

Precipitação

Gabriel Braun

Colégio e Curso Pensi, Coordenação de Química



Sumário

| | |
|---|----------|
| 1 Os íons em solução | 1 |
| 1.1 Os eletrólitos | 1 |
| 1.2 A migração dos íons | 2 |
| 2 As reações de precipitação | 3 |
| 2.1 Os precipitados | 3 |
| 2.2 As equações iônicas e iônicas simplificadas | 4 |
| 2.3 As regras de solubilidade | 4 |
| 2.4 A análise gravimétrica | 5 |
| 2.5 A volumetria de precipitação | 5 |

1 Os íons em solução

Uma **substância solúvel** dissolve-se em quantidade significativa em um determinado solvente. De modo geral, a menção da solubilidade sem indicação de um solvente significa *solúvel em água*. Uma **substância insolúvel** não se dissolve significativamente em um solvente especificado. Considera-se, normalmente, uma substância *insolúvel* quando ela não se dissolve mais do que cerca de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. A menos que seja especificado o contrário, o termo insolúvel significa *insolúvel em água*. O carbonato de cálcio, CaCO_3 , por exemplo, que forma a pedra calcária e a pedra giz, dissolve-se para formar uma solução que contém somente $0,01 \text{ g L}^{-1}$ (que corresponde a $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) e é considerado insolúvel. Essa insolubilidade é importante para o meio ambiente: morros e construções de pedras calcárias não são significativamente desgastados pela chuva.

1.1 Os eletrólitos

Um soluto pode existir como íon ou como molécula. Você pode identificar a natureza do soluto descobrindo se a solução conduz uma corrente elétrica. Como a corrente é um fluxo de cargas, somente soluções que contêm íons conduzem eletricidade. Existe uma concentração muito pequena de íons na água pura (cerca de $1 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$) que não permite a condução significativa de eletricidade.

Um **eletrólito** é uma substância que conduz eletricidade mediante a migração de íons. As soluções de sólidos iônicos são eletrólitos porque os íons ficam livres para se mover após a dissolução. O termo **solução eletrolítica** é comumente utilizado para enfatizar que o meio é de fato uma solução. Alguns compostos, como os ácidos, formam íons quando se dissolvem e, por isso, produzem uma solução eletrolítica, ainda que não estejam presentes íons antes da dissolução. Por exemplo, o cloreto de hidrogênio é um gás formado por moléculas de HCl , mas, ao dissolver em água, reage com ela, formando o ácido clorídrico. Esta solução é formada por íons hidrogênio, H^+ , e íons cloro, Cl^- .

Um não eletrólito é uma substância que não conduz eletricidade, mesmo em solução. Uma solução não eletrolítica é aquela

que, devido à ausência de íons, não conduz eletricidade. Soluções de acetona e do açúcar ribose em água são soluções não eletrolíticas. Exceto pelos ácidos, a maior parte dos compostos orgânicos que se dissolvem em água forma soluções não eletrolíticas. Se você pudesse ver as moléculas de uma solução não eletrolítica, constataria as moléculas de soluto intactas e dispersas entre as moléculas de solvente.

Um eletrólito forte é uma substância que está presente quase totalmente na forma de íons em solução. Três tipos de solutos são eletrólitos fortes: ácidos fortes e bases fortes e compostos iônicos solúveis. O ácido clorídrico é um eletrólito forte, assim como o hidróxido de sódio e o cloreto de sódio. Um eletrólito fraco é uma substância incompletamente ionizada em solução. Em outras palavras, a maior parte das moléculas permanece intacta. O ácido acético é um eletrólito fraco: em água nas concentrações normais, somente uma pequena fração das moléculas de CH_3COOH se separa em íons hidrogênio, H^+ , e íons acetato, CH_3CO_2^- . Uma das formas de distinguir entre eletrólitos fortes e fracos é medir sua capacidade de conduzir eletricidade. Na mesma concentração molar de soluto, um eletrólito forte é um condutor melhor do que um ácido fraco.

EXEMPLO 1 Classificação de solutos como eletrólitos ou não eletrólitos

Considere as substâncias: NaOH , Br_2 , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ e $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$.

Classifique as substâncias como eletrólito ou não eletrólito e diga quais delas conduzem eletricidade quando dissolvidas em água:

Etapas 1. Identifique os eletrólitos fortes: ácidos fortes e bases fortes e compostos iônicos solúveis.

O NaOH e o $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ são compostos iônicos solúveis eletrólitos fortes e conduzem eletricidade em água.

Etapas 2. Identifique os eletrólitos fracos: ácidos fortes e bases fracos e compostos iônicos pouco solúveis.

O $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ é um ácido fraco, então, esse é um eletrólito fraco que possui uma capacidade menor de condução de eletricidade em água.

Etapas 3. Identifique os não eletrólitos: compostos moleculares

O Br_2 e $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ são compostos moleculares não eletrólitos que não conduzem eletricidade em água.

Todas as soluções eletrolíticas são eletricamente neutras, isto é, a concentração líquida de cargas em solução é nula. Assim, as concentrações dos íons em solução podem ser relacionadas por um **balanço de cargas**:

$$\sum \text{cátions } q \times c = \sum \text{ânions } q \times c$$

Onde q é a carga de um íon em solução e c é sua concentração.

EXEMPLO 2 Cálculo da concentração de um íon em solução por balanço de cargas

Uma solução contém $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de cátions ferro(III), $0,3 \text{ mol L}^{-1}$ de ânions nitrato, $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ de ânions sulfato e cátions sódio.

Calcule a concentração de cátions sódio na solução.

Etapas 1. Escreva a expressão para o balanço de cargas em solução.

$$c_{\text{Na}^+} + 3c_{\text{Fe}^{3+}} = c_{\text{Cl}^-} + 2c_{\text{SO}_4^{2-}}$$

logo,

$$c_{\text{Na}^+} = \{ (0,3) + 2(0,2) - 3(0,1) \} \frac{\text{mol}}{\text{L}} = \boxed{0,4 \text{ mol L}^{-1}}$$

O soluto em uma solução de eletrólito forte em água está na forma de íons que permitem a condução de eletricidade. Os solutos em soluções de não eletrólitos estão presentes como moléculas. Somente uma fração pequena de moléculas do soluto em soluções de eletrólitos fracos está presente como íons. O balanço de cargas permite relacionar as concentrações dos eletrólitos em solução.

1.2 A migração dos íons

Íons se movem em solução, e o estudo do seu movimento na presença de uma diferença de potencial fornece uma indicação do seu tamanho, do efeito da solvatação e detalhes do tipo de movimento que sofrem. A migração dos íons em solução é estudada por intermédio da medida da resistência elétrica de uma solução de concentração conhecida em uma célula.

A resistência da solução controla a corrente que passa quando uma diferença de potencial é aplicada entre dois eletrodos de acordo com a **lei de Ohm**:

$$U = Ri \quad (1)$$

Em que U é a diferença de potencial, R é a resistência da solução e i é a corrente elétrica. A resistência de uma amostra depende da natureza e temperatura da substância; é proporcional ao seu comprimento, L , e inversamente proporcional à sua área de seção transversal, A . A constante de proporcionalidade é denominada **resistividade**, ρ , e escrevemos:

$$R = \frac{\rho L}{A} \quad (2)$$

O inverso da resistividade é a **condutividade**, κ :

$$\kappa = \frac{1}{\rho} \quad (3)$$

UNIDADES O inverso de ohm, Ω^{-1} , aparece tão frequentemente em eletroquímica que recebe um nome especial, o *siemens*:

$$1\text{ S} = 1\text{ }\Omega^{-1}$$

As condutividades são expressas em siemens por metro, S m^{-1} .

