

1) Converta as concentrações abaixo em mmol_c kg⁻¹:

- a) $K^+ = 1 \text{ mmol kg}^{-1} = 1 \text{ mmol}_c \text{ kg}^{-1}$ (não muda porque a massa equivalente do K é igual a massa atômica)
- b) $Ca^{2+} = 0,3 \text{ mol kg}^{-1} = 600 \text{ mmol}_c \text{ kg}^{-1}$ (cada mol de Ca^{2+} é o dobro do mol_c porque a relação mol_c é MA/2)
- c) $Al^{3+} = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol kg}^{-1} = 3,0 \text{ mmol}_c \text{ kg}^{-1}$ (cada mol de Al^{3+} é três vezes maior que mol_c porque a relação mol_c é MA/3)
- d) $Al^{3+} = 2,7 \times 10^{-3} \text{ g kg}^{-1} = 0,3 \text{ mmol}_c \text{ kg}^{-1}$ (1 mol_c de alumínio é 9 g, portanto $2,7 \times 10^{-3} \text{ g}$ de Al^{3+} é 0,3 mmol_c)

2) Calcule a força iônica da solução abaixo:

$CaSO_4 = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$; $AlCl_3 = 1,2 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$; $AlK(SO_4)_2 = 2,57 \times 10^{-1} \text{ g L}^{-1}$

$$\mu = \frac{1}{2}(1,0 \times 10^{-3} \cdot (2)^2 + 1,0 \times 10^{-3} \cdot (-2)^2 + 1,2 \times 10^{-3} \cdot (3)^2 + 3,6 \times 10^{-3} \cdot (-1)^2 + 1,0 \times 10^{-3} \cdot (3)^2 + 1,0 \times 10^{-3} \cdot (1)^2 + 2,0 \times 10^{-3} \cdot (-2)^2)$$

$$\mu = 0,020$$

3) Calcule a atividade do íon Ca^{2+} da solução abaixo;

$CaSO_4 = 1,2 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$; $KCl = 2,3 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$; $Al_2(SO_4)_3 = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$

$$\mu = 0,177$$

$$\text{Log } f_{Ca^{2+}} = (-0,509 \cdot (Z_{Ca^{2+}})^2 \cdot \sqrt{\mu}) / (1 + d_{Ca^{2+}} \cdot 0,329 \times 10^8 \cdot \sqrt{\mu})$$

$$\text{Log } f_{Ca^{2+}} = (-0,509 \cdot (2)^2 \cdot \sqrt{0,177}) / (1 + 6,0 \times 10^{-8} \cdot 0,329 \times 10^8 \cdot \sqrt{0,177})$$

$$\text{Log } f_{Ca^{2+}} = -0,468$$

$$f_{Ca^{2+}} = 0,340 \Rightarrow a_{Ca^{2+}} = 4,08 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$$

4) Calcule o pH do ácido oxálico 0,1 mol L⁻¹. $K_a = 6,2 \times 10^{-5}$

$$K_a = \frac{([H^+] \cdot [A^-])}{[HA]} \Rightarrow K_a = \frac{(X \cdot X)}{(0,1 - X)} \text{ (como o valor da constante é pequeno pode simplificar)}$$

$$X^2 = 0,1 \cdot K_a \Rightarrow X = \sqrt{0,1 \cdot K_a} \Rightarrow X = 2,49 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} = [H^+] = [A^-]$$

$$\text{pH} = -\log [H^+] = 2,6$$

5) Calcule o pH do ácido fórmico 0,1 mol L⁻¹. $K_a = 1,8 \times 10^{-4}$

$$K_a = \frac{([H^+] \cdot [A^-])}{[HA]} \Rightarrow K_a = \frac{(X \cdot X)}{(0,1 - X)} \text{ (como o valor da constante é significativo não pode simplificar – resolver pela equação de 2º grau)}$$

$$0,1 \cdot K_a - X \cdot K_a = X^2 \Rightarrow X^2 + 1,8 \times 10^{-4} \cdot X - 1,8 \times 10^{-5} = 0 \Rightarrow X = 4,15 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \Rightarrow \text{pH} = 2,38$$

6) Qual o pH de uma solução ácido acético 0,1 mol L⁻¹ e acetato de sódio 0,05 mol L⁻¹. $K_a = 1,8 \times 10^{-5}$

$$pH = pK_a - \log (HA/A^-) \Rightarrow pH = 4,74 - \log (0,1/0,05) \Rightarrow pH = 4,74 - 0,3 \Rightarrow pH = 4,44$$

7) Qual o pH do ácido maléico 0,1 mol L⁻¹. $K_{a1} = 1,0 \times 10^{-2}$; $K_{a2} = 5,5 \times 10^{-7}$

Avaliar se consideramos as duas dissociações ou somente a primeira pela eq. $(2K_{a2}/(CaK_{a1})^{1/2})$

$$(2 \cdot 5,5 \times 10^{-7}) / (0,1 \cdot 1,0 \times 10^{-2})^{1/2} = 3,48 \times 10^{-5} \llll 1 \quad (\text{Pode simplificar})$$

$$K_{a1} = (HA^-) \cdot (H^+) / (H_2A) \Rightarrow K_{a1} = X^2 / (0,1 - X) \quad (K_{a1} \text{ relativamente grande} - \text{resolver por 2º grau})$$

$$X^2 + 1,0 \times 10^{-2} X - 1,0 \times 10^{-3} = 0 \Rightarrow X = 2,7 \times 10^{-2} \Rightarrow pH = 1,57$$

