO}_4^{-2}] = 0,006/0,5 = 0,012 \text{ mol L}^{-1}$$

$$[\text{H}_2\text{PO}_4^{-}] = 0,005/0,5 = 0,010 \text{ mol L}^{-1}$$

Trata-se de um sistema tampão que pode ser representado pelo equilíbrio



A constante desse equilíbrio é a segunda constante de ionização do H₃PO₄

$$K_{a2} = 6,2 \cdot 10^{-8} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^{+}] \cdot [\text{HPO}_4^{-2}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^{-}]} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^{+}] \cdot 0,012}{0,010}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^{+}] = 5,17 \cdot 10^{-8} \text{ mol L}^{-1} \quad \text{pH} = 7,29$$

22 - Indique um par conjugado que poderia ser empregado para se preparar uma solução tampão que controlasse o pH próximo a 8?

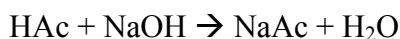
23 - A um balão de 250 mL são adicionados 25 mL de solução 0,12 mol L⁻¹ de ácido acético e 50 mL de solução 0,06 mol L⁻¹ de NaOH, completando-se o volume. Qual o pH da solução obtida?

20 mL solução 0,12 mol L⁻¹ HAc → 0,020L . 0,12 mol L⁻¹ = 0,003 mol HAc

50 mL solução 0,06 mol L⁻¹ NaOH → 0,050L . 0,06 mol L⁻¹ = 0,003 mol NaOH

O volume final é ajustado a 250 mL

Haverá a reação de neutralização completa



0,003 0,003 0,003

Serão produzidos 0,003 mol de NaAc

$$[\text{NaAc}] = 0,003 \text{ mol}/0,25\text{L} = 0,012 \text{ mol L}^{-1}$$

Como Na⁺ é aprótico interessa considerar que:

$$[\text{Ac}^{-}] = 0,012 \text{ mol L}^{-1}$$

Trata-se portanto do cálculo de pH de solução de base fraca. Não é um sistema tampão

porque há predominância apenas de um dos constituintes do par conjugado HAc/Ac⁻, a base Ac⁻

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_b \cdot C_b} = \sqrt{0,012 \cdot 5,62 \cdot 10^{-10}} = 2,60 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-14} / 2,60 \cdot 10^{-6} = 3,85 \cdot 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$$

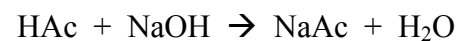
$$\text{pH} = \log 1/[\text{H}^+] = 8,41$$

24 - A um balão de 250 mL são adicionados 25 mL de solução 0,12 mol L⁻¹ de ácido acético e 20 mL de solução 0,07 mol L⁻¹ de NaOH , completando-se o volume. Qual o pH da solução obtida?

$$25 \text{ mL solução } 0,12 \text{ mol L}^{-1} \text{ HAc} \rightarrow 0,025 \text{ L} \cdot 0,12 \text{ mol L}^{-1} = 0,0030 \text{ mol HAc}$$

$$20 \text{ mL solução } 0,07 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaOH} \rightarrow 0,020 \text{ L} \cdot 0,07 \text{ mol L}^{-1} = 0,0014 \text{ mol NaOH}$$

O volume final é ajustado a 250 mL



$$0,0014 \quad 0,0014 \quad 0,0014$$

Haverá a reação de neutralização parcial: serão produzidos 0,0014 mol de NaAc e consumidos 0,0014 mol de HAc. Sobrarão assim 0,0016 mol de HAc

$$[\text{HAc}] = 0,0016 \text{ mol} / 0,25 \text{ L} = 0,0064 \text{ mol L}^{-1}$$

$$[\text{Ac}^-] = 0,0014 \text{ mol} / 0,25 \text{ L} = 0,0056 \text{ mol L}^{-1}$$

Trata-se de um sistema tampão, pois ocorrem concentrações similares dos dois constituintes do par conjugado HAc/Ac⁻. O sistema pode ser representado pela constante de equilíbrio K_a do ácido acético

$$K_a = 1,78 \cdot 10^{-5} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{Ac}^-]}{[\text{HAc}]} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot 0,0056}{0,0064}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 2,03 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1} \quad \text{pH} = 4,69$$

25 - Qual seria o novo pH da solução obtida no problema 24 se a ela fossem adicionados 2 mL de solução 0,25 mol L⁻¹ de NaOH? E se fossem 2ml de solução 0,20 mol L⁻¹ de HCl

No preparo da solução do **Problema 24** eram produzidos 0,0014 mol de NaAc e sobravam 0,0016 mol de HAc, sendo o volume total 250 mL. Propõe-se agora:

a) adição de 2 mL de NaOH 0,25 mol L⁻¹

Isso corresponde a:

$$n = 0,002 \text{ L} \cdot 0,25 \text{ mol L}^{-1} = 0,0005 \text{ mol de NaOH}$$

Isso causará o consumo de 0,0005 mol de HAc e a produção de mais 0,0005 mol de NaAc

Tem-se agora, portanto: 0,0019 mol de NaAc e 0,0011 mol de HAc

$$[\text{HAc}] = 0,0011 \text{ mol} / 0,25 \text{ L} = 0,0044 \text{ mol L}^{-1}$$

$$[\text{Ac}^-] = 0,0019 \text{ mol} / 0,25 \text{ L} = 0,0076 \text{ mol L}^{-1}$$

Trata-se ainda de um sistema tampão que pode ser representado pela constante de equilíbrio

Ka do ácido acético

$$K_a = 1,78 \cdot 10^{-5} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+].[\text{Ac}^-]}{[\text{HAc}]} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+].0,0076}{0,0044}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 1,03 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1} \quad \text{pH} = 4,99$$

b) adição de 2 mL de HCl 0,25 mol L⁻¹

Isso corresponde a $n = 0,002 \text{ L} \cdot 0,25 \text{ mol L}^{-1} = 0,0005 \text{ mol}$ de HCl

e causará o consumo de 0,0005 mol de NaAc e a produção de mais 0,0005 mol de HAc

Tem-se agora, portanto: 0,0012 mol de NaAc e 0,0021 mol de HAc

$$[\text{HAc}] = 0,0021 \text{ mol} / 0,25 \text{ L} = 0,0084 \text{ mol L}^{-1}$$

$$[\text{Ac}^-] = 0,0009 \text{ mol} / 0,25 \text{ L} = 0,0036 \text{ mol L}^{-1}$$

Trata-se ainda de um sistema tampão que pode ser representado pela constante de equilíbrio

Ka do ácido acético

$$K_a = 1,78 \cdot 10^{-5} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+].[\text{Ac}^-]}{[\text{HAc}]} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+].0,0036}{0,0084}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 4,15 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1} \quad \text{pH} = 4,38$$

Portanto, a solução tampão teve o pH original de 4,69 aumentado para 4,99 pela adição de base e abaixado a 4,38 pela adição de ácido, demonstrando que o pH da solução resiste a variação.

26- Calcule o pH de uma solução $2 \cdot 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ NaOH (Dica: não é 6,30 mas sim 7,04)

$$\text{pH} = -\log [\text{H}^+]$$

$$\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-]$$

Para soluções relativamente concentradas de NaOH admitimos que $[\text{OH}^-]$ igual à concentração de NaOH dissolvida e desprezamos a concentração de H^+ do meio. Procedendo assim neste problema:

$$\text{pOH} = -\log 2 \cdot 10^{-8} = 6,30$$

Uma solução de NaOH não pode apresentar pH na faixa ácida, ou seja, abaixo de 7.

Neste problema é necessário considerar a equação de balanço de cargas. Como o íon Na^+ é aprótico ele fica inerte em solução, de modo que $[\text{Na}^+] = 2 \cdot 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$

$$[\text{Na}^+] + [\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$$

$$2 \cdot 10^{-8} + [\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$$

$$2 \cdot 10^{-8} + [\text{H}^+] = K_w / [\text{H}^+]$$

A resolução da equação do segundo grau resultante da expressão acima fornecerá o valor 7,04.

