

**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO**  
ESCOLA SUPERIOR DE AGRICULTURA “LUIZ DE QUEIROZ”  
DEPARTAMENTO DE CIÊNCIAS EXATAS  
LCE 151 – FUNDAMENTOS DE QUÍMICA INORGÂNICA E ANALÍTICA

**LISTA DE EXERCÍCIOS 10 (04/11/2008)**

Para o uso do Visual MINTEQ em cálculos de precipitação, configure o programa da seguinte forma:

- Escolha **Parameters** no menu principal
- Escolha **Various default settings**
- Marque a opção **Oversaturated solids are allowed to precipitate, but only after the final answer is reached**
- Clique em **SAVE and QUIT**

1. Verifica-se experimentalmente que apenas 1,9 mg de cloreto de prata (AgCl) se dissolvem em 1 L de água a 25°C. Qual é o valor da constante do produto de solubilidade desse sal?

2. Calcule as solubilidades S em água a 25°C dos compostos pouco solúveis cloreto de chumbo [PbCl<sub>2</sub>] (K<sub>ps</sub> 1,7 x 10<sup>-5</sup>), sulfato de cálcio [CaSO<sub>4</sub>] (K<sub>ps</sub> = 2,4 x 10<sup>-5</sup>) (desconsidere o equilíbrio HSO<sub>4</sub><sup>-</sup> + H<sub>2</sub>O ↔ SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> + H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> e considere apenas o equilíbrio de solubilidade do CaSO<sub>4</sub>) e cloreto de prata [AgCl] (K<sub>ps</sub> 1,8 x 10<sup>-10</sup>) expressando-as em mol L<sup>-1</sup> e g L<sup>-1</sup>. Analise os resultados e verifique se as afirmativas abaixo são coerentes explicando sua resposta.

- a. Quanto maior o valor de K<sub>ps</sub> de um composto, maior é a sua solubilidade molar em água.
- b. Um composto A poder apresenta solubilidade molar menor que a de um composto B; todavia, a solubilidade do composto A expressa em g L<sup>-1</sup> pode ser maior que a do composto B.

3. O cloreto de prata é um sal pouco solúvel em água (K<sub>ps</sub> 25°C 1,8 x 10<sup>-10</sup>); ao se adicionar cloreto de sódio (NaCl) e nitrato de prata (AgNO<sub>3</sub>), sais completamente solúveis em água, aumenta-se a força iônica da solução e adiciona-se um cátion (Ag<sup>+</sup>) e um ânion (Cl<sup>-</sup>) que são comuns ao sal AgCl. A solubilidade do AgCl aumentará ou diminuirá após a adição dos demais sais supracitados? Explique sua resposta.

4. Calcule o valor de pH de uma solução saturada de hidróxido de cálcio [Ca(OH)<sub>2</sub>] (K<sub>ps</sub> = 6,5 x 10<sup>-6</sup>).

5. Utilizando os softwares Visual MINTEQ e Excel verifique se a dissolução dos seguintes compostos pouco solúveis são exo ou endotérmicas: carbonato de magnésio (MgCO<sub>3</sub>) e hidróxido de magnésio [Mg(OH)<sub>2</sub>]. Explique sua resposta.

Obs. Introduza no Visual MINTEQ concentrações que permitam a obtenção de soluções saturadas (Ex. 0,1 mol L<sup>-1</sup>) e verifique se houve a formação de precipitado clicando em **Equilibrated mass dissolution**. Execute o programa para cada composto nas temperaturas de 25 e 99,99°C (o programa não aceita 100°C) e com o Excel calcule o valor de K<sub>ps</sub> em cada temperatura.

6. Considere uma solução aquosa de cloreto de cálcio [CaCl<sub>2</sub>] 0,01 mol L<sup>-1</sup>. Se no meio aquoso tem-se a geração de hidroxilas devido à auto-ionização da água explique porque não há a precipitação de Ca(OH)<sub>2</sub> (K<sub>ps</sub> = 6,5 x 10<sup>-6</sup>) nessa solução. Obs. considere a concentração de OH<sup>-</sup> proveniente da água igual a 1,0 x 10<sup>-7</sup> mol L<sup>-1</sup> e com a expressão de K<sub>ps</sub> do Ca(OH)<sub>2</sub> calcule qual deveria ser a concentração molar de Ca<sup>2+</sup> para a obtenção de uma solução saturada desse composto.

7. Explique o efeito do pH sobre a solubilidade molar do hidróxido de níquel  $[\text{Ni}(\text{OH})_2]$  ( $K_{ps} = 6,0 \times 10^{-16}$ )

8. A solubilidade molar de um composto em água pode ser sempre calculada apenas a partir de seu valor de  $K_{ps}$ ? Explique sua resposta com exemplos.