PONTO PARA PENSAR

Por que, na prática, a medida da condutividade de soluções deve feita utilizando corrente alternada?

TABELA 1 Condutividades iônicas

| Cátions | $\lambda/\frac{\text{S}}{\text{mM}}$ | Ânions | $\lambda/\frac{\text{S}}{\text{mM}}$ |
|-------------------------------|--------------------------------------|--|--------------------------------------|
| H ₃ O ⁺ | 35,0 | OH ⁻ | 19,9 |
| Li ⁺ | 3,8 | F ⁻ | 5,5 |
| Na ⁺ | 5,0 | Cl ⁻ | 7,6 |
| K ⁺ | 7,3 | Br ⁻ | 7,8 |
| Rb ⁺ | 7,8 | I ⁻ | 7,7 |
| Cs ⁺ | 7,7 | CO ₃ ²⁻ | 13,9 |
| Mg ²⁺ | 10,6 | NO ₃ ⁻ | 7,1 |
| Ca ²⁺ | 11,9 | SO ₄ ²⁻ | 16,0 |
| Sr ²⁺ | 11,9 | CH ₃ CO ₂ ⁻ | 4,1 |
| NH ₄ ⁺ | 7,3 | HCO ₂ ⁻ | 5,5 |

Uma vez determinado o valor de κ , obtemos a **condutividade molar**, Λ_m , quando a concentração molar do soluto é c , pela expressão:

$$\Lambda_m = \frac{\kappa}{c} \quad (4)$$

UNIDADES A condutividade molar é expressa em siemens por metro por molar, ou:

$$1 \text{ S m}^{-1} \text{ M}^{-1} = 1 \text{ S L m}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

Essas unidades incômodas são úteis em aplicações práticas, mas podem ser simplificadas para siemens metro quadrado por mol:

$$1 \text{ S m}^{-1} \text{ M}^{-1} = 1 \text{ mS m}^2 \text{ mol}^{-1}$$

A condutividade molar de um eletrólito forte varia com a concentração molar. A **condutividade molar limite**, Λ_m^∞ , é a condutividade molar no limite de concentração baixa o suficiente para que as interações entre os íons possam ser desprezadas. Quando os íons estão tão distantes que suas interações podem ser ignoradas, podemos imaginar que a condutividade molar se deve à migração independente de cátions em uma das direções e de ânions na direção oposta, e escrever a **lei de migração independente**:

$$\Lambda_m^\circ = \lambda_+ + \lambda_- \quad (5)$$

Em que $\lambda_+ + \lambda_-$ são as condutividades iônicas individuais dos cátions e ânions (Tabela 1).

A capacidade de um íon em conduzir eletricidade depende da facilidade com que esse se move pela solução. A **mobilidade** de um íon é alta quando sua carga é elevada e quando seu raio é pequeno. Esses aspectos parecem contradizer as tendências da Tabela 1. Por exemplo, a condutividade dos cátions do grupo 1 aumenta na ordem Li^+ , Na^+ , K^+ , apesar de seus raios também aumentarem. A explicação é que o raio que influencia a mobilidade iônica em solução é o **raio hidrodinâmico**, o raio *efetivo* para a migração dos íons, levando-se em conta o corpo que se move como um todo. Quando um íon migra, carrega consigo moléculas de água de hidratação e, como íons pequenos são hidratados mais extensivamente do que íons grandes, aqueles de raio pequeno na realidade têm um raio hidrodinâmico grande. Desse modo, o raio hidrodinâmico *diminui* na ordem Li^+ , Na^+ , K^+ , porque a extensão da hidratação diminui com o aumento do raio iônico.

EXEMPLO 3 Cálculo da concentração de um íon por condutometria

A condutividade de uma solução de cloreto de cálcio, CaCl_2 , é 12 S m^{-1} .

Calcule a concentração de CaCl_2 na solução.

| | Ca^{2+} | Cl^- |
|--|------------------|---------------|
| $\lambda / \frac{\text{S}}{\text{mM}}$ | 12 | 8 |

Etapa 1. Calcule a condutividade molar do cloreto de cálcio usando a lei de migração independente.

$$\text{De } \Lambda_m^\circ = \lambda_+ + \lambda_-$$

$$\Lambda_m^\circ = (12 \frac{\text{S}}{\text{mM}}) + 2 \times (8 \frac{\text{S}}{\text{mM}}) = 28 \frac{\text{S}}{\text{mM}}$$

Etapa 2. Calcule a concentração

$$\text{De } \Lambda_m^\circ = \kappa / c$$

$$c = \frac{12 \frac{\text{S}}{\text{mM}}}{28 \frac{\text{S}}{\text{mM}}} = 0,428 \text{ mol L}^{-1}$$

Como podemos relacionar as concentrações iônicas com a concentração inicial, podemos realizar medidas de condutividade para determinar o grau de ionização. O mesmo tipo de medida pode também ser utilizado para acompanhar o andamento de reações em solução, contando que as mesmas envolvam íons.

EXEMPLO 4 Cálculo do andamento de uma reação por condutometria

Para estudar a cinética da reação entre o acetato de etila, AcOEt , e o hidróxido de sódio, NaOH :



Uma solução foi preparada contendo, inicialmente, 1 mol L^{-1} de hidróxido de sódio e 2 mol L^{-1} de acetato de etila. A condutividade do meio reacional foi monitorada ao longo da reação.

Em um dado instante a condutividade da solução é 21 S m^{-1} .

Determine a fração de acetato de etila que reagiu até esse instante.

| | Na^+ | OH^- | Ac^- |
|--|---------------|---------------|---------------|
| $\lambda / \frac{\text{S}}{\text{mM}}$ | 5 | 20 | 4 |

Etapa 1. Calcule as condutividades molares usando a lei de migração independente.

$$\text{De } \Lambda_m^\circ = \lambda_+ + \lambda_-$$

$$\Lambda_{m,\text{NaOH}}^\circ = \left\{ 5 + 20 \right\} \frac{\text{S}}{\text{mM}} = 25 \frac{\text{S}}{\text{mM}}$$

$$\Lambda_{m,\text{NaAc}}^\circ = \left\{ 5 + 4 \right\} \frac{\text{S}}{\text{mM}} = 9 \frac{\text{S}}{\text{mM}}$$

Etapa 2. Elabore uma tabela de reação.

| | AcOEt | NaOH | NaAc | EtOH |
|--------|----------------|---------------|---------------|---------------|
| início | 2 | 1 | 0 | 0 |
| reação | $-x$ | $-x$ | $+x$ | $+x$ |
| final | $2 - x$ | $1 - x$ | x | x |

Etapa 3. Insira os valores da tabela na expressão da condutividade.

$$\text{De } \kappa = c_{\text{NaOH}} \Lambda_{m,\text{NaOH}}^\circ + c_{\text{NaAc}} \Lambda_{m,\text{NaAc}}^\circ$$

$$\kappa = 24 \frac{\text{S}}{\text{mM}} (1 \text{ M} - x) + (9 \frac{\text{S}}{\text{mM}}) x = 24 \frac{\text{S}}{\text{m}} - (15 \frac{\text{S}}{\text{mM}}) x$$

Etapa 4. Calcule a concentração de acetato de etila que reagiu, x , igualando a condutividade a 21 S m^{-1} .

$$\text{De } \kappa = 24 \frac{\text{S}}{\text{m}} - (15 \frac{\text{S}}{\text{mM}}) x = 21 \frac{\text{S}}{\text{m}}$$

$$x = 0,2 \text{ mol L}^{-1}$$

Etapa 5. Divida a concentração de AcOEt que reagiu, x , pela concentração inicial de AcOEt , 2 M , para calcular a fração de acetato de etila que reagiu.

$$\text{De } f = x / c_{\text{AcOEt, inicial}}$$

$$f = \frac{0,2 \text{ M}}{2 \text{ M}} = 10\%$$

A condutividade dos íons em solução aumenta com o aumento da carga e com a diminuição do raio hidrodinâmico. A condutometria é usada para o cálculo da concentração de íons em solução.