27- Essencialmente o que diferencia o solvente do soluto em uma solução?

28- Considere que CO_2 é dissolvido em um litro de água e se converte integralmente em 0,05 mol de H_2CO_3 . Qual a equação de balanço de massa para este sistema?

29- Qual a equação de balanço de massa para uma solução $0,15 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 ?

30- Indicar a equação de balanço de cargas para as soluções abaixo, considerando os íons H^+ e OH^- da água.

$\text{NaCl } 0,05 \text{ mol L}^{-1}$

$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \text{ } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$

$\text{K}_2\text{SO}_4 \text{ } 0,001 \text{ mol L}^{-1} + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \text{ } 0,02 \text{ mol L}^{-1}$

EQUILIBRIO PRECIPITAÇÃO-DISSOLUÇÃO

1- A constante do produto de solubilidade do hidróxido de cálcio é $K_{ps} = 1,3 \cdot 10^{-6}$. Qual será a solubilidade do Ca(OH)_2 , as concentrações dos íons Ca^{2+} e OH^- , e o pH numa solução aquosa saturada desse hidróxido?



Cada x mols de Ca(OH)_2 que se dissolvem por litro produzem x mols/L Ca^{+2} e $2x$ mols/L OH^-

$$K_{ps} = 1,3 \cdot 10^{-6} = [\text{Ca}^{+2}] \cdot [\text{OH}^-]^2 = (x) \cdot (2x)^2 = 4x^3$$

$$x = \sqrt[3]{\frac{1,3 \cdot 10^{-6}}{4}} = 0,00688 \text{ mol L}^{-1}$$

A solubilidade de Ca(OH)_2 é igual a x , ou seja, $0,00688 \text{ mol L}^{-1}$

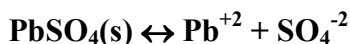
$$[\text{Ca}^{+2}] = x = 0,00688 \text{ mol L}^{-1}$$

$$[\text{OH}^-] = 2x = 0,0138 \text{ mol L}^{-1}$$

$$[\text{H}^+] = K_w / [\text{OH}^-] = 10^{-14} / 0,0138 = 7,25 \cdot 10^{-13} \text{ mol L}^{-1}$$

$$\text{pH} = 12,14$$

2- A constante do produto de solubilidade (K_{ps}) do sulfato de chumbo é $1,6 \cdot 10^{-8}$. Quais serão as concentrações de Pb^{2+} e SO_4^{2-} quando 1 mol de PbSO_4 for adicionado a 1L de água? E se forem 2 moles?



Cada x mols de PbSO_4 que se dissolvem por litro produzem x mols/L Pb^{+2} e x mols/L SO_4^{-2}

$$K_{ps} = 1,6 \cdot 10^{-8} = [\text{Pb}^{+2}] \cdot [\text{SO}_4^{-2}] = (x) \cdot (x) = x^2$$

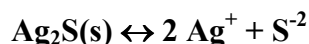
$$x = \sqrt{1,6 \cdot 10^{-8}} = 1,26 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$$

Obtém-se uma solução saturada com a dissolução de apenas $1,26 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ PbSO_4 . Não importa se forem adicionados 1 ou 2 mols de PbSO_4 , as concentrações serão sempre:

$$[\text{Pb}^{+2}] = 1,26 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$$

$$[\text{SO}_4^{-2}] = 1,26 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$$

3- Qual a constante do produto de solubilidade (K_{ps}) do sal Ag_2S , sabendo-se que a concentração de prata, Ag^+ , na solução saturada desse sal é $6,8 \cdot 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$?



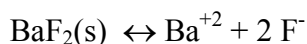
Cada x mols de Ag_2S que se dissolvem por litro produzem $2x$ mols/L Ag^+ e x mols/L S^{-2}

$$K_{ps} = [\text{Ag}^+]^2 \cdot [\text{S}^{-2}] = (2x)^2 \cdot x = 4x^3$$

Atenção, no problema não foi fornecido o K_{ps} , mas sim a solubilidade x do sal, igual a $6,8 \cdot 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$

$$K_{ps} = 4 \cdot (6,8 \cdot 10^{-7})^3 = 1,26 \cdot 10^{-18}$$

4 - Para saturar 15 ml de água são necessários 0,02 g de BaF_2 . Qual o produto de solubilidade desse sal?



Cada x mols de BaF_2 que se dissolvem por litro produzem x mols/L Ba^{+2} e $2x$ mols/L F^-

$$K_{ps} = [\text{Ba}^{+2}] \cdot [\text{F}^-]^2 = (x) \cdot (2x)^2 = 4x^3$$

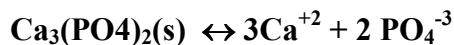
A solubilidade do sal é fornecida: 0,02 g se dissolvem em 15 mL de água. A massa molar de BaF_2 é 175. Portanto 0,02 g de BaF_2 ou 0,000114 mols se dissolvem em 0,015 L de água e a solubilidade x será:

$$x = 0,000114/0,015 = 0,0076 \text{ mol L}^{-1}$$

$$K_{ps} = 4 \cdot (0,0076)^3 = 1,77 \cdot 10^{-6}$$

5 - Qual a solubilidade do sal $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ em água pura e em solução $0,025 \text{ mol L}^{-1} \text{ CaCl}_2$?

Explique em termos de equilíbrio químico a diferença. Dado : $K_{ps} \text{ Ca}_3(\text{PO}_4)_2 = 1,0 \cdot 10^{-25}$



Em água pura, cada x mols de $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ que se dissolvem por litro produzem $3x \text{ mol L}^{-1} \text{ Ca}^{+2}$ e $2x \text{ mol L}^{-1} \text{ PO}_4^{-2}$. A solubilidade do sal é x .

$$K_{ps} = 1,0 \cdot 10^{-25} = [\text{Ca}^{+2}]^3 \cdot [\text{PO}_4^{-3}]^2 = (3x)^3 \cdot (2x)^2 = 108x^5$$

$$x = \sqrt[5]{\frac{1,0 \cdot 10^{-25}}{108}} = 3,92 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$$

Quando o fosfato de cálcio se dissolve na presença de CaCl_2 a concentração de cálcio fica nivelada a $0,025 \text{ mol L}^{-1}$, muito acima da situação anterior e esse valor substitui a concentração de cálcio na fórmula do K_{ps} :

$$K_{ps} = 1,0 \cdot 10^{-25} = [0,025]^3 \cdot (2x)^2$$

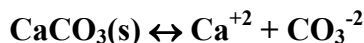
Efetuando o cálculo obtém-se a solubilidade x do sal nessa situação:

$$K_{ps} = 1,0 \cdot 10^{-25} = [0,025]^3 \cdot [2x]^2 = 1,56 \cdot 10^{-5} \cdot 4x^2$$

$$x = \sqrt{\frac{1,0 \cdot 10^{-25}}{4 \cdot 1,56 \cdot 10^{-5}}} = \sqrt{\frac{1,0 \cdot 10^{-25}}{6,25 \cdot 10^{-5}}} = 4 \cdot 10^{-11} \text{ mol L}^{-1}$$

A solubilidade do fosfato de cálcio é bastante restringida na presença do íon comum Ca^{+2} pois cai de $3,92 \cdot 10^{-6}$ para $4 \cdot 10^{-11} \text{ mol L}^{-1}$

6 - Se o pH de uma solução saturada de CaCO_3 é 9,95 calcular de modo simplificado o K_{ps} de se sal. Considerar apenas a primeira ionização do íon CO_3^{2-}



$$K_{ps} = [\text{Ca}^{+2}][\text{CO}_3^{-2}]$$

Em água pura, cada x mols de CaCO_3 que se dissolvem por litro, produzem x mols/L Ca^{+2} e x mols/L CO_3^{-2} . O íon carbonato atua como base, produzindo íons OH^- :



E indicado que o pH da solução saturada é 9,95, portanto, o pOH é 4,05.