9. Calcule a solubilidade do carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ) ( $K_{ps} = 4,5 \times 10^{-9}$ ) de forma simplificada utilizando-se apenas o valor de  $K_{ps}$  e de forma exata utilizando o software Visual MINTEQ. Houve diferença nos resultados? Em caso positivo, explique a razão dessa diferença.

*Obs. no Visual MINTEQ adicione uma concentração suficiente para a obtenção de uma solução saturada (Ex.  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ); verifique se houve a formação de precipitado clicando em **Equilibrated mass dissolution**; a concentração molar de  $\text{Ca}^{2+}$  na solução saturada ou a de  $\text{CO}_3^{2-}$  indicadas pelo programa corresponderão à solubilidade molar  $S$  do sal já que o mesmo é do tipo 1:1 ( $\text{CaCO}_3 = 1:1$ ).*

10. São misturados 200 mL de solução de nitrato de chumbo  $[\text{Pb}(\text{NO}_3)_2]$   $1,2 \text{ mol L}^{-1}$  com 400 mL de solução de iodeto de potássio (KI)  $0,3 \text{ mol L}^{-1}$ . Calcule com o Visual MINTEQ e com uma calculadora:

- as percentagens de precipitação dos íons  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{I}^-$ ;
- quantos mols de  $\text{Pb}^{2+}$  e de  $\text{I}^-$  precipitariam em 1 L de solução;
- quantos mols de  $\text{Pb}^{2+}$  e de  $\text{I}^-$  precipitaram na mistura (0,6 L);
- quantos gramas de  $\text{Pb}^{2+}$  e de  $\text{I}^-$  precipitaram na mistura;
- quantos gramas de  $\text{PbI}_2$  precipitaram na mistura.

*Obs. no Visual MINTEQ adicione as concentrações molares dos íons na mistura, acione o programa e verifique se houve a formação de precipitado e quais foram os percentuais precipitados de cada íon clicando em **Equilibrated mass dissolution**.*

11. Utilizando os softwares Visual MINTEQ e Excel elabore as curvas de precipitação dos compostos  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  e  $\text{Pb}(\text{OH})_2$  em função do pH e indicando os valores de pH em que há a precipitação completa dos cátions  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$ . Siga os seguintes passos:

- Na barra de menus do Visual MINTEQ escolha **Parameters; Various default settings** e **Choose the number of iterations**, marque o valor 5000 e clique em **Save and Quit**;
- Mantenha o cálculo de pH executado apenas com o balanço de massas;
- Adicione uma solução contendo  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  e  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{Pb}(\text{OH})_2$  (a concentração de  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  possibilitará a formação de precipitados para ambos os compostos);
- Na barra de menus escolha **Multi problem/Sweep**;
- Na tela que se abre marque a opção **Sweep: only one component is varied**;
- Na caixa **State the number of problems (Max 500)** coloque o valor 500 ou 150 dependendo da versão do programa;
- Em **Choose sweep component** o valor de pH já estará marcado;
- Em **Start value** coloque o valor 0;
- Em **Increment between values** coloque o valor 0,028 para 500 passos ( $14/500$ ) ou 0,093 para 150 passos ( $14/150$ );
- Na caixa **Add comp. / species** escolha  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  adicionando as concentrações (**concentration**);
- Clique em **Save and Back**;
- Clique em **Run MINTEQ**;
- Escolha **Selected sweep results** (não se preocupe com o valor do balanço de cargas);
- Escolha **Print to Excel**;

- Faça o gráfico relacionando o valor de pH com as frações molares de  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$

12. Uma solução contém  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$  de cloreto ( $\text{Cl}^-$ ) e  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$  de cromato ( $\text{CrO}_4^{2-}$ ). Qual desses ânions precipitará primeiro quando da adição lenta do íon  $\text{Ag}^+$  à solução? Dados:  $K_{ps} \text{ AgCl } 1,8 \times 10^{-10}$ ;  $K_{ps} \text{ Ag}_2\text{CrO}_4 1,2 \times 10^{-12}$ .

13. Uma solução que contém  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$  de cloreto de sódio ( $\text{NaCl}$ ) e  $0,005 \text{ mol L}^{-1}$  de cromato de potássio ( $\text{K}_2\text{CrO}_4$ ) será titulada com solução de nitrato de prata ( $\text{AgNO}_3$ )  $0,02 \text{ mol L}^{-1}$ . Utilizando o Visual MINTEQ e o Excel, elabore o gráfico que relaciona as concentrações molares de  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cl}^-$  e  $\text{CrO}_4^{2-}$  com o número de mmols de  $\text{Ag}^+$  adicionados e o interprete explicando como funciona o método de titulação por precipitação de Mohr. Indique. Com o gráfico da primeira derivada, o número de mmols de  $\text{Ag}^+$  que foram adicionados para a total precipitação de  $\text{Cl}^-$