2 As reações de precipitação

Quando duas soluções são misturadas, o resultado pode ser, simplesmente, uma nova solução que contém ambos os solutos. Em alguns casos, porém, os solutos reagem um com o outro. Por exemplo, quando uma solução incolor de nitrato de prata em água é misturada a uma solução amarelada de cromato de potássio, forma-se um pó sólido de cor vermelha, indicando que uma reação química ocorreu.

2.1 Os precipitados

Vejam os que acontece quando uma solução de cloreto de sódio (um eletrólito forte) é vertida em uma solução de nitrato de prata (outro eletrólito forte). A solução de cloreto de sódio contém cátions Na^+ e ânions Cl^- . De modo análogo, a solução de nitrato de prata, AgNO_3 , contém cátions Ag^+ e ânions NO_3^- . Quando as duas soluções se misturam em água, forma-se imediatamente um **precipitado**, um depósito de sólidos finamente divididos. A análise mostra que o precipitado é cloreto de prata, AgCl , um sólido branco insolúvel. A solução incolor que permanece acima do precipitado de nosso exemplo contém cátions Na^+ e ânions

NO_3^- dissolvidos. Esses íons permanecem em solução porque o nitrato de sódio, NaNO_3 , é solúvel em água.

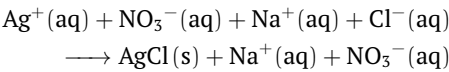
Em uma **reação de precipitação**, forma-se um produto sólido insolúvel quando duas soluções eletrolíticas são misturadas. Quando uma substância insolúvel forma-se em água, ela precipita imediatamente. Na equação química de uma reação de precipitação, (aq) é usado para indicar as substâncias que estão dissolvidas em água e (s) para indicar o sólido que precipitou:



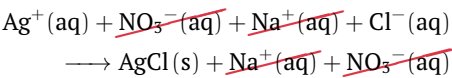
Ocorre uma reação de precipitação quando duas soluções de eletrólitos são misturadas e eles reagem para formar um sólido insolúvel.

2.2 As equações iônicas e iônicas simplificadas

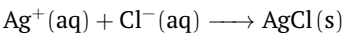
Uma **equação iônica completa** de uma reação de precipitação mostra todos os íons dissolvidos. Como os compostos iônicos dissolvidos existem como íons em água, eles são listados separadamente. Por exemplo, a equação iônica completa da precipitação do cloreto de prata, é:



Como os íons Na^+ e NO_3^- aparecem como reagentes e produtos, eles não influenciam diretamente a reação. Eles são **íons espectadores**, isto é, íons que estão presentes durante a reação, mas que permanecem inalterados, como espectadores em um evento esportivo. Como os íons espectadores permanecem inalterados, eles podem ser cancelados em cada lado da equação, simplificando-a:



O cancelamento dos íons espectadores leva à **equação iônica simplificada** da reação, a equação química que só mostra as trocas que ocorrem durante a reação:



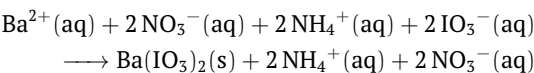
A equação iônica simplificada mostra que os íons Ag^+ se combinam com os íons Cl^- e precipitam como cloreto de prata, AgCl .

EXEMPLO 5 Determinação de uma equação iônica simplificada

A adição de uma solução concentrada de iodato de amônio, $\text{NH}_4\text{IO}_3(\text{aq})$, a uma solução de nitrato de bário em água, $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2(\text{aq})$, forma o iodato de bário, $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2(\text{s})$, um precipitado insolúvel.

Determine a equação iônica simplificada da reação.

Etapas 1. Escreva a equação iônica completa, que mostra os íons dissolvidos.



Etapas 2. Cancele os íons espectadores.

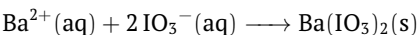


TABELA 2 Regras de solubilidade de compostos inorgânicos em água

| Compostos | Exceções |
|---|---|
| Compostos solúveis | Exceções insolúveis |
| Cátions do Grupo 1 | |
| NH_4^+ | |
| Cl^- , Br^- e I^- | Ag^+ , Hg_2^{2+} e Pb^{2+} |
| NO_3^- , CH_3COO^- , ClO_3^- e ClO_4^- | |
| SO_4^{2-} | Ag^+ , Hg_2^{2+} , Pb^{2+} Ca^{2+} , Sr^{2+} e Ba^{2+} |
| Compostos insolúveis | Exceções solúveis |
| CO_3^{2-} , CrO_4^{2-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ e PO_4^{3-} | Grupo 1 e NH_4^+ |
| S^{2-} | Grupos 1 e 2 e NH_4^+ |
| OH^- e O^{2-} | Grupo 1 e NH_4^+ |

Uma equação iônica completa expressa uma reação em termos dos íons presentes em solução. Uma equação iônica simplificada é a equação química que permanece após a eliminação dos íons espectadores.

2.3 As regras de solubilidade

Uma das muitas aplicações das reações de precipitação utiliza duas soluções que, quando misturadas, formam o precipitado insolúvel que se deseja obter. Este composto insolúvel pode ser separado da mistura de reação por filtração. As reações de precipitação também são usadas na análise química. Na **análise qualitativa** — a identificação das substâncias presentes em uma amostra —, a formação de um precipitado é usada para confirmar a identidade de certos íons.

As regras de solubilidade (Tabela 2) resumem os padrões de solubilidade observados em compostos iônicos comuns em água. Observe que todos os nitratos e todos os compostos comuns de metais do Grupo 1 são solúveis e, portanto, são úteis como soluções de partida em reações de precipitação. Pode-se usar quaisquer íons espectadores porque eles permanecem em solução e, em princípio, não reagem.

EXEMPLO 6 Classificação de compostos iônicos como solúveis ou insolúveis em água

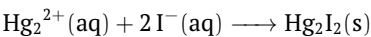
Considere os compostos iônicos: AgCl , CaSO_4 , $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$, Cu_2S e NaNO_3 .

Identifique os compostos insolúveis em água.

Etapas 1. Use as regras de solubilidade da Tabela 2.

Os compostos AgCl , CaSO_4 e Cu_2S são insolúveis em água.

As regras de solubilidade, por exemplo, mostram que o iodeto de mercúrio(I), Hg_2I_2 , é insolúvel. Ele se forma por precipitação quando duas soluções que contêm íons Hg_2^{2+} e íons I^- são misturadas:



Como os íons espectadores não aparecem, a equação iônica simplificada será a mesma se qualquer composto solúvel de mercúrio(I) for misturado com qualquer iodeto solúvel.

EXEMPLO 7 Predição do resultado de uma reação de precipitação

Soluções de fosfato de sódio, Na_3PO_4 , e nitrato de chumbo(II), $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, em água são misturadas.

Apresente a equação iônica simplificada da reação.