$$[\text{OH}^-] = 8,91 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1} \quad [\text{HCO}_3^-] = 8,91 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$$

$$K_{b1} = 10^{-14}/K_{a2} = 10^{-14}/4,7 \cdot 10^{-11} = 2,18 \cdot 10^{-4}$$

$$K_{b1} = \frac{[\text{HCO}_3^-][\text{OH}^-]}{[\text{CO}_3^{-2}]} \quad 2,18 \cdot 10^{-4} = \frac{(8,91 \cdot 10^{-5})^2}{[\text{CO}_3^{-2}]}$$

$$[\text{CO}_3^{-2}] = 3,73 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$$

$$[\text{Ca}^{+2}] = [\text{CO}_3^{-2}] + [\text{HCO}_3^-] = 3,73 \cdot 10^{-5} + 8,91 \cdot 10^{-5} = 1,26 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$$

$$K_{ps} = [\text{Ca}^{+2}][\text{CO}_3^{-2}] = (1,26 \cdot 10^{-4})(3,73 \cdot 10^{-5}) = 4,7 \cdot 10^{-9}$$

7 - Calcular o pH mínimo para a precipitação de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ em solução $10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$. $K_{ps} \text{Fe}(\text{OH})_3 = 6 \cdot 10^{-38}$.



$$K_{ps} = [\text{Fe}^{+3}][\text{OH}^-]^3$$

Solução $10^{-4} \text{ mol L}^{-1} \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ é $2 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1} \text{Fe}^{+3}$

$$6 \cdot 10^{-38} = (2 \cdot 10^{-4})[\text{OH}^-]^3$$

$$[\text{OH}^-] = \sqrt[3]{\frac{6 \cdot 10^{-38}}{2 \cdot 10^{-4}}} = 6,64 \cdot 10^{-12} \text{ mol L}^{-1}$$

Para a concentração de Fe^{+3} dada, a concentração mínima necessária de íon OH^- é $6,64 \cdot 10^{-12} \text{ mol L}^{-1}$. Isso corresponde a:

$$\text{pOH} = 11,17 \text{ e } \text{pH} = 2,83$$

8 - 500 mL de uma solução $0,42 \text{ mol L}^{-1} \text{Na}_2\text{SO}_4$ foram misturadas a 500 mL de uma solução $0,24 \text{ mol L}^{-1} \text{CaCl}_2$. Calcular as concentrações dos íons em equilíbrio e massa de precipitado formado. $K_{ps} \text{CaSO}_4 = 2,5 \cdot 10^{-5}$

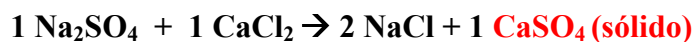
Os sais Na_2SO_4 e CaCl_2 são solúveis mas formam um precipitado. As considerações sobre esta reação têm que ser feitas em termos de número de mols dos reagentes misturados:

$$\text{número de mols de Na}_2\text{SO}_4 = 0,5 \text{ L} \cdot 0,42 \text{ mol L}^{-1} = 0,21$$

$$\text{número de mols de CaCl}_2 = 0,5 \text{ L} \cdot 0,24 \text{ mol L}^{-1} = 0,12$$

Volume final total = 1000mL

Como:



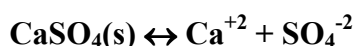
O reagente limitante é o CaCl_2 . Então 0,12 mols de CaCl_2 reagem com 0,12 mols de Na_2SO_4 formando 0,12 mol de CaSO_4 que se precipita. Sobrarão ainda 0,09 mol de Na_2SO_4 que estão em excesso. O sistema final corresponderá então à fase sólida CaSO_4 na presença do íon comum SO_4^{2-} no volume de 1000 mL.

A massa de CaSO_4 sólido precipitada é 0,12 mol, ou seja:

$$0,12 \text{ mol} \cdot 136\text{g/mol} = 16,32 \text{ g}$$

A concentração de íon sulfato será :

$$[\text{SO}_4^{2-}] = 0,09 \text{ mol L}^{-1}$$



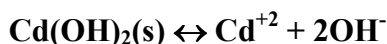
É necessário se considerar a solubilização de CaSO_4 na presença do íon comum SO_4^{2-}

Quando x mols de CaSO_4 se dissolvem por litro produzem x mols/L Ca^{+2} e x mols/L SO_4^{2-} , mas aqui a concentração de sulfato é aumentada bastante e determinada pelo sulfato em excesso.

$$K_{ps} = 2,5 \cdot 10^{-5} = [\text{Ca}^{+2}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] = [\text{Ca}^{+2}] \cdot (0,09)$$

$$[\text{Ca}^{+2}] = 2,78 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$$

9 - Uma solução $0,01 \text{ mol L}^{-1} \text{ Cd}^{2+}$ tem seu pH ajustado para 8,85. Pergunta-se se haverá ou não precipitação de $\text{Cd}(\text{OH})_2$, cujo K_{ps} é $2 \cdot 10^{-14}$.



$$K_{ps} = [\text{Cd}^{+2}][\text{OH}^-]^2$$

$$[\text{Cd}^{+2}] = 0,01 \text{ mol L}^{-1}$$

$$\text{pH} = 8,85$$

$$\text{pOH} = 5,15$$

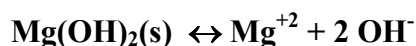
$$[\text{OH}^-] = 7,08 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$$

$$Q = [\text{Cd}^{+2}][\text{OH}^-]^2 = 0,01 \cdot (7,08 \cdot 10^{-6})^2 = 5,01 \cdot 10^{-13}$$

$$5,01 \cdot 10^{-13} > 2 \cdot 10^{-14}$$

Como o produto dos íons Q é superior ao K_{ps} , o hidróxido de cádmio irá precipitar.

10 - Calcular a solubilidade do $\text{Mg}(\text{OH})_2$ em água pura e em solução pH 12. $K_{ps} \text{ Mg}(\text{OH})_2$ $1,8 \cdot 10^{-11}$.



Em água pura, cada x mols de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ que se dissolvem por litro produzem x mols/L Mg^{+2} e $2x$ mols/L OH^-

$$K_{ps} = 1,8 \cdot 10^{-11} = [\text{Mg}^{+2}] \cdot [\text{OH}^-]^2 = (x) \cdot (2x)^2 = 4x^3$$

$$x = \sqrt[3]{\frac{1,8 \cdot 10^{-11}}{4}} = 0,000165 \text{ mol L}^{-1}$$

A solubilidade de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ em água pura é igual a x , ou seja **0,000165 mol L⁻¹**

Sob pH 12 (pOH 2) a concentração de OH^- será $0,01 \text{ mol L}^{-1}$. Assim no equilíbrio de dissolução a pH 12, a concentração de OH^- é elevada a um nível muito superior aquele da dissolução do hidróxido de magnésio em água e a concentração $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ entra no lugar de $2x$ na equação do K_{ps} . Nessa nova condição, pH 12, a solubilidade do sal a será indicada pelo novo valor de x :

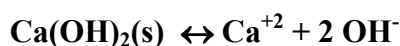
$$K_{ps} = 1,8 \cdot 10^{-11} = x \cdot (0,01)^2$$

$$[\text{Mg}^{+2}] = 1,8 \cdot 10^{-11} / 10^{-4} = \mathbf{1,8 \cdot 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}}$$

11 - Quantos gramas de CaCl_2 devem ser adicionados a 20 L de solução de uma solução cujo pH é 12,4 para que se inicie a precipitação de $\text{Ca}(\text{OH})_2$? Dados: Ca = 40, O = 16, H = 1 $K_{ps} \text{ Ca}(\text{OH})_2 = 8,0 \cdot 10^{-6}$

O composto pouco solúvel a que o problema se refere é **$\text{Ca}(\text{OH})_2$** . Para considerar se sua precipitação ocorre ou não, trabalha-se com as concentrações dos íons Ca^{+2} e OH^- na fórmula do K_{ps} . O sal solúvel CaCl_2 é uma simples fonte de Ca^{+2} , cuja concentração deve ser encontrada para resolver o problema. O pH 12,4 indica a concentração de OH^- .

