

Nome:

N° USP:

Equilíbrios e titulação**Instruções:**

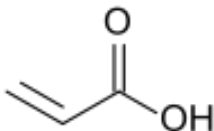
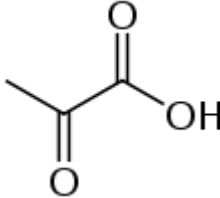
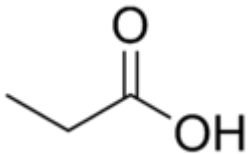
Essa atividade deve ser entregue individualmente, podendo ser discutida em grupo, caso desejem. Justifique bem as suas respostas e demonstre os cálculos.

Entregue através do formulário abaixo preferencialmente até dia , que permanecerá aceitando entrega até dia 20/10/2022. Aproveitem a aula de 5ª-feira, dia 13/10, para inicia-la!

Para melhor organização, entregar a atividade pelo Google Forms:

<https://forms.gle/TCg1TtdQ8cbCamFG9> (configuração para entrega: fazer login com email @usp.br, anexar até 10 arquivos - mas se possível, entregar em 1 arquivo só - , com tamanho máximo total de 100 MB por pessoa).

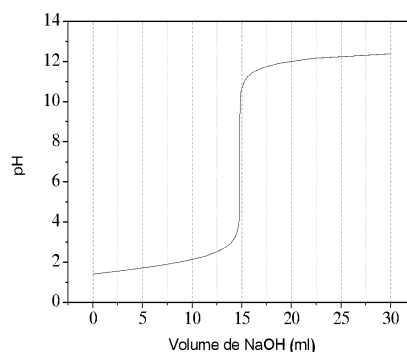
Questão 1. Explique a diferença entre o pKa de cada espécie mostrada abaixo, correlacionando com as estruturas dos compostos.

Nome popular	Ácido acrílico	Ácido pirúvico	Ácido propiônico
Nome IUPAC	Ácido propenico	Ácido oxopropanoico	Ácido propanoico
Estrutura			
pKa (25°C)	4,25	2,50	4,88

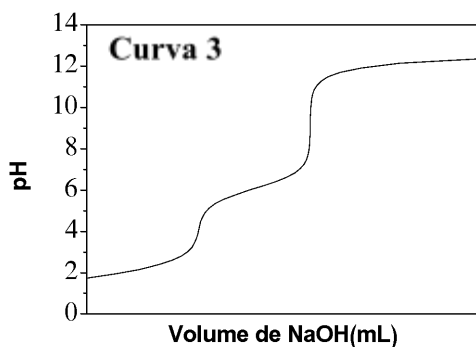
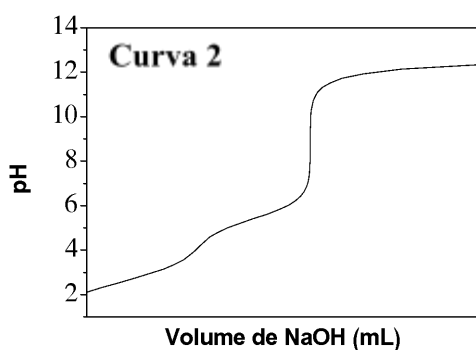
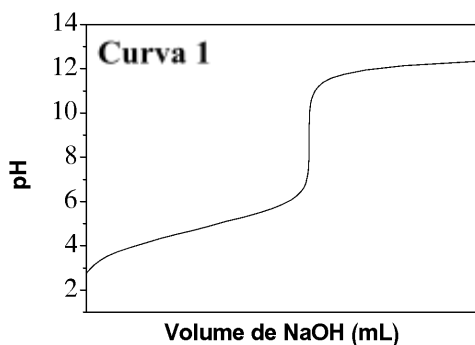
Questão 2. 20 mL de uma solução de um ácido de concentração $0,0375 \text{ mol L}^{-1}$ foi titulada com $\text{NaOH } 0,1000 \text{ mol L}^{-1}$, originando a curva ao lado.

Dentre os ácidos listados abaixo, qual corresponde ao ácido titulado acima? Explique seu raciocínio.