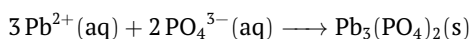
Etapa 1. Identifique os íons em solução após a mistura.

A solução contém os íons Na^+ , PO_4^{3-} , Pb^{2+} e NO_3^- .

Etapa 2. Use as regras da Tabela 2 para verificar se há formação de precipitado.

Os íons Pb^{2+} e PO_4^{3-} formam um composto insolúvel, e o fosfato de chumbo(II), $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$, precipita.

Etapa 3. Escreva a equação iônica simplificada da reação de precipitação.



Os íons Na^+ e NO_3^- são espectadores.

As regras de solubilidade são usadas para prever o resultado das reações de precipitação.

2.4 A análise gravimétrica

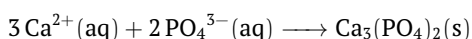
Na **análise quantitativa**, o objetivo é determinar a quantidade de cada substância ou elemento presente na amostra. Em específico, na **análise gravimétrica**, que é utilizada no monitoramento ambiental, a quantidade da substância presente é determinada com base na medida da massa. Nessa aplicação, um composto insolúvel precipita, o depósito é filtrado e pesado, e a quantidade de substância em uma das soluções originais é calculada.

EXEMPLO 8 Cálculo da pureza de uma amostra por análise gravimétrica

Uma amostra de 6 g de cloreto de cálcio, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, impuro foi dissolvida em 100 mL de água. Excesso de fosfato de sódio foi adicionado à solução. Foram formados 3,1 g de um precipitado.

Calcule a pureza da amostra de nitrato de cálcio.

Etapa 1. Escreva a equação iônica simplificada da reação de precipitação.



Etapa 2. Converta a massa de precipitado formado, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, em quantidade.

De $n = m/M$

$$n_{\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2} = \frac{3,1 \text{ g}}{310 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 10 \text{ mmol}$$

Etapa 3. Use a relação estequiométrica para converter a quantidade de $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ na quantidade de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$.

$$n_{\text{Ca}(\text{NO}_3)_2} = \frac{3}{1} \times 10 \text{ mmol} = 30 \text{ mmol}$$

Etapa 4. Converta a quantidade de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ em massa.

De $m = Mn$

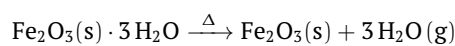
$$m_{\text{Ca}(\text{NO}_3)_2} = (30 \text{ mmol}) \times (164 \frac{\text{g}}{\text{mol}}) = 4,92 \text{ g}$$

Etapa 5. Calcule a fração mássica de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ na amostra.

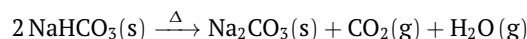
De $f_{\text{Ca}(\text{NO}_3)_2} = m_{\text{Ca}(\text{NO}_3)_2}/m$

$$f_{\text{Ca}(\text{NO}_3)_2} = \frac{4,92 \text{ g}}{6 \text{ g}} = \boxed{82\%}$$

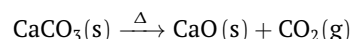
O produto final de uma reação de precipitação para análise gravimétrica deve possuir uma composição conhecida e estável. Uma substância **higroscópica** absorve água do ar e não pode ser pesada com precisão. Muitos precipitados contém quantidade variável de água e devem ser secados sob condições que garantem que toda a água de hidratação é eliminada. A **calcinação**, um forte aquecimento, é usada para mudar a composição de precipitados, por exemplo, a calcinação de sais hidratados, como o óxido de ferro(III), elimina toda a água de hidratação:



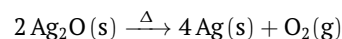
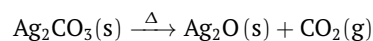
Os metais alcalinos são os únicos a formar sólidos com o íon bicarbonato, HCO_3^- . Esses compostos sofrem decomposição formando os respectivos carbonatos quando calcinados:



O óxido de cálcio, conhecido como *cal viva*, é produzido em enormes quantidades pela calcinação do carbonato de cálcio:



Na calcinação de carbonatos de metais menos eletropositivos, como a prata, o óxido formado também se decompõe. Assim, o produto final da calcinação é o metal reduzido:



Na **análise termogravimétrica**, TGA, uma substância é aquecida e sua massa é medida em função da temperatura. Em uma curva de TGA como a da Figura 1, a diminuição da massa da amostra é devido à ocorrência de reações de calcinação.

Na análise gravimétrica, a quantidade de uma substância é determinada pela pesagem de um precipitado.

2.5 A volumetria de precipitação

Uma das técnicas de laboratório mais comuns de determinação da concentração de um soluto é a **titulação**. Nas **titulações de precipitação**, dois compostos iônicos solúveis reagem para formar um precipitado insolúvel. As titulações são muito usadas no

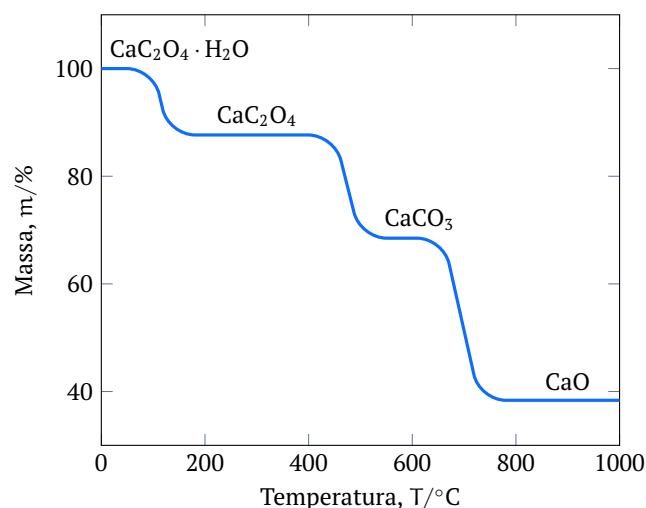
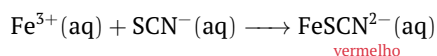


FIGURA 1 Curva de TGA para o oxalato de cálcio monohidratado, $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, submetido a uma taxa constante de aquecimento, sob fluxo de um gás inerte.

controle da pureza da água, na determinação da composição do sangue e no controle de qualidade das indústrias de alimentos.

Em uma titulação, uma solução é adicionada gradativamente a outra, até a reação se completar. Um volume conhecido da solução a ser analisada, que é chamada de **analito**, é transferido para um frasco. Então, uma solução de concentração conhecida de reagente é vertida no frasco por uma bureta até que todo o analito tenha reagido. A solução contida na bureta é chamada de **titulante**, e a diferença das leituras dos volumes inicial e final na bureta dá o volume de titulante utilizado. A determinação da concentração ou da quantidade de substância pela medida do volume é chamada de **análise volumétrica**.

Em uma titulação de precipitação, o analito e o titulante são soluções de sais solúveis, que reagem formando um precipitado. Um indicador, um corante solúvel em água, ajuda a detectar o **ponto estequiométrico**, isto é, a situação em que o volume de titulante adicionado é exatamente igual ao requerido pela relação estequiométrica entre titulante e analito. Como exemplo, o indicador usado na titulação de precipitação do íon prata com tiocianato de potássio é uma pequena quantidade de cloreto férrico, que produz uma cor vermelha na presença de tiocianato. A reação do indicador é



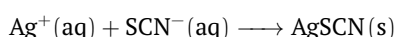
Após o ponto estequiométrico, quando há excesso de tiocianato, o indicador se torna vermelho. A mudança de cor do indicador é repentina e, então, é fácil detectar o ponto estequiométrico.