$$\text{pH} = 12,4 \rightarrow \text{pOH} = 1,6 \rightarrow [\text{OH}^-] = 10^{-1,6} \rightarrow [\text{OH}^-] = 0,0251 \text{ mol L}^{-1}$$



$$K_{ps} = 8 \cdot 10^{-6} = [\text{Ca}^{+2}] \cdot [\text{OH}^-]^2 = [\text{Ca}^{+2}] \cdot (0,0251)^2$$

$$[\text{Ca}^{+2}] = \frac{8 \cdot 10^{-6}}{(0,0251)^2} = \frac{8 \cdot 10^{-6}}{0,000631} = 0,0127 \text{ mol L}^{-1}$$

Tendo-se 20 L de uma solução a pH 12,4, é necessária uma concentração mínima de $0,0127 \text{ mol L}^{-1} \text{ Ca}^{+2}$ para iniciar a precipitação de $\text{Ca}(\text{OH})_2$

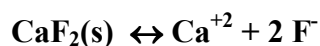
$$\text{Número de mols } \text{Ca}^{+2} = 20 \text{ L} \times 0,0127 \text{ mol L}^{-1} = 0,254$$

$$\text{Número de mols } \text{Ca}^{+2} = \text{Número de mols } \text{CaCl}_2 = 0,254$$

$$\text{Massa } \text{CaCl}_2 = \text{número de mol} \times \text{massa molar} = 0,254 \text{ mol} \times 111 \text{ g/mol} = 28,2 \text{ g}$$

11 - A solubilidade do sal CaF_2 é $2,15 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ em água pura. Qual será a solubilidade desse mesmo sal numa solução $0,8 \text{ mol L}^{-1} \text{ Ca}(\text{NO}_3)_2$?

Na primeira parte do problema, o objetivo é se encontrar o valor de K_{ps} do sal



Cada x mols de CaF_2 que se dissolvem por litro produzem x mols/L Ca^{+2} e $2x$ mols/L F^-

$$K_{ps} = [\text{Ca}^{+2}][\text{F}^-]^2 = (x).(2x)^2 = 4x^3$$

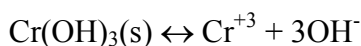
$$K_{ps} = 4.(2,15 \cdot 10^{-4})^3 = 3,97 \cdot 10^{-11}$$

Na presença de $0,8 \text{ mol L}^{-1} \text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ tem-se $0,8 \text{ mol L}^{-1} \text{Ca}^{+2}$. É o efeito do íon comum Ca^{+2} sobre a solubilidade de CaF_2

$$K_{ps} = 3,97 \cdot 10^{-11} = [\text{Ca}^{+2}][\text{F}^-]^2 = 0,08.(2x)^2 = 0,08 \cdot 4x^2 = 0,32 x^2$$

$$x = \sqrt{\frac{3,97 \cdot 10^{-11}}{0,32}} = \sqrt{1,24 \cdot 10^{-11}} = 3,52 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$$

12 - Qual o pH mínimo necessário para precipitação de $\text{Cr}(\text{OH})_3$ numa solução $0,00025 \text{ g/L}$ de CrCl_3 ? Dados $\text{Cr} = 52$; $\text{Cl} = 35,5$; $K_{ps} \text{Cr}(\text{OH})_3 = 3 \cdot 10^{-29}$



$$K_{ps} = [\text{Cr}^{+3}][\text{OH}^-]^3$$

A concentração $0,00025 \text{ g/L}$ da solução de CrCl_3 tem que ser convertida em concentração molar. A massa molar do sal é $158,5 \text{ g/mol}$, portanto:

$$0,00025 \text{ g/L CrCl}_3 = 0,00025 \text{ g L}^{-1} / 158,5 \text{ g mol}^{-1} = 1,58 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1} \text{CrCl}_3$$

$1,58 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1} \text{CrCl}_3$ é também $1,58 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1} \text{Cr}^{+3}$, portanto:

$$3 \cdot 10^{-29} = (1,58 \cdot 10^{-6})[\text{OH}^-]^3$$

$$[\text{OH}^-] = \sqrt[3]{\frac{3 \cdot 10^{-29}}{1,58 \cdot 10^{-6}}} = 2,67 \cdot 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$$

Para a concentração de Cr^{+3} dada, a concentração mínima necessária de íon OH^- é $2,67 \cdot 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$.

Isso corresponde a:

$$\text{pOH} = -\log(2,67 \cdot 10^{-8}) = 7,57$$

$$\text{pH} = 6,43$$

13 - São misturados 200 mL de solução $0,142 \text{ g L}^{-1} \text{Na}_2\text{SO}_4$ com 300 mL de solução $4,4 \text{ mg L}^{-1}$ de BaCl_2 . Explique por meio de cálculos se ocorre precipitação de BaSO_4 ou não? Dados: $\text{Ba} = 137$, $\text{Cl} = 35,5$, $\text{S} = 32$, $\text{O} = 16$, $K_{ps} \text{BaSO}_4 = 1,1 \cdot 10^{-10}$

Cuidado:

- as concentrações das soluções envolvidas não são concentrações molares
- uma concentração é em g/L outra em mg/L
- o volume total é a soma dos volumes de cada uma das soluções misturadas

massa molar $\text{Na}_2\text{SO}_4 = 142 \text{ g/mol}$

massa molar $\text{BaCl}_2 = 208 \text{ g/mol}$

as concentrações molares das soluções individuais serão:

solução $0,142 \text{ g L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4 = 0,142 \text{ g L}^{-1} / 142 \text{ g mol}^{-1} = 0,001 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$

solução $4,4 \text{ mg L}^{-1} \text{ BaCl}_2 = 0,0044 \text{ g L}^{-1} \text{ BaCl}_2 = 0,0044 \text{ g L}^{-1} / 208 \text{ g mol}^{-1} = 2,12 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$

BaCl_2

quando misturadas o volume total será 500mL ou 0,5 L

$n_1 =$ número de mols de Na_2SO_4 em 200 mL de solução $0,001 \text{ mol L}^{-1}$

$n_1 = 0,2 \text{ L} \times 0,001 \text{ mol L}^{-1} = 2 \cdot 10^{-4} \text{ mols Na}_2\text{SO}_4$

concentração de Na_2SO_4 solução final = $2 \cdot 10^{-4} \text{ mols} / 0,5 \text{ L} = 4 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$

$[\text{SO}_4^{-2}] = 4 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$

$n_2 =$ número de mols de BaCl_2 em 300 mL de solução $2,12 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$

$n_2 = 0,3 \text{ L} \times 2,12 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1} = 6,36 \cdot 10^{-6} \text{ mols BaCl}_2$

concentração de BaCl_2 na solução final = $6,36 \cdot 10^{-6} \text{ mols} / 0,5 \text{ L} = 1,27 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1} \text{ BaCl}_2$

$[\text{Ba}^{+2}] = 1,27 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$

O composto pouco solúvel a que o problema se refere é BaSO_4 .