#### Roteiro:

- Manter o cálculo de pH baseado em balanço de massas;
- Adicionar todos os compostos presentes tanto da solução a ser titulada quanto na titulante;
- Escolha **Multi problem/Sweep**;
- Em **Choose from the following alternatives**, escolha **Sweep: only one component is varied**;
- Em **State the number of problems** colocar 200 para a versão 2.53 e 150 para a versão 2.40;
- Em **Choose sweep component** escolha **Total concentration, any component species**;
- Na caixa **Which one?** escolha o íon  $\text{Ag}^+$ ; em **Start value** colocar 0 e em **Increment between values** colocar 0,0001 ( $0,02 \text{ mol L}^{-1} / 200$  passos) para a versão 2,53 ou 0,000133 ( $0,02 \text{ mol L}^{-1} / 150$  passos).
- Em **Choose components / species for sweep output nas caixas Add comp. / species e Which type?** Escolha, respectivamente, os íons  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cl}^-$  e  $\text{CrO}_4^{2-}$  e concentração;
- Clicar em **Save and Back**
- Clicar em **Run Minteq**
- Clicar em **Selected sweep results e Print to Excel**
- No Excel modifique a planilha gerada removendo a coluna referente à adição de prata (segunda coluna) e siga o exemplo da planilha em anexo (Lista10.xls); em relação aos passos mude-os de 1 a 200 (ou 1 a 150) para 0 a 199; (ou 0 a 149); complete e calcule conforme a planilha de exemplo e faça o gráfico das concentrações de  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cl}^-$  e  $\text{CrO}_4^{2-}$  ( $\text{mmol mL}^{-1}$ ) em função da adição de  $\text{Ag}^+$  ( $\text{mmol}$ ) com os dados destacados em azul.
- Monte um conjunto de dados relacionando o número de mmols de  $\text{Ag}^+$  adicionados (x) com o potencial da concentração de cloreto ( $\text{pCl}^- = -\log [\text{Cl}^-]$ ) (y) e faça o gráfico (dados em vermelho na planilha de exemplo).
- Calcule com os dados do gráfico anterior ( $\text{OH}^- / \text{pCl}^-$ ) os dados para o gráfico da primeira derivada da **concentração de cloreto**; para tanto, siga o exemplo da planilha verificando quais células foram utilizadas e como foram efetuados os cálculos. Os dados para o gráfico também se encontram em rosa.

A derivada é calculada pelo método das diferenças finitas da seguinte forma:

$$(\text{pCl}^- \text{ posterior} - \text{pCl}^- \text{ anterior}) / \text{incremento de Ag}^+ \text{ adicionado (mmol)}$$

No exemplo, o valor da primeira derivada a ser colocado na primeira coluna será dado por:  
 $(2,007491 - 2,00312) / 0,0001 = 43,8$ .

O valor da abcissa  $x$  de cada derivada corresponde ao meio do intervalo; assim para a primeira derivada tem-se  $0,0001 / 2 = 0,00005$  (ponto médio entre 0 e 0,0001); para o segundo valor da primeira derivada tem-se  $0,00005 + 0,0001 = 0,00015$  (ponto médio entre 0,0001 e 0,0002) e assim por diante.

O valor de abcissa de cada ponto de máxima da primeira derivada corresponde ao valor de abcissa do respectivo ponto de inflexão da curva de titulação.

**14.** Deseja-se determinar o teor de iodo de um alimento empregando-se o método de Mohr uma vez que o íon iodeto ( $\text{I}^-$ ) pode ser precipitado com  $\text{Ag}^+$  sob a forma de  $\text{AgI}$ . Utilizando o Visual MINTEQ e o Excel elabore apenas o gráfico que relaciona os **passos da titulação** ( $x$ ) (1, 2, 3, ..., 150) ou (1, 2, 3, ..., 200) às concentrações molares de  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{I}^-$  e  $\text{CrO}_4^{2-}$  ( $y$ ) e verifique se seria possível o uso do referido método para a determinação de  $\text{I}^-$  na amostra de sal.

*Use o Visual MINTEQ de modo idêntico ao feito no exercício anterior, apenas substitua o  $\text{NaCl}$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  por  $\text{NaI}$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  (troque apenas o  $\text{Cl}$  por  $\text{I}$ ).*

**15.** Para a determinação da concentração de cloro em uma amostra de água de abastecimento urbano, 50 mL da mesma foram tomados, misturados com 1 mL de solução de  $\text{K}_2\text{CrO}_4$   $0,25 \text{ mol L}^{-1}$  e titulados com 10 mL de solução de  $\text{AgNO}_3$   $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ . Considerando que a concentração máxima permitida de cloro na água potável é igual a 5 ppm, indique se a água analisada é potável ou não.