EXEMPLO 9 Cálculo da concentração por titulação de precipitação

Uma alíquota de 100 mL de uma solução contendo cátions prata foi titulada com 20 mL de uma solução de tiocianato de potássio, KSCN , $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

Calcule a concentração de íons cloreto na solução.

Etapla 1. Escreva a equação iônica simplificada da reação de precipitação.



Etapla 2. Calcule a quantidade adicionada de íons SCN^{-} .

$$n_{\text{SCN}^{-}} = n_{\text{KSCN}} = (0,1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}) \times (20 \text{ mL}) = 2 \text{ mmol}$$

Etapla 3. Use a relação estequiométrica para converter a quantidade de SCN^{-} na quantidade de Ag^{+} .

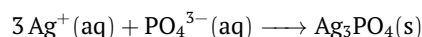
$$n_{\text{Ag}^{+}} = \frac{1}{1} \times 2 \text{ mmol} = 2 \text{ mmol}$$

Etapla 4. Calcule a concentração de cátions prata em solução.

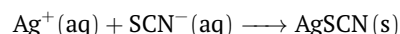
$$\text{De } c = n/V$$

$$c_{\text{Ag}^{+}} = \frac{2 \text{ mmol}}{100 \text{ mL}} = \boxed{0,02 \text{ mol L}^{-1}}$$

Às vezes é necessário adicionar um excesso de titulante padrão e então determinar a quantidade excedente por **retrotitulação** com um segundo titulante. Por exemplo, a quantidade de fosfato na amostra pode ser determinada pela adição de excesso medido de nitrato de prata padrão a uma solução da amostra, a qual leva à formação de um fosfato de prata insolúvel:



O excesso de nitrato de prata é então retrotitulado com uma solução padrão de tiocianato de potássio:



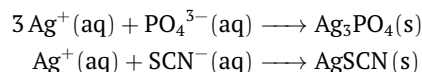
Nesse caso, a quantidade de nitrato de prata é equivalente à quantidade de fosfato mais a quantidade de tiocianato usada para a retrotitulação.

EXEMPLO 10 Cálculo de concentração por titulação de precipitação com retrotitulação

O fósforo em uma amostra de 1 g de um pesticida foi convertido a fosfato, PO_4^{3-} , e diluído em 100 mL de água. Foram adicionados 50 mL de uma solução $0,08 \text{ mol L}^{-1}$ de nitrato de prata, AgNO_3 , à solução. O excesso de prata foi retrotitulado com 10 mL de tiocianato de potássio, KSCN , $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

Calcule a fração mássica de fósforo no pesticida.

Etapla 1. Escreva as equações iônicas simplificadas das reações de precipitação.



Etapla 2. Calcule a quantidade adicionada de Ag^{+} e SCN^{-} .

$$\text{De } n = cV$$

$$n_{\text{Ag}^{+}} = n_{\text{AgNO}_3} = (0,08 \frac{\text{mol}}{\text{L}}) \times (50 \text{ mL}) = 4 \text{ mmol}$$

$$n_{\text{SCN}^{-}} = n_{\text{KSCN}} = (0,10 \frac{\text{mol}}{\text{L}}) \times (10 \text{ mL}) = 1 \text{ mmol}$$

Etapla 3. Use as relações estequiométricas para converter a quantidade de Ag^{+} nas quantidades de SCN^{-} e PO_4^{3-} .

$$n_{\text{Ag}^+} = 3n_{\text{PO}_4^{3-}} + n_{\text{SCN}^-}$$

logo,

$$n_{\text{PO}_4^{3-}} = \frac{1}{3} \{ 4 \text{ mmol} - 1 \text{ mmol} \} = 1 \text{ mmol}$$

Etapla 4. Converta a quantidade de PO_4^{3-} na quantidade de P.

Como cada íon PO_4^{3-} contém um átomo de P

$$n_{\text{P}} = 1 \text{ mmol}$$

Etapla 5. Converta a quantidade de P em massa.

De $m = nM$

$$m_{\text{P}} = (1 \text{ mmol}) \times (31 \frac{\text{g}}{\text{mol}}) = 31 \text{ mg}$$

Etapla 6. Calcule a fração mássica de P na amostra.

De $f_{\text{P}} = m_{\text{P}}/m$

$$f_{\text{P}} = \frac{31 \text{ mg}}{1 \text{ g}} = \boxed{3,1\%}$$

Um **branco** contém os reagentes e solventes usados na determinação, mas não o analito. Por vezes, vários dos constituintes da amostra são adicionados para simular o ambiente do analito, frequentemente denominado **matriz** da amostra. Em uma determinação em branco, todas as etapas da análise são desenvolvidas no material denominado branco. Os resultados são então aplicados na correção das medidas feitas com a amostra. Em uma titulação, o volume que é efetivamente utilizado para a reação com o analito é a diferença entre o volume usado e o volume do branco:

$$V_{\text{eff}} = V - V_{\text{branco}} \quad (6)$$

Determinações em branco revelam erros que ocorrem devido a interferentes presentes nos reagentes e frascos usados na análise. Os brancos também são usados para corrigir dados de titulações, por exemplo, o volume do reagente necessário para provocar a mudança de cor do indicador.

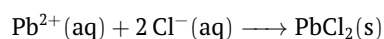
EXEMPLO 11 Cálculo de concentração por titulação de precipitação com branco

Uma alíquota de 100 mL de uma solução de ácido tricloroacético, CCl_3COOH foi tratada com hidróxido de sódio liberando íons cloreto. A solução foi neutralizada e os íons cloreto foram titulados com 50 mL de nitrato de chumbo(II), $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, $0,05 \text{ mol L}^{-1}$.

A titulação de um branco submetido ao mesmo procedimento empregou 20 mL da mesma solução de nitrato de chumbo.

Calcule a concentração de ácido cloroacético na bebida.

Etapla 1. Escreva a equação iônica simplificada da reação de precipitação.



Etapla 2. Calcule o volume efetivo de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ utilizado.

$$\text{De } V_{\text{eff}} = V - V_{\text{branco}}$$

$$V_{\text{eff}} = 50 \text{ mL} - 20 \text{ mL} = 30 \text{ mL}$$

Etapla 3. Calcule a quantidade efetiva de íons Pb^{2+} .

$$n_{\text{Pb}^{2+}} = n_{\text{Pb}(\text{NO}_3)_2} = (0,05 \frac{\text{mol}}{\text{L}}) \times (30 \text{ mL}) = 1,5 \text{ mmol}$$

Etapla 4. Use a relação estequiométrica para converter a quantidade de Pb^{2+} na quantidade de Cl^{-} .

$$n_{\text{Cl}^{-}} = 2 \times 1,5 \text{ mmol} = 3 \text{ mmol}$$

Etapla 5. Converta a quantidade de Cl^{-} na quantidade de CCl_3COOH .

Como cada molécula de CCl_3COOH contém 3 átomos de Cl

$$n_{\text{CCl}_3\text{COOH}} = \frac{1}{3} \times 3 \text{ mmol} = 1 \text{ mmol}$$

Etapla 6. Calcule a concentração de CCl_3COOH em solução.

De $c = n/V$

$$c_{\text{CCl}_3\text{COOH}} = \frac{1 \text{ mmol}}{100 \text{ mL}} = \boxed{0,01 \text{ mol L}^{-1}}$$

A relação estequiométrica entre as espécies de analito e titulante, junto com a molaridade do titulante, é usada nas titulações para determinar a molaridade do analito.

Problemas

PROBLEMA 1

Considere as substâncias.