$$K_{ps} = [\text{Ba}^{+2}] \cdot [\text{SO}_4^{-2}]$$

Para considerar se sua precipitação ocorre ou não, trabalha-se com as concentrações dos íons Ba^{+2} e SO_4^{-2} na fórmula do K_{ps} . Os sais solúveis BaCl_2 e Na_2SO_4 são fontes de Ba^{+2} e de SO_4^{-2} , respectivamente. Com as concentrações desses íons existentes no meio calcula-se o produto Q:

$$Q = [\text{Ba}^{+2}] \cdot [\text{SO}_4^{-2}] = 1,27 \cdot 10^{-5} \times 4 \cdot 10^{-4} = 5,1 \cdot 10^{-9}$$

$$5,1 \cdot 10^{-9} > 1,1 \cdot 10^{-10}$$

Como o valor de Q é maior que o K_{ps} ocorrerá precipitação de BaSO_4

14- Uma solução $0,005 \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ tem seu pH ajustado a 9,5. Explique por meio de cálculos se ocorre precipitação de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ou não? $K_{ps} \text{ Mg}(\text{OH})_2 = 1,2 \cdot 10^{-11}$



$$K_{ps} = 1,2 \cdot 10^{-11} = [\text{Mg}^{+2}] \cdot [\text{OH}^-]^2$$

Na solução $0,005 \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{Mg(NO}_3)_2$ a concentração de Mg^{+2} é $0,005 \text{ mol L}^{-1}$ e este é um dos íons que forma o Mg(OH)_2 . Ajustando-se o pH do meio para 9,5, introduz-se o outro íon necessário OH^- , cuja concentração de será:

$$[\text{OH}^-] = 10^{-\text{pOH}} = 10^{-9,5} = 3,16 \cdot 10^{-10} \text{ mol L}^{-1}$$

O produto da concentração de íons Q será:

$$Q = [\text{Mg}^{+2}] \cdot [\text{OH}^-]^2 = 0,005 \cdot (3,16 \cdot 10^{-10})^2$$

$$Q = 4,99 \cdot 10^{-22}$$

Como $Q < K_{ps}$ não haverá precipitação do hidróxido de magnésio

15 - Qual a solubilidade do sal Ag_2SO_4 numa solução que contem $12,4\text{g/L Na}_2\text{SO}_4$? Dados

$$K_{ps} \text{ Ag}_2\text{SO}_4 = 1,4 \cdot 10^{-5} \quad \text{Na} = 23, \text{S} = 32, \text{O} = 16$$

A concentração molar de sulfato fornecida pelo sal solúvel sulfato de sódio será:

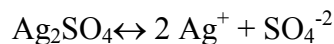
Massa molar de $\text{Na}_2\text{SO}_4 = 142 \text{ g/mol}$

$$[\text{Na}_2\text{SO}_4] = \frac{12,4\text{g}}{1\text{L}} = \frac{12,4\text{g}}{1\text{L}} = \frac{142\text{g/mol}}{1\text{L}} = 0,0873 \text{ mol L}^{-1}$$

$$[\text{SO}_4^{-2}] = 0,0873 \text{ mol L}^{-1}$$

Em água pura, quando x mols de Ag_2SO_4 se dissolvem por litro de solução saturada, produzem 2x mols/L de Ag^{+2} e x mols/L SO_4^{-2} . A solubilidade x do sal em água pura pode ser deduzida tanto através da concentração de Ag^{+2} como de SO_4^{-2} .

No problema em questão, a concentração do íon sulfato está alterada pela adição de um sal solúvel,:



$$K_{ps} = [\text{Ag}^+]^2 [\text{SO}_4^{-2}] = (2x)^2 \cdot (x + 0,0873)$$

Calcula-se a solubilidade apenas pela concentração de Ag^+ , e para evitar a resolução de uma equação de terceiro grau se faz:

$$x + 0,0873 \cong 0,0873$$

desprezando-se a contribuição do sal Ag_2SO_4 para a concentração de SO_4^{-2} do meio. Portanto:

$$1,4 \cdot 10^{-5} = (2x)^2 \cdot (0,0873)$$

$$x = 0,0064 \text{ mol L}^{-1}$$

A solubilidade do sal será então $0,0064 \text{ mol L}^{-1}$

16 - O iodeto de bismuto BiI_3 tem uma solubilidade de 7,76 mg/L. Qual o seu K_{ps} ?



$$K_{ps} = [\text{Bi}^{+3}] \cdot [\text{I}^-]^3$$

quando $x \text{ mol L}^{-1}$ do sal se dissolvem resultam em $x \text{ mol L}^{-1} \text{ Bi}^{+3}$ e $3x \text{ mol L}^{-1} \text{ I}^-$

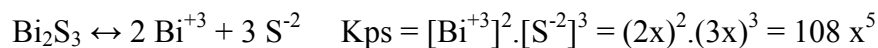
$$K_{ps} = (x) \cdot (3x)^3 = 27 x^4$$

A solubilidade do sal é 7,76 mg/L ou ainda $1,32 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$

Como x é a solubilidade do sal :

$$K_{ps} = 27 \cdot (1,32 \cdot 10^{-5})^3 = 27 \cdot 2,28 \cdot 10^{-15} = 6,14 \cdot 10^{-14}$$

17 - O produto de solubilidade do Bi_2S_3 é $1 \cdot 10^{-97}$ e o do HgS é $4 \cdot 10^{-53}$. Qual é o menos solúvel. Justifique?



$$x = \sqrt[5]{\frac{K_{ps}}{108}} = \sqrt[5]{\frac{10^{-97}}{108}} = \sqrt[5]{\frac{10^{-90} \cdot 10^{-7}}{108}}$$

$$x = 10^{-18} \cdot \sqrt[5]{\frac{10^{-7}}{108}} = 1,56 \cdot 10^{-2} \cdot 10^{-18} = 1,56 \cdot 10^{-20} \text{ mol L}^{-1}$$



$$x = \sqrt{K_{ps}} = \sqrt{4 \cdot 10^{-53}} = 6,32 \cdot 10^{-27} \text{ mol L}^{-1}$$

Apesar do K_{ps} do HgS ser bem maior que o do Bi_2S_3 ele apresenta menor solubilidade devido ao tipo de sal. Ou seja, não se pode concluir sobre a solubilidade de um sal apenas pelo seu valor de K_{ps}

18- 10 mL de AgNO_3 $0,22 \text{ mol L}^{-1}$ são adicionados a 10 mL de NaCl $0,10 \text{ mol L}^{-1}$. Calcule a concentração de Cl^- remanescente na solução em equilíbrio e a solubilidade do AgCl . K_{ps} do AgCl a 25°C é $1,0 \cdot 10^{-10}$

10mL de AgNO_3 + 10mL de NaCl = 20mL de solução final

10 mL de AgNO_3 $0,22 \text{ mol L}^{-1}$ = $0,01\text{L} \times 0,22 = 0,0022 \text{ mol}$ $\text{AgNO}_3 = 0,0022 \text{ mol Ag}^+$

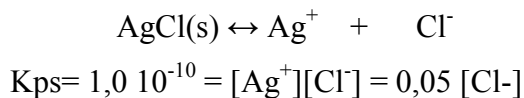
10 mL de NaCl $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ = $0,01\text{L} \times 0,10 = 0,0010 \text{ mol}$ $\text{NaCl} = 0,0010 \text{ mol Cl}^-$

Considera-se inicialmente a formação do precipitado, sendo o íon Cl^- o reagente limitante :



$$0,001 + 0,001 \quad 0,001$$

Sobram portanto $0,0012 \text{ mol Ag}^+$ em solução num volume final de 20 mL o que dará uma concentração de $0,05 \text{ mol L}^{-1} \text{ Ag}^+$. Após a mistura tem-se a fase sólida AgCl na presença do íon comum Ag^+



Portanto: $[\text{Cl}^-] = 1 \cdot 10^{-10} / 0,05 = 2 \cdot 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$

19- Qual a concentração de Ag^+ e CrO_4^{2-} na solução saturada de Ag_2CrO_4 ($K_{ps} \text{ Ag}_2\text{CrO}_4 = 1,1 \times 10^{-12}$)?

$$[\text{Ag}^+] = 1,3 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1} \quad [\text{CrO}_4^{2-}] = 6,5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$$

20 - Dois compostos AB e AC_2 tem produtos de solubilidade igual a 4×10^{-18} . Qual o mais solúvel. Justifique ?

A solubilidade do composto AC_2 , $1 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, é maior que a do composto AB, $2 \cdot 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$.