8) Qual o pH do ácido fumárico 0,1 mol L⁻¹. $K_{a1} = 9,3 \times 10^{-4}$; $K_{a2} = 3,6 \times 10^{-5}$

Avaliar se consideramos as duas dissociações ou somente a primeira pela eq. $(2K_{a2}/(CaK_{a1})^{1/2})$

$$(2 \cdot 3,6 \times 10^{-5}) / (0,1 \cdot 9,3 \times 10^{-4})^{1/2} = 7,5 \times 10^{-3} < 1 \quad (\text{Não pode simplificar})$$

Resolver por aproximações sucessivas

Determinar o valor inicial de [H+] como se fosse um ácido monoprotóico.

$$K_{a1} = X^2 / (0,1 - X) \Rightarrow X = 9,42 \times 10^{-3} = [H^+] \quad (\text{valor inicial})$$

$$[H_2A] = Ca \{ [H^+]^2 / ([H^+]^2 + K_{a1} [H^+] + K_{a1} K_{a2}) \}$$

$$[H_2A] = 0,1 \{ (9,42 \times 10^{-3})^2 / ((9,42 \times 10^{-3})^2 + 9,3 \times 10^{-4} (9,42 \times 10^{-3}) + 9,3 \times 10^{-4} \cdot 3,6 \times 10^{-5}) \}$$

$$[H_2A] = 9,1 \times 10^{-2}$$

$$[H^+] = \sqrt{K_{a1} [H_2A] \{ 1 + (2K_{a2} / [H^+]) \}}$$

$$[H^+] = \sqrt{9,3 \times 10^{-4} \cdot 9,1 \times 10^{-2} \{ 1 + (2 \cdot 3,6 \times 10^{-5} / 9,42 \times 10^{-3}) \}}$$

$$[H^+] = 9,24 \times 10^{-3}$$

Cálculo do erro:

$$\text{Erro \%} = (9,42 \times 10^{-3} / 9,24 \times 10^{-3}) \cdot 100 = 101,9 \Rightarrow 1,9\% \quad (\text{ainda não está bom, refazer})$$

$$[H_2A] = 0,1 \{ (9,24 \times 10^{-3})^2 / ((9,24 \times 10^{-3})^2 + 9,3 \times 10^{-4} (9,24 \times 10^{-3}) + 9,3 \times 10^{-4} \cdot 3,6 \times 10^{-5}) \}$$

$$[H_2A] = 9,08 \times 10^{-2}$$

$$[H^+] = \sqrt{9,3 \times 10^{-4} \cdot 9,08 \times 10^{-2} \{ 1 + (2 \cdot 3,6 \times 10^{-5} / 9,24 \times 10^{-3}) \}}$$

$$[H^+] = 9,22 \times 10^{-3}$$

Cálculo do erro:

$$\text{Erro \%} = (9,24 \times 10^{-3} / 9,22 \times 10^{-3}) \cdot 100 = 100,2 \Rightarrow 0,2\% \quad (\text{Erro baixo, pode considerar este valor})$$

$$pH = -\log(9,22 \times 10^{-3}) = 2,03$$

9) Qual o pH das soluções abaixo (ácido, básico ou neutro)

- a) NaCl – Neutro; Na^+ = aprótico, Cl^- = aprótico
- b) NaF – Básico; Na^+ = aprótico, F^- = anfólito (HF)
- c) NH_4Cl – Ácido; NH_4^+ = anfólito (NH_3), Cl^- = aprótico
- d) NH_4F – ácido; a constante de hidrólise NH_4^+ é ligeiramente maior que a do F^-
- e) $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ – Neutro; CH_3COO^- e NH_4^+ igualam as constantes de hidrólise
- f) NaH_2PO_4 – ácido; a dissociação predomina sobre a hidrólise
- g) NaHCO_3 – básico; a hidrólise predomina sobre a dissociação

10) Qual o pH de uma solução tampão HAC/Ac⁻ 0,1 mol L⁻¹?

$$\text{pH} = \text{pKa} - \log (\text{HAc}/\text{Ac}^-) \Rightarrow \text{pH} = 4,74 - \log (0,1/0,1) \Rightarrow \text{pH} = 4,74 - 0,0 \Rightarrow \text{pH} = 4,74$$

11) Qual o pH de uma mistura de 500 mL de HAC 1,0 mol L⁻¹ e 500 mL de NaOH 0,5 mol L⁻¹.

Com a neutralização produziremos 0,5 mol de HAC e Ac⁻, mas como houve uma diluição as concentrações serão de 0,25 mol L⁻¹, portanto:

$$\text{pH} = \text{pKa} - \log (\text{HA}/\text{A}^-) \Rightarrow \text{pH} = 4,74 - \log (0,25/0,25) \Rightarrow \text{pH} = 4,74 - 0,0 \Rightarrow \text{pH} = 4,74$$

12) Qual o pH da mistura 0,5 mol de HCN e 0,3 mol de NaCN em um litro de água? $K_a = 5,8 \times 10^{-10}$

$$\text{pH} = \text{pKa} - \log (\text{HCN}/\text{CN}^-) \Rightarrow \text{pH} = 9,24 - \log (0,5/0,3) \Rightarrow \text{pH} = 9,24 - 0,22 \Rightarrow \text{pH} = 9,02$$