1. Hidróxido de sódio, NaOH .
2. Bromo, Br_2 .
3. Etanol, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$.
4. Nitrato de chumbo, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$.

Assinale a alternativa que relaciona os eletrólitos que conduzem eletricidade em solução aquosa.

- A** 1 **B** 4 **C** 1 e 4
D 1, 2 e 4 **E** 1, 3 e 4

PROBLEMA 2

Considere as substâncias.

1. Glicose, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$.
2. Cloreto de bário, BaCl_2 .
3. Fluoreto de potássio, KF .

4. Ácido sulfúrico, H_2SO_4 .

Assinale a alternativa que relaciona os eletrólitos que conduzem eletricidade em solução aquosa.

- A** 2 e 3 **B** 2 e 4 **C** 3 e 4
D 2, 3 e 4 **E** 1, 2, 3 e 4

PROBLEMA 3

Uma solução contém $0,3 \text{ mol L}^{-1}$ de cátions sódio, $0,28 \text{ mol L}^{-1}$ de cloreto, $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de sulfato e cátions ferro(III).

Assinale a alternativa que mais se aproxima da concentração de cátions ferro(III) na solução.

- A** 16 mmol L^{-1} **B** 25 mmol L^{-1} **C** 39 mmol L^{-1}
D 60 mmol L^{-1} **E** 93 mmol L^{-1}

PROBLEMA 4

Uma solução contém $0,3 \text{ mol L}^{-1}$ de brometo, $0,06 \text{ mol L}^{-1}$ de fosfato, $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de cátions cálcio e cátions prata.

Assinale a alternativa que mais se aproxima da concentração de cátions prata na solução.

- A** $0,21 \text{ mol L}^{-1}$ **B** $0,28 \text{ mol L}^{-1}$ **C** $0,37 \text{ mol L}^{-1}$
D $0,48 \text{ mol L}^{-1}$ **E** $0,63 \text{ mol L}^{-1}$

PROBLEMA 5

Considere os pares de misturas e substâncias.

1. KCl(aq, 1 M) e $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{(aq, 1 M)}$.
2. $\text{MgCl}_2\text{(aq, 1 M)}$ e $\text{NaNO}_3\text{(aq, 1 M)}$.
3. $\text{AgCl(aq, saturado)}$ e $\text{NaCl(aq, saturado)}$.
4. $\text{KNO}_3\text{(l)}$ e $\text{KNO}_3\text{(aq)}$.

Assinale a alternativa que relaciona os pares em que o primeiro elemento tem a *menor* condutividade elétrica.

- A** 1 **B** 3 **C** 1 e 3
D 1, 2 e 3 **E** 1, 3 e 4

PROBLEMA 6

Considere os pares de misturas e substâncias.

1. NaOH(aq, 1 M) e $\text{(NH}_4)_3\text{PO}_4\text{(aq, 1 M)}$.
2. $\text{FeCl}_2\text{(aq, 1 M)}$ e $\text{Al(NO}_3)_3\text{(aq, 1 M)}$.
3. $\text{MgSO}_4\text{(aq, saturado)}$ e $\text{BaSO}_4\text{(aq, saturado)}$.
4. $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{(l)}$ e $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{(aq)}$.

Assinale a alternativa que relaciona os pares em que o primeiro elemento tem a *menor* condutividade elétrica.

- A** 1 **B** 2 **C** 1 e 2
D 1, 2 e 3 **E** 1, 2 e 4

PROBLEMA 7

Considere uma solução $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ em sulfato de sódio, Na_2SO_4 .

Assinale a alternativa que mais se aproxima da condutividade da solução em 25°C .

- A** 150 mS m^{-1} **B** 260 mS m^{-1} **C** 440 mS m^{-1}
D 740 mS m^{-1} **E** 1200 mS m^{-1}

Dados

$$\lambda(\text{Na}^+) = 5,0 \frac{\text{S}}{\text{mM}} \quad \lambda(\text{SO}_4^{2-}) = 16 \frac{\text{S}}{\text{mM}}$$

PROBLEMA 8

Uma solução saturada em cloreto de prata, AgCl , em 25°C tem condutividade $0,21 \text{ mS m}^{-1}$ acima da condutividade da água.

Assinale a alternativa que mais se aproxima da solubilidade do cloreto de prata em 25°C .

- A** $0,85 \text{ mg L}^{-1}$ **B** $1,1 \text{ mg L}^{-1}$ **C** $1,4 \text{ mg L}^{-1}$
D $1,7 \text{ mg L}^{-1}$ **E** $2,2 \text{ mg L}^{-1}$

Dados

$$\lambda(\text{Cl}^-) = 7,6 \frac{\text{S}}{\text{mM}} \quad \lambda(\text{Ag}^+) = 6,2 \frac{\text{S}}{\text{mM}}$$

PROBLEMA 9

Considere os compostos iônicos.

1. Fosfato de potássio, K_3PO_4 .
2. Cloreto de chumbo(II), PbCl_2 .
3. Sulfeto de cádmio, CdS .
4. Sulfato de bário, BaSO_4 .

Assinale a alternativa que relaciona os compostos insolúveis.

- A** 2 e 3 **B** 2 e 4 **C** 3 e 4
D 2, 3 e 4 **E** 1, 2, 3 e 4

PROBLEMA 10

Considere os compostos iônicos.

1. Nitrato de cádmio, $\text{Cd(NO}_3)_2$.
2. Acetato de cobre(II), $\text{Cu(CH}_3\text{CO}_2)_2$.
3. Hidróxido de cobalto(III), Co(OH)_3 .
4. Brometo de prata, AgBr .

Assinale a alternativa que relaciona os compostos insolúveis.

- A** 3 **B** 4 **C** 3 e 4
D 1, 3 e 4 **E** 2, 3 e 4

PROBLEMA 11

Considere os pares de soluções aquosas contendo os solutos:

1. $\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2$ e NaOH .
2. AgNO_3 e K_2CO_3 .
3. $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ e $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{ONa}$.
4. BaCl_2 e K_2SO_4 .

Assinale a alternativa que relaciona os pares em que há formação de precipitado quando as soluções são misturadas.

- A** 1 e 2 **B** 1 e 4 **C** 2 e 4
D 1, 2 e 4 **E** 1, 2, 3 e 4

PROBLEMA 12

Considere os pares de soluções aquosas contendo os solutos:

1. $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ e Na_2CO_3 .
2. NiSO_4 e CuCl_2 .
3. Na_3PO_4 e BaCl_2 .
4. NaCl e K_2S .

Assinale a alternativa que relaciona os pares em que há formação de precipitado quando as soluções são misturadas.

- A** 1 **B** 3 **C** 1 e 3
D 1, 2 e 3 **E** 1, 3 e 4

PROBLEMA 13

Uma alíquota de 10 mL de uma solução de cloreto de sódio, NaCl , foi tratada com excesso de nitrato de prata, AgNO_3 . Foram formados 0,43 g de um precipitado seco.

Assinale a alternativa que mais se aproxima da concentração da solução de cloreto de sódio.

- A** 0,18 mol L^{-1} **B** 0,23 mol L^{-1} **C** 0,3 mol L^{-1}
D 0,39 mol L^{-1} **E** 0,51 mol L^{-1}

PROBLEMA 14

No seu doutorado, Marie Curie estimou a massa molar do rádio, elemento que ela descobriu. Pela análise de suas propriedades químicas, ela sabia que o rádio era do mesmo grupo do bário na Tabela Periódica. Quando uma amostra de 90 mg de cloreto de rádio foi tratada com excesso de nitrato de prata são formados 86 mg de um precipitado.