21 - Calcule a solubilidade molar do sulfato de chumbo e compare com a do iodeto de chumbo. $K_{ps} \text{ PbSO}_4 = 1,6 \times 10^{-8}$; $K_{ps} \text{ PbI}_2 = 7,1 \times 10^{-9}$

O PbI_2 é mais solúvel ($s = 1,21 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) que o PbSO_4 ($s = 1,26 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$)

22 - Qual o pH de uma solução saturada de Mg(OH)_2 ? $K_{ps} \text{ Mg(OH)}_2 = 1,2 \cdot 10^{-11}$



Em solução saturada $[\text{Mg}^{+2}] = S \quad [\text{OH}^-] = 2S$

$$K_{ps} = 1,1 \cdot 10^{-11} = (S) \cdot (2S)^2 = 4S^3$$

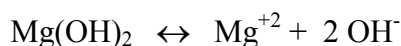
$$S = \sqrt[3]{\frac{K_{ps}}{4}} = \sqrt[3]{\frac{1,2 \cdot 10^{-11}}{4}} = 1,44 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$$

$$[\text{OH}^-] = 2S = 2 \cdot 1,44 \cdot 10^{-4} = 2,88 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1} \quad \text{pOH} = 3,54 \quad \text{pH} = 10,46$$

23 - Qual o pH mínimo necessário para que se inicie a precipitação de Mg(OH)_2 em uma solução contendo $2,3 \text{ g L}^{-1} \text{ MgCl}_2$ Dados: $\text{Mg} = 24 \text{ Cl} = 35,5 \quad K_{ps} \text{ Mg(OH)}_2 = 1,2 \cdot 10^{-11}$

$\text{MgCl}_2 \quad 95 \text{ g mol}^{-1}$

Solução $2,3 \text{ g L}^{-1} \text{ MgCl}_2 = 0,0242 \text{ mol L}^{-1}$



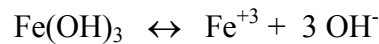
$$K_{ps} = [\text{Mg}^{+2}] [\text{OH}^-]^2$$

A condição para que se inicie a precipitação de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ é que seu valor de K_{ps} seja atingido.

$$K_{ps} = 1,1 \cdot 10^{-11} = (0,0242) \cdot [\text{OH}^-]^2$$

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{1,210^{-11}}{0,0242}} = \sqrt{4,9510^{-10}} = 2,23 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1} \quad \text{pOH} = 4,65 \quad \text{pH} = 9,35$$

24 - Qual a concentração de íon Fe^{+3} necessária para se iniciar a precipitação de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ em uma solução de pH 3,5? $K_{ps} \text{ Fe}(\text{OH})_3$ $1,1 \cdot 10^{-36}$



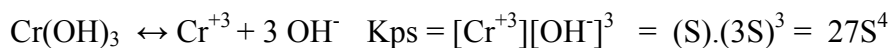
$$K_{ps} = [\text{Fe}^{+3}] [\text{OH}^-]^3 = 1,1 \cdot 10^{-36}$$

$$\text{pH} = 3,5 \quad \text{pOH} = 10,5 \quad [\text{OH}^-] = 3,16 \cdot 10^{-11} \text{ mol L}^{-1}$$

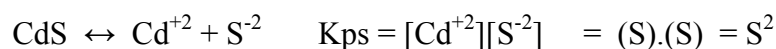
$$1,1 \cdot 10^{-36} = [\text{Fe}^{+3}] \cdot (3,16 \cdot 10^{-11})^3$$

$$[\text{Fe}^{+3}] = \frac{1,1 \cdot 10^{-36}}{(3,16 \cdot 10^{-11})^3} = \frac{1,1 \cdot 10^{-36}}{3,16 \cdot 10^{-32}} = 0,000348 \text{ mol L}^{-1}$$

25 - Qual sal é mais insolúvel: $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ($K_{ps} 3 \cdot 10^{-29}$) ou CdS ($K_{ps} 8 \cdot 10^{-28}$)



$$\text{S} = \sqrt[4]{\frac{3 \cdot 10^{-29}}{27}} = 3,25 \cdot 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$$



$$\text{S} = \sqrt{8 \cdot 10^{-28}} = 2,8 \cdot 10^{-14} \text{ mol L}^{-1}$$

Este problema é para mostrar que, apesar do valor de K_{ps} do $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ser inferior ao do CdS , embora próximo, este último apresenta solubilidade muito menor. São sais de fórmulas diferentes. Ou seja, o K_{ps} poderia ser usado para comparar solubilidades apenas se ambos sais apresentarem o mesmo tipo de fórmula, por exemplo A_2B , AB , AB_2 , etc. Daí sim, quanto menor o valor de K_{ps} menor a solubilidade.

EQUILÍBRIO DE COMPLEXAÇÃO

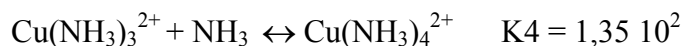
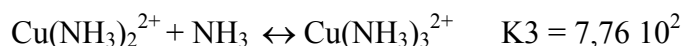
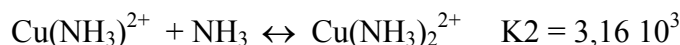
1 - O que caracteriza um ligante? O que diferencia o quelato de um complexo?

2 - Quando amônia é adicionada a solução de sulfato cúprico $0,2 \text{ mol L}^{-1}$, a cor azul celeste desta muda para uma cor azul profundo do íon complexo $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$. Se a concentração de NH_3 livre no equilíbrio é $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, a do íon complexo $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ corresponde a 92,97% de todas as espécies contendo cobre. Calcular a concentração das espécies: Cu^{2+} ; $\text{Cu}(\text{NH}_3)^{2+}$; $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{2+}$ e $\text{Cu}(\text{NH}_3)_3^{2+}$.

A concentração de Cu^{+2} dissolvida inicialmente é $0,2 \text{ mol L}^{-1}$

Todas as formas de cobre presente na solução se originam deste teor inicial. Portanto:

$$[\text{Cu}^{2+}] + [\text{Cu}(\text{NH}_3)^{2+}] + [\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{2+}] + [\text{Cu}(\text{NH}_3)_3^{2+}] + [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}] = 0,2 \text{ mol L}^{-1}$$



Como $[\text{NH}_3]$ no equilíbrio é $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}]$ é 92,97% de $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ tem se:

$$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}] = 0,18594 \text{ mol L}^{-1}$$

$$K1 = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)]}{[\text{Cu}^{+2}][\text{NH}_3]} \quad 4,68 \cdot 10^{12} = \frac{0,18594}{[\text{Cu}^{+2}](0,1)^4} \quad [\text{Cu}^{+2}] = 3,97 \cdot 10^{-13} \text{ mol L}^{-1}$$

$$K4 = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3] \cdot [\text{NH}_3]} \quad 1,35 \cdot 10^2 = \frac{0,18594}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3] \cdot (0,1)} \quad [\text{Cu}(\text{NH}_3)_3] = 0,0138 \text{ mol L}^{-1}$$

$$K3 = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3]}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2] \cdot [\text{NH}_3]} \quad 1,35 \cdot 10^2 = \frac{0,0138}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2] \cdot (0,1)} \quad [\text{Cu}(\text{NH}_3)_2] = 0,000177 \text{ mol L}^{-1}$$

$$K2 = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)] \cdot [\text{NH}_3]} \quad 3,16 \cdot 10^3 = \frac{0,000177}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)] \cdot (0,1)} \quad [\text{Cu}(\text{NH}_3)] = 5,62 \cdot 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$$

3 - As complexações de Zn^{2+} e Mg^{2+} pelo EDTA são representadas pelas equações:



Dois séries de volumes de 100 mL de solução de EDTA $0,12 \text{ mol L}^{-1}$ foram ajustadas a valores de pH 2, 4 e 6. Aos 3 volumes de uma série foram adicionados 1,2 milimol de Zn^{2+} e a

outra 1,2 milimol de Mg^{2+} . Calcular as concentrações das formas livres e complexada de zinco e de magnésio nas soluções citadas, sabendo-se que as concentrações da forma desprotonada do EDTA, Y^{4-} , naqueles valores de pH são:

pH	$[Y^{4-}]$
2	$4,4 \cdot 10^{-15} \text{ mol L}^{-1}$
4	$4,0 \cdot 10^{-10}$
6	$2,6 \cdot 10^{-6}$

