

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 6

1. Considere uma solução aquosa de ácido hipocloroso (HClO) $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e uma solução aquosa de ácido acético ($\text{CH}_3\text{-COOH}$) $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e que ambas foram diluídas 10000 vezes. Calcule com o auxílio dos softwares Visual MINTEQ e Excel os graus de ionização dos ácidos antes e após as diluições terem sido efetuadas. Para qual ácido houve maior efeito da diluição sobre o grau de ionização? Por que para um mesmo fator de diluição houve essa diferença? Dados: $K_a \text{ CH}_3\text{-COOH} = 1,75 \times 10^{-5}$; $K_a \text{ HClO} = 3,5 \times 10^{-8}$.
2. Calcule, utilizando o Visual MINTEQ e o método simplificado, o valor de pH de uma solução de ácido arsênico (H_3AsO_4) $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (SOLUÇÃO A). Uma alíquota de 1 mL dessa solução foi transferida para balão volumétrico de 1 L cujo volume foi em seguida completado com água (SOLUÇÃO B). Calcule o valor de pH dessa nova solução utilizando o Visual MINTEQ e o método simplificado. Em qual solução houve maior diferença entre os valores de pH calculados pelos dois procedimentos? Por que? Constantes de ionização do H_3AsO_4 : $K_{a1} = 5,6 \times 10^{-3}$; $K_{a2} = 1,0 \times 10^{-7}$; $K_{a3} = 3,0 \times 10^{-12}$.
3. Calcule, utilizando o Visual MINTEQ e o método simplificado, o valor de pH de uma solução de acetato de sódio ($\text{CH}_3\text{-COONa}$) $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Apresente o balanço molar de acetatos e verifique se o valor de K_a do ácido acético ($K_a = 1,75 \times 10^{-5}$) é atingido nessa solução. Observação: lembre-se que o íon acetato é a base conjugada do ácido acético.
4. Calcule, utilizando o Visual MINTEQ e o método simplificado, o valor de pH de uma solução de fluoreto de sódio (NaF) $0,5 \text{ mol L}^{-1}$. Apresente o balanço molar de fluoretos e verifique se o valor de K_a do ácido fluorídrico ($K_a = 6,60 \times 10^{-4}$) é atingido nessa solução. Observações: lembre-se que o íon fluoreto é a base conjugada do ácido fluorídrico e utilize a equação de Davies para os cálculos dos coeficientes de atividade.
5. Utilizando o Visual MINTEQ apresente a composição e o valor de pH de uma solução de ácido sulfúrico $0,5 \text{ mol L}^{-1}$. Discorra sobre a "força" do H_2SO_4 .
6. Compare as seguintes bases em ordem crescente de força: $\text{CH}_3\text{-COO}^-$; $\text{H}_2\text{AsO}_3^{1-}$; CNO^- ; F^- ; BrO^- ; SO_4^{2-} . Valores de K_a : $\text{CH}_3\text{-COOH}$ $1,75 \times 10^{-5}$; H_3AsO_3 (monoprótico) $5,1 \times 10^{-10}$; HCNO $3,5 \times 10^{-4}$; HF $6,6 \times 10^{-4}$; HBrO $2,5 \times 10^{-9}$; HSO_4^- $1,2 \times 10^{-2}$.

7. Utilizando os softwares Visual MINTEQ e Excel efetue o balanço molar de fosfatos nas seguintes soluções: **a.** K_3PO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$; **b.** K_2HPO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$; **c.** KH_2PO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$; **d.** H_3PO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Verifique se em todas as soluções há a presença das espécies H_3PO_4 , $\text{H}_2\text{PO}_4^{2-}$, HPO_4^{2-} e PO_4^{3-} e se os valores de K_{a1} ($7,5 \times 10^{-3}$), K_{a2} ($6,2 \times 10^{-8}$) e K_{a3} ($4,2 \times 10^{-13}$) que relacionam essas espécies de fosfato foram atingidos. Observação: Calcular os valores de K_a utilizando atividades.

8. Utilizando os softwares Visual MINTEQ e Excel construa o gráfico de distribuição de espécies do ácido fosfórico (H_3PO_4 , H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} e PO_4^{3-}) no intervalo de pH entre 0 e 14 para uma solução de H_3PO_4 $0,001 \text{ mol L}^{-1}$. Para tanto, 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 a solução de H_3PO_4 $0,001 \text{ mol L}^{-1}$ no Visual MINTEQ;
- 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;
- 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;
- Na caixa **Add comp. / species** escolha H_3PO_4 , H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} e PO_4^{3-} 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**;
- Para cada valor de pH faça o balanço molar de fosfatos;
- Calcule a fração molar de cada espécie dividindo sua concentração pelo balanço molar de fosfatos;
- Faça um gráfico relacionando o valor de pH (x) com as frações molares das espécies H_3PO_4 , H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} e PO_4^{3-} (y).

Pede-se:

- Indique os valores de pH em que há igualdades de concentrações de espécies e em que há presença exclusiva (100%) de cada uma das espécies de fosfato.