Assinale a alternativa que mais se aproxima da massa molar do rádio.

- A** 82 g mol^{-1} **B** 140 g mol^{-1} **C** 230 g mol^{-1}
D 380 g mol^{-1} **E** 640 g mol^{-1}

PROBLEMA 15

Excesso de iodeto de sódio, NaI , foi adicionado a 50 mL de uma solução de nitrato de prata, AgNO_3 em água. Foram formados 1,76 g de um precipitado.

Assinale a alternativa que mais se aproxima da concentração da solução de nitrato de prata.

- A** 0,081 mol L^{-1} **B** 0,11 mol L^{-1} **C** 0,15 mol L^{-1}
D 0,20 mol L^{-1} **E** 0,28 mol L^{-1}

PROBLEMA 16

Excesso de nitrato de prata, AgNO_3 , foi adicionado a 30 mL de uma solução 4,2 mol L^{-1} de K_2CrO_4 .

Assinale a alternativa que mais se aproxima da massa de precipitado formado.

- A** 7,8 g **B** 12 g **C** 18 g **D** 28 g **E** 42 g

PROBLEMA 17

Uma alíquota de 50 mL de uma solução de nitrato de prata, AgNO_3 , foi titulada com 10 mL de uma solução 1 mol L^{-1} de cromato de potássio, K_2CrO_4 , formando um precipitado vermelho brilhante.

Assinale a alternativa que mais se aproxima da concentração da solução de nitrato de prata.

- A** 0,19 mol L^{-1} **B** 0,24 mol L^{-1} **C** 0,31 mol L^{-1}
D 0,40 mol L^{-1} **E** 0,51 mol L^{-1}

PROBLEMA 18

Uma amostra de 3 g do mineral eulitita, $2\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$, foi dissolvida em ácido até completar 500 mL de solução. O SiO_2 , pouco solúvel, foi removido por filtração. Uma alíquota de 100 mL dessa solução foi titulada com 20 mL de uma solução 0,08 mol L^{-1} de fosfato de sódio.

Assinale a alternativa que mais se aproxima da pureza da eulitita.

- A** 12 % **B** 19 % **C** 30 % **D** 48 % **E** 75 %

PROBLEMA 19

Uma amostra de 2,2 g minério de ferro foi dissolvida em ácido clorídrico concentrado. A solução resultante foi diluída em água precipitada como óxido de ferro(III) hidratado pela adição de amônia. O precipitado foi filtrado e calcinado a alta temperatura para formando 1,6 g de Fe_2O_3 puro

Assinale a alternativa que mais se aproxima da fração mássica de ferro no minério.

- A** 14 % **B** 21 % **C** 33 % **D** 51 % **E** 79 %

PROBLEMA 20

O alumínio presente em uma amostra com 6,06 g de sulfato de alumínio e amônio foi precipitado com amônia aquosa como óxido de alumínio hidratado. O precipitado foi filtrado e calcinado a alta temperatura para formando 1,02 g de óxido de alumínio puro.

Assinale a alternativa com a fórmula molecular do sal.

- A** $\text{Al}(\text{NH}_4)(\text{SO}_4)$ **B** $\text{Al}(\text{NH}_4)_3(\text{SO}_4)_3$
C $\text{Al}_2(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_4$ **D** $\text{Al}_2(\text{NH}_4)_4(\text{SO}_4)_5$
E $\text{Al}_2(\text{NH}_4)_6(\text{SO}_4)_6$

PROBLEMA 21

Uma alíquota de 25 mL de uma solução $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de cromato de potássio, K_2CrO_4 , foi titulada com 15 mL de uma solução de nitrato de prata, AgNO_3 .

Em outro experimento, uma amostra de 5 g de cloreto de sódio, NaCl , foi dissolvida em água e titulada com 45 mL da mesma solução de nitrato de prata.

Assinale a alternativa que mais se aproxima da pureza da amostra de cloreto de sódio.

- A** 35 % **B** 55 % **C** 88 % **D** 140 % **E** 220 %

PROBLEMA 22

Uma alíquota de 100 mL de uma solução de sulfato de sódio, Na_2SO_4 , foi titulada com 20 mL de uma solução de cloreto de bário, BaCl_2 .

Em outro experimento, 15 mL da mesma solução de cloreto de bário foi titulada com 5 mL de uma solução 1 mol L^{-1} de fosfato de amônio, $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$.

Assinale a alternativa que mais se aproxima da concentração da solução de sulfato de sódio.

- A** $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ **B** $0,14 \text{ mol L}^{-1}$ **C** $0,20 \text{ mol L}^{-1}$
D $0,27 \text{ mol L}^{-1}$ **E** $0,38 \text{ mol L}^{-1}$

PROBLEMA 23

Uma amostra de 1 g de um pesticida contendo DDT, $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{Cl}_5$, foi decomposta com sódio metálico em álcool e os íons cloreto liberados foram titulados com 10 mL nitrato de prata, AgNO_3 .

Em outro experimento, 30 mL da mesma solução de nitrato de prata, foram titulados com 10 mL de uma solução 3 mol L^{-1} em cloreto de sódio, NaCl .

Assinale a alternativa que mais se aproxima da fração mássica de DDT no pesticida.

- A** 28 % **B** 45 % **C** 70 % **D** 110 % **E** 170 %

PROBLEMA 24

Uma amostra com 1,5 g de sulfato de sódio de pureza 94,6% foi dissolvida em água até completar 1 L de solução. Uma alíquota de 100 mL dessa solução foi titulada com 45 mL de uma solução de cloreto de bário.

Em outro experimento, foram necessários 9 mL da mesma solução de cloreto de bário para titular 100 mL de uma solução de acetato de chumbo(II), $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$.

Assinale a alternativa que mais se aproxima da concentração da solução de acetato de chumbo.

- A** $0,79 \text{ mmol L}^{-1}$ **B** $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ **C** $1,3 \text{ mmol L}^{-1}$
D $1,6 \text{ mmol L}^{-1}$ **E** $2,0 \text{ mmol L}^{-1}$

PROBLEMA 25

Uma amostra de 100 mL de água salobra contendo ácido sulfídrico foi alcalinizada com amoníaco e tratada com 30 mL de uma solução $0,02 \text{ mol L}^{-1}$ de nitrato de prata. O excesso de nitrato de prata foi retrotitulado com 6 mL de uma solução $0,04 \text{ mol L}^{-1}$ de tiocianato de potássio.

Assinale a alternativa que mais se aproxima da concentração de ácido sulfídrico na água

- A** 16 ppm **B** 25 ppm **C** 39 ppm
D 60 ppm **E** 93 ppm

PROBLEMA 26

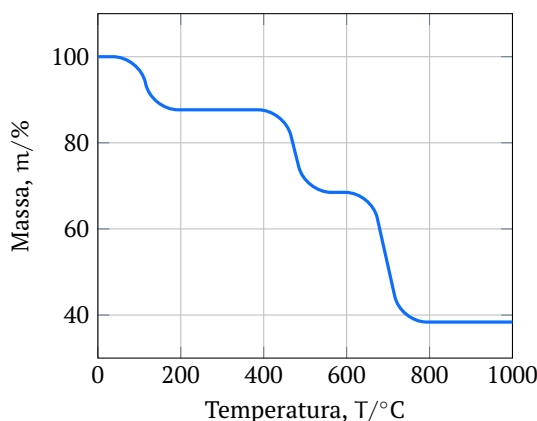
O fósforo em 3,1 g de um alimento vegetal foi convertido a fosfato e tratado com 50 mL de uma solução $0,08 \text{ mol L}^{-1}$ em nitrato de prata. O excesso de nitrato de prata foi retrotitulado com 5 mL de tiocianato de potássio $0,2 \text{ mol L}^{-1}$.