Complexo ZnEDTA

$$[Zn^{+2}] \text{ total} = 0,012 \text{ mol L}^{-1}$$

$$[Zn^{+2}] + [ZnY] = 0,012 \text{ mol L}^{-1}$$

$$K_{est} = \frac{[ZnY]}{[Zn^{+2}] \cdot [Y^{-4}]}$$

pH 2

$$K_{est} = 3,2 \cdot 10^{16} = \frac{(0,012 - x)}{(x) \cdot 4,4 \cdot 10^{-15}} \quad x = [Zn^{+2}] = 8,46 \cdot 10^{-5} \quad [ZnY] = 1,19 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$$

pH 4

$$[Y^{4-}] = 4,0 \cdot 10^{-10} \text{ mol L}^{-1} \quad x = [Zn^{+2}] = 9,37 \cdot 10^{-10} \quad [ZnY] = 0,012 \text{ mol L}^{-1}$$

pH 6

$$[Y^{4-}] = 2,6 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1} \quad x = [Zn^{+2}] = 1,44 \cdot 10^{-13} \quad [ZnY] = 0,012 \text{ mol L}^{-1}$$

Complexo MgEDTA

$$[Mg^{+2}] \text{ total} = 0,012 \text{ mol L}^{-1}$$

$$[Mg^{+2}] + [MgY] = 0,012$$

$$K_{est} = \frac{[MgY]}{[Mg^{+2}] \cdot [Y^{-4}]}$$

pH 2

$$K_{est} = 4,9 \cdot 10^8 = \frac{(0,012 - x)}{(x) \cdot 4,4 \cdot 10^{-15}} \quad x = [Mg^{+2}] = 0,0111999 \quad [MgY] = 2,59 \cdot 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$$

pH 4

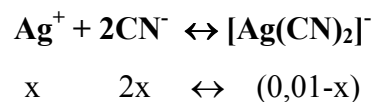
$$[Y^{4-}] = 4,0 \cdot 10^{-10} \text{ mol L}^{-1} \quad x = [Mg^{+2}] = 0,010033 \quad [MgY] = 1,96 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$

pH 6

$$[Y^{4-}] = 2,6 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1} \quad x = [Mg^{+2}] = 9,41 \cdot 10^{-6} \quad [ZnY] = 0,011990 \text{ mol L}^{-1}$$

Como a constante de estabilidade do complexo Zn-EDTA é maior que a de Mg-EDTA, o pH afeta menos a complexação de Zn. A pH 4, por exemplo, o Zn está praticamente 100% complexado mas o Mg apenas cerca de 16%.

4 - Qual a concentração de prata em gramas de prata por litro em uma solução que é 0,01 mol L⁻¹ em [Ag(CN)₂]⁻, sabendo-se que a constante de estabilidade do íon dicianoargentato é 1,0 10²¹? Ag = 108



$$K_{\text{est}} = 1,0 \cdot 10^{21} = \frac{[\text{Ag}(\text{CN})_2]}{[\text{Ag}^+][\text{CN}^-]^2} = \frac{(0,01-x)}{(x)(2x)^2}$$

Como o complexo se dissocia muito pouco para simplificar considera-se que :

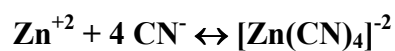
$$(0,01 - x) = 0,01$$

$$x = \sqrt[3]{\frac{0,01}{4 \cdot 10^{21}}} = 1,36 \cdot 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$$

$$[\text{Ag}^+] = 1,36 \cdot 10^{-8} \cdot 107 = 1,45 \cdot 10^{-6} \text{ g L}^{-1}$$

5 - O cátion Zn²⁺ forma complexos com o íon cianeto e a amônia. Calcule qual a concentração de íons Zn²⁺ que permanece livre em uma solução 0,02 mol L⁻¹ de íon tetracianozincato e em outra solução que é 0,02 mol L⁻¹ em íon tetramimozinco. Com base no resultados obtidos esclareça qual dos ligantes é mais efetivo na complexação de zinco. Dados: K_{est} [Zn(CN)₄]⁻ = 10¹⁹ e K_{est} [Zn(NH₃)₄]²⁺ = 10¹⁴.

Complexação do zinco com cianeto



$$K_{\text{est}} = 1 \cdot 10^{19} = \frac{[\text{Zn}(\text{CN})_4]}{[\text{Zn}^{+2}][\text{CN}^-]^4} = \frac{(0,02-x)}{(x)(4x)^4}$$

Como o complexo se dissocia muito pouco para simplificar considera-se que :

$$(0,02 - x) = 0,02$$

$$1 \cdot 10^{19} = \frac{(0,02)}{256x^5}$$

$$[\text{Zn}^{+2}] = x = \sqrt[5]{\frac{0,02}{256 \cdot 10^{19}}} = 2,39 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$$

na complexação com NH₃ repete-se exatamente o mesmo esquema, apenas usando a constante

apropriada.

$$[\text{Zn}^{+2}] = x = \sqrt[5]{\frac{0,02}{256 \cdot 10^{14}}} = 2,39 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$$

O íon cianeto é mais eficiente em complexar o Zn que a amônia, por isso a concentração de zinco é menor na presença dele.

6 – 50 mL de uma solução 0,05 mol L⁻¹ Ca⁺² são juntados a 20 mL de solução 0,1 mol L⁻¹ EDTA . O pH do meio é acertado a 10 e o volume é completado a 500 mL . Qual a concentração de cálcio livre na solução final?

Em primeiro lugar devem ser calculadas as concentrações finais das espécies Ca⁺² e EDTA na solução final:

$$n_1 = \text{número de mol de Ca}^{+2} = 0,05 \text{ L} \times 0,05 = 0,0025 \text{ mol}$$

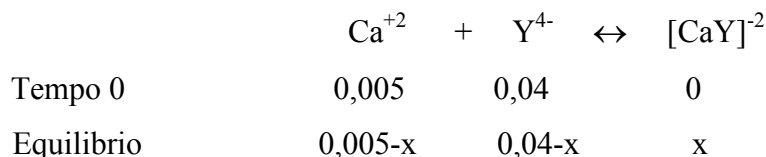
$$n_2 = \text{numero de mol de EDTA} = 0,02 \text{ L} \times 0,1 = 0,0020 \text{ mol}$$

No volume final de 500 mL tem-se:

$$[\text{Ca}^{+2}] = 0,0025/0,5 \text{ L} = 0,005 \text{ mol L}^{-1}$$

$$[\text{EDTA}] = 0,002/0,5 \text{ L} = 0,004 \text{ mol L}^{-1}$$

A condição de pH 10 indica que a complexação do cálcio pelo EDTA será praticamente completa. Mesmo assim, uma pequena fração do íon Ca⁺² estará presente no equilíbrio. Como nos problemas usuais de equilíbrio estabelecemos o raciocínio:



$$K_{\text{est}} = \frac{[\text{CaY}]^{-2}}{[\text{Ca}^{+2}][\text{Y}^{-4}]} = \frac{x}{(0,005-x)(0,004-x)} = 5 \cdot 10^{10}$$

Como a concentração de Ca⁺² é muito pequena em relação ao cálcio complexado pelo EDTA, temos $x \gg (0,005-x)$. Isso torna difícil resolver a equação anterior e assim deveremos usar um artifício matemático para poder efetuar uma simplificação. Fazendo-se:

$$(0,005-x) = y$$

$$x = 0,005-y$$

$$0,004-x = 0,004-(0,005-y) = 0,0035-y$$

Como y representa a concentração de cálcio não complexado que será muito pequena, ela também terá um efeito subtrativo praticamente nulo, que pode ser desprezado, portanto:

$$5 \cdot 10^{10} = \frac{[\text{CaY}]^{-2}}{[\text{Ca}^{+2}][\text{Y}^{-4}]} = \frac{0,005-y}{y(0,0035-y)} = \frac{0,005}{y(0,0035)}$$

$$y = [\text{Ca}^{+2}] = 2,86 \cdot 10^{-12} \text{ mol L}^{-1}$$

Apesar da simplificação efetuada implicar em erro a resposta obtida nos permite observar a excepcional eficiência de complexação do EDTA sobre o íon Ca^{+2} a pH 10.