Ácido clorídrico	Ácido carbônico
Ácido sulfúrico	Ácido perclórico
Ácido acético	Ácido oxálico



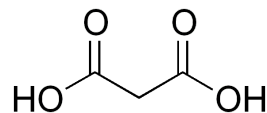
Questão 3. As curvas abaixo correspondem à titulação com NaOH de um dos ácidos dipróticos: ácido maleico; ácido malônico; ácido succínico, não necessariamente nessa ordem. Considerando que há apenas um dos ácidos em cada solução, responda ao que se pede.



Dados:

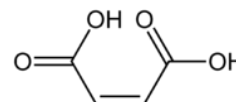
Ácido malônico

Nome IUPAC: ácido Propanodióico
 Massa molar: 104,03 g/mol
 Ponto de Fusão: 135-136 °C
 $K_{a1} = 1,42 \times 10^{-3}$
 $K_{a2} = 2,0 \times 10^{-6}$



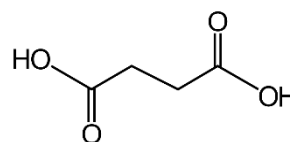
Ácido maleico

Nome IUPAC: Ácido Butenodióico
 Massa molar: 116,1 g/mol
 Ponto de Fusão: 131-139 °C
 $K_{a1} = 1,23 \times 10^{-2}$
 $K_{a2} = 4,66 \times 10^{-7}$



Ácido succínico

Nome IUPAC: Ácido Butanodióico
 Massa molar: 118,09 g/mol
 Ponto de Fusão: 185-187 °C
 $K_{a1} = 6,21 \times 10^{-5}$
 $K_{a2} = 2,31 \times 10^{-6}$



a) Relacione as curvas 1 a 3 ao respectivo ácido que está sendo titulado. Justifique sua escolha explicando por que para algumas curvas é possível ver os dois pontos de equivalência de forma clara e outras curvas, não.

b) Escreva os equilíbrios químicos presentes ao se adicionar o ácido succínico em água.

c) Dentre os mostrados na tabela ao lado, qual indicador ácido-base você indicaria para titular uma solução da amostra que gera a curva 1? Justifique.

Indicador	Cor		pK _a	Faixa de pH de mudança de cor
	em ácido	em base		
Azul de timol (faixa de ácido)	Vermelha	Amarela	1,7	1,2–2,8
Amaranjado de metila	Vermelha	Amarela	3,4	3,2–4,4
Azul de bromofenol	Amarela	Azul	3,9	3,0–4,6
Verde de bromocresol	Amarela	Azul	4,8	3,8–5,4
Vermelho de metila	Vermelha	Amarela	5,0	4,8–6,0
Tornassol	Vermelha	Azul	6,5	5,0–8,0
Vermelho de fenol	Amarela	Vermelha	7,9	6,7–8,1
Azul de timol (faixa de base)	Amarela	Azul	9,0	8,0–9,7
Fenolftaleína	Incolor	Rosa	9,4	8,0–10,0
Amarelo R de alizarina	Amarela	Púrpura	11,2	10,1–12,0

Questão 4. Sobre o funcionamento de uma solução tampão:

- Calcule o pH de um tampão de acetato produzido pela mistura de 0,10 mol L⁻¹ de ácido acético com 0,10 mol L⁻¹ de acetato de sódio
- Calcule o pH final se 1,0 mL de uma solução 0,10 mol L⁻¹ de NaOH for adicionado a 100 mL de tampão, resultando em 101 mL de solução final.
- Calcule o pH final se 1,0 mL de uma solução de 0,10 mol L⁻¹ de NaOH for adicionado a uma solução não tamponada de pH inicial 4,74 (por exemplo, com a adição de 1,8x10⁻⁵ mol L⁻¹ de HCl), resultando em 101 mL de solução final.
- Compare as situações dos itens (b) e (c) e explique o funcionamento do tampão.