7 - São juntados a 1 L de água: 0,04 mol Mg^{+2} , 0,06 mol de Cu^{+2} ; 0,08 mol de Ca^{+2} e 0,12 mol EDTA . Considerando que as condições são ótimas para a completa complexação de todos metais pelo EDTA, quais as concentrações dos produtos na solução final? (são desprezados aqui os efeitos de equilíbrio, considerando-se as reações como 100% completas)

A seqüência decrescente da magnitude das constantes de estabilidade dos complexos é:



Portanto:

0,06 mol de Cu^{+2} consomem 0,06 mol de EDTA formando 0,06 mol $[\text{Cu-EDTA}]$

Restam: $0,12 - 0,06 = 0,06$ mol EDTA livre

O próximo na seqüência a ser complexado é o íon Ca^{+2} , mas o EDTA não é suficiente:

0,06 mol de EDTA complexam 0,06 mol de Ca^{+2} formando 0,06 mol $[\text{Ca-EDTA}]$

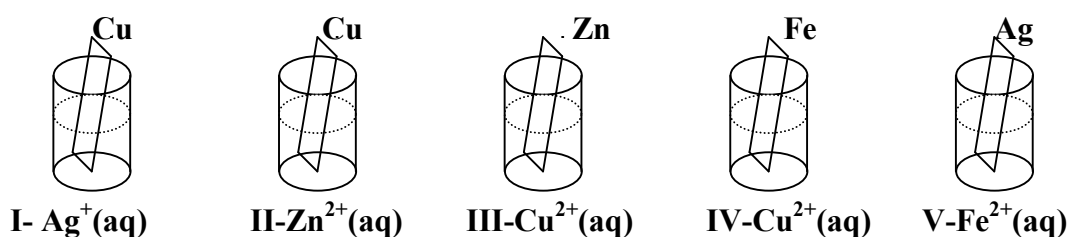
Restam: $0,08 - 0,06 = 0,02$ mol Ca^{+2} livres

Restam também livres 0,04 mol de Mg^{+2} que não tiveram chance de ser complexados.

As concentrações finais serão: 0,06 mol/L $[\text{Cu-EDTA}]$; 0,06 mol/L $[\text{Ca-EDTA}]$; 0,02 mol/L Ca^{+2} ; 0,04 mol/L Mg^{+2}

EQUILÍBRIO DE OXIDAÇÃO-REDUÇÃO

- 1 - Calcule o número de oxidação dos elementos indicados nos seguintes compostos: Na_2CrO_4 ; SO_3 ; SO_2 ; Cl_2 ; $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$; $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$; $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$; CO_3^{2-} ; $\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$; KMnO_4 ; O_3 ; O_2 ; CO_2 ; CO .
- 2 - O nitrogênio apresenta diferentes números de oxidação nas espécies: N_2O_3 , N_2O_5 , NH_3 ; NH_4^+ , N_2O , $\text{CH}_3\text{-NH}_2$, N_2 , NO_2^- . Escreva-as em ordem crescente de número de oxidação.
- 3 - O que acontecerá com as lâminas metálicas mostradas a seguir, quando imersas nas soluções contendo os íons indicados?



I-Prata é reduzida.



Para se ter $\Delta\varepsilon^0$ positivo para a reação global, a semireação do Cu deve ser invertida



Usando o mesmo procedimento:

II- Nada ocorre: cobre metálico não será oxidado pelo íon Zn^{+2}

III- Oxidação do zinco metálico. Reação espontânea: $\text{Zn}^0 + \text{Cu}^{+2} \leftrightarrow \text{Cu}^0 + \text{Zn}^{+2}$

IV- Ferro é oxidado. Reação espontânea: $\text{Fe}^0 + \text{Cu}^{+2} \leftrightarrow \text{Cu}^0 + \text{Fe}^{+2}$

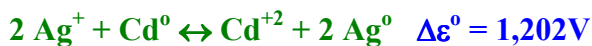
V- Nada ocorre. A prata metálica não será oxidada

4 - Uma célula eletroquímica é formada por eletrodos:



Representar esquematicamente essa célula; indicar catodo e ânodo, o sentido do movimento dos elétrons; calcular o potencial e balancear a reação química que ocorre espontaneamente.





$$\Delta \varepsilon = \Delta \varepsilon_0 - \frac{0,0592}{n} \cdot \frac{[\text{Cd}^{+2}]}{[\text{Ag}^+]^2}$$

$$\Delta \varepsilon = 1,202 - \frac{0,0592}{2} \cdot \frac{0,32}{(0,20)^2} = 1,175\text{V}$$

Anodo é eletrodo onde ocorre a oxidação: $\text{Cd}^0 \leftrightarrow \text{Cd}^{+2} + 2\text{e}^-$

Catodo é o eletrodo onde ocorre a redução: $\text{Ag}^+ + \text{e}^- \leftrightarrow \text{Ag}^0$

Representação gráfica da célula



5 - A determinação de carbono orgânico em diferentes matrizes pode ser conduzida por reação com íon dicromato em meio ácido:

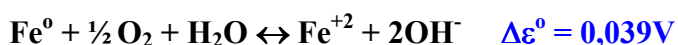
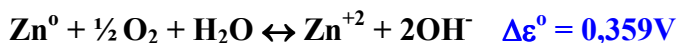
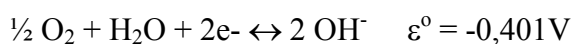


Pede-se para: balancear a equação química, indicar quem é o agente oxidante, quem é o agente redutor. Mostre que o íon Cl^- também pode reagir com o dicromato, sendo por isso mesmo um interferente na determinação do carbono orgânico.

6 - A corrosão do ferro metálico é uma reação de oxidação-redução, forma-se uma célula galvânica onde o ferro atua como anodo:



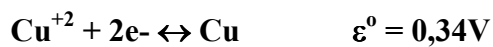
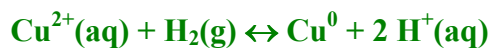
Para evitar a corrosão usa-se aço galvanizado, recobrimdo o ferro com uma película de zinco. Explique esse processo em termos de uma reação de oxidação redução.



A diferença de potencial maior para a oxidação do Zn indica que esta reação tem maior variação de energia livre.

O Zn é oxidado com mais facilidade que o Fe, portanto será o Zn que fornecerá preferencialmente os elétrons para o oxigênio, ficando o Fe protegido da oxidação.

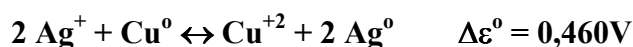
7 - Mostre que a constante de equilíbrio da reação abaixo é $3 \cdot 10^{11}$.



$$\log K = \frac{n \Delta\varepsilon^0}{0,0592} = \frac{2 \cdot 0,34}{0,0592} = 11,486$$

$$K = 10^{11,486} = 3,06 \cdot 10^{11}$$

8 - Em uma célula galvânica cobre-prata mediu-se o potencial, obtendo-se 0,433 Volts. Qual a concentração do íon Cu^{2+} se a concentração de Ag^+ é $0,12 \text{ mol L}^{-1}$?



$$\Delta\varepsilon = \Delta\varepsilon_0 - \frac{0,0592}{n} \cdot \frac{[\text{Cu}^{+2}]}{[\text{Ag}^+]^2} \quad 0,433 = 0,460 - \frac{0,0592}{2} \cdot \frac{[\text{Cu}^{+2}]}{(0,12)^2}$$

$$[\text{Cu}^{+2}] = 0,00176 \text{ mol L}^{-1}$$