(Dica: O exercício está difícil? Se após tentar resolver – tentem sozinhos antes, ok? –, vocês ainda não conseguiram sair do lugar, esse exercício encontra-se resolvido em <https://psu.pb.unizin.org/chem112maluz4/chapter/14-6-buffers/>. Tente entender e faça a resolução, explique o item (d) com suas palavras e veja se ainda restou dúvidas).

Questão 5. Uma forma conveniente de se expressar a presença de uma determinada espécie em solução é através do α (alfa), que é a fração molar daquela espécie em solução.

Por exemplo, para um ácido monoprótico HA, temos:

$$\alpha_0 = \frac{[HA]}{C_T} \text{ e } \alpha_1 = \frac{[A^-]}{C_T}, \text{ sendo } C_T = [HA] + [A^-].$$

Para ácidos dipróticos teremos α_0 , α_1 e α_2 e assim por diante.

- Pesquise e derive, a partir da equação acima, as equações para α_n em função de [H₃O⁺] para as espécies formadas pelo H₃AsO₄. Mostre as curvas.
- Esboce a curva de pH × valores de alfa a partir das equações encontradas no item a. Alternativamente, se você preferir, você pode usar um programa de gráfico e plotar exatamente essas curvas.

Questão 6. Dada uma reação global de formação de complexo: $M + nL \rightleftharpoons ML_n$, com uma constante de formação global β_n , mostre que a seguinte relação é válida:

$$\log \log \beta_n = p(M) + np(L) - p(ML_n)$$

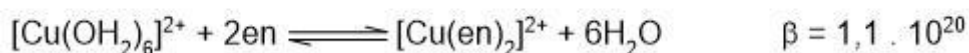
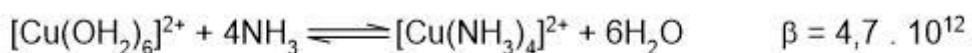
Questão 7. Ozônio (O₃) é um gás incolor com odor pungente. Ele pode ser gerado através da passagem pelo ar de uma centelha elétrica gerada por alta voltagem. O O₃ pode ser analisado por meio de sua reação com I⁻ em solução neutra:



(A reação tem que ser executada em solução neutra. Em solução ácida mais I_3^- é formado do que indicado na reação anterior). Um bulbo de 1,00 L de ar contendo O_3 produzido por uma centelha elétrica foi tratado com 25 mL de solução KI 2 M, seguido por boa agitação e mantido fechado por 30 min, de forma que todo o O_3 reagisse. A solução aquosa foi, então, drenada do bulbo, acidificada com 2 mL de H_2SO_4 1 M e consumiu 29,3 mL de $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 0,0544 M para a titulação de I_3^- , usando amido como indicador.

- Que cor você esperaria que a solução de KI tivesse antes e depois da reação com ozônio?
- Calcule a massa de ozônio no bulbo de 1 L.
- Faz alguma diferença se o indicador de goma de amido for adicionado no início ou perto do ponto final nesta titulação? Por quê?

Questão 8. O aquacomplexo $[\text{Cu}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ pode reagir com compostos de nitrogênio, tais como amônia (NH_3) e com etilenodiamina ($\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$), produzindo novos complexos após a troca dos ligantes, conforme os equilíbrios de complexação a seguir:



Compare os valores de suas constantes de equilíbrio e sugira uma razão para a diferença entre eles.

Questão extra. (essa questão não é obrigatória para entrega, faça quem quiser) Um experimento de neutralização de bicarbonato de sódio de água de um lago por titulação consumiu 4,74 mL de ácido clorídrico 0,01072 mol/L. Nesse experimento foram usadas cinco gotas de solução 0,1% de vermelho de metila (mm 269 g/mol) e a titulação foi realizada até o meio da faixa de transição do indicador. Pense um pouco e tente *estimar** o erro que o uso do indicador causa na medida.

*Obs: estimar significa que vocês podem ter que fazer algumas pressuposições que não são dadas no exercício, podem fazer!

Fórmulas para cálculo do erro:

$$\text{Erro absoluto } E = x_i - x_v \quad \text{Erro relativo } E_r = \frac{x_i - x_v}{x_v}$$

Sendo x_i o valor medido e x_v o valor aceito como verdadeiro.