Assinale a alternativa que mais se aproxima da fração mássica de fósforo no alimento vegetal.

- A** 3,6 **B** 5,1 **C** 7,1 **D** 10 **E** 14

PROBLEMA 27

Uma amostra de oxalato de cálcio monohidratado foi submetida à análise termogravimétrica.



Considere as proposições.

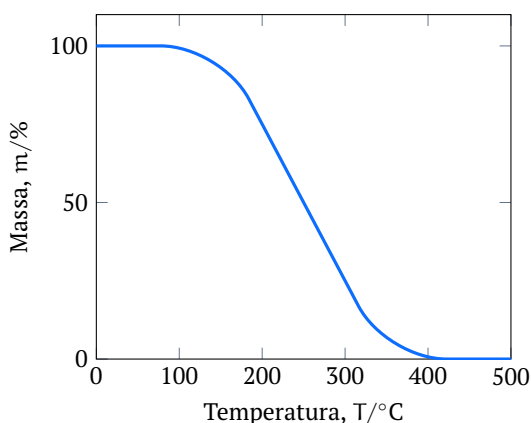
1. A água de hidratação é eliminada em 100°C .
2. Ocorre liberação de CO em 500°C e CO_2 em 700°C .
3. A fase sólida é composta majoritariamente por CaCO_3 em 580°C e CaO em 900°C .
4. 40% da massa inicial é perdida na forma de gases.

Assinale a alternativa que relaciona as proposições corretas

- A** 1 e 2 **B** 1 e 3 **C** 2 e 3
D 1, 2 e 3 **E** 1, 2, 3 e 4

PROBLEMA 28

Uma amostra de uma substância desconhecida foi submetida à análise termogravimétrica.



Assinale a alternativa com uma possível substância.

- A** $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ **B** FeSO_4 **C** $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$
D Ag_2CO_3 **E** NaHCO_3

Problemas cumulativos

PROBLEMA 29

Apresente a equação iônica para as reações.

- $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4(\text{aq}) + \text{BaCl}_2(\text{aq}) \longrightarrow$
- $\text{CuSO}_4(\text{aq}) + \text{Na}_2\text{S}(\text{aq}) \longrightarrow$
- $\text{FeCl}_2(\text{aq}) + (\text{NH}_4)_3\text{PO}_4(\text{aq}) \longrightarrow$
- $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4(\text{aq}) + \text{Ca}(\text{NO}_3)_2(\text{aq}) \longrightarrow$
- $\text{NiSO}_4(\text{aq}) + \text{Ca}(\text{NO}_3)_2(\text{aq}) \longrightarrow$

PROBLEMA 30

Apresente a equação iônica para as reações.

- $\text{AgNO}_3(\text{aq}) + \text{NaCl}(\text{aq}) \longrightarrow$
- $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2(\text{aq}) + \text{NH}_4\text{I}(\text{aq}) \longrightarrow$
- $\text{BaCl}_2(\text{aq}) + \text{Na}_2\text{SO}_4(\text{aq}) \longrightarrow$
- $\text{K}_2\text{S}(\text{aq}) + \text{Bi}(\text{NO}_3)_3(\text{aq}) \longrightarrow$
- $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2(\text{aq}) + \text{Li}_2\text{CO}_3(\text{aq}) \longrightarrow$

PROBLEMA 31

Proponha uma síntese dos sólidos iônicos pela mistura de duas soluções de compostos iônicos solúveis.

- Ag_2CrO_4
- CaCO_3
- $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$

PROBLEMA 32

Proponha uma síntese dos sólidos iônicos pela mistura de duas soluções de compostos iônicos solúveis.

- Ag_2CO_3
- $\text{Mg}(\text{OH})_2$
- $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$

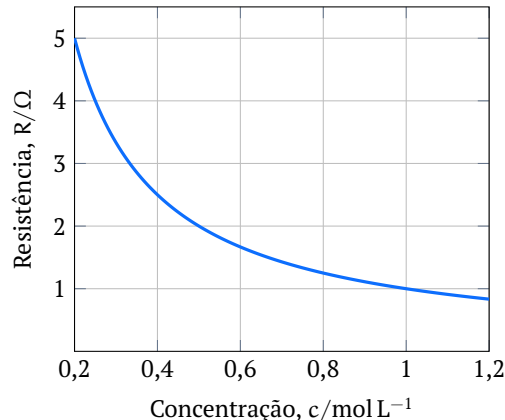
PROBLEMA 33

Considere uma porção de uma solução aquosa de concentração 10 mmol L^{-1} de um eletrólito em formato de um cilindro de 2 cm de diâmetro e 314 cm de comprimento. A resistência elétrica dessa porção é de $10 \text{ k}\Omega$.

Determine a condutividade molar do eletrólito.

PROBLEMA 34

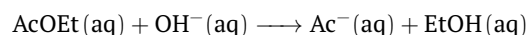
Uma série de soluções aquosas de NaCl foram preparadas por diluições sucessivas de uma amostra e colocadas em uma célula de $0,13 \text{ cm}$ de comprimento e 1 cm^2 de área transversal. A resistência da célula foi medida em função da concentração da solução.



Determine a condutividade molar do NaCl.

PROBLEMA 35

Para estudar a cinética da reação entre o acetato de etila, AcOEt , e o hidróxido de sódio:



Uma solução foi preparada contendo, inicialmente, $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de hidróxido de sódio e $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de acetato de etila. A condutividade do meio reacional foi monitorada ao longo da reação.

Em um dado instante a condutividade da solução é $8,5 \text{ S m}^{-1}$.

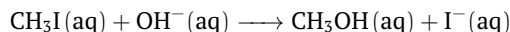
- Determine a concentração de íons acetato em solução nesse instante.
- Determine a concentração de acetato de etila em solução nesse instante.

Dados

- $\lambda(\text{CH}_3\text{CO}_2^-) = 4,1 \frac{\text{S}}{\text{mM}}$
- $\lambda(\text{Na}^+) = 5,0 \frac{\text{S}}{\text{mM}}$
- $\lambda(\text{OH}^-) = 20 \frac{\text{S}}{\text{mM}}$

PROBLEMA 36

Para estudar a cinética da reação entre o iodometano, CH_3I , e o hidróxido de potássio:



Uma solução foi preparada contendo, inicialmente, 2 mol L^{-1} de hidróxido de potássio e 1 mol L^{-1} de iodometano. A condutividade do meio reacional foi monitorada ao longo da reação. A condutividade molar do hidróxido é $12 \text{ S m}^{-1} \text{ M}^{-1}$ maior que a condutividade do iodeto.

Em um dado instante a condutividade da solução é 46 S m^{-1} . Após um período muito longo de tempo, todo reagente limitante é consumido e a condutividade da solução passa a 42 S m^{-1} .

- Determine** a concentração de iodometano em solução nesse instante.
- Determine** a concentração de íons iodeto em solução nesse instante.

PROBLEMA 37

Uma amostra de 2 g de hidróxido de sódio, NaOH , é adicionada a 80 mL de uma solução $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ em nitrato de cobre(II), $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2(\text{aq})$.

- Apresente** a equação iônica para a reação que ocorre na solução.
- Determine** a massa de precipitado formada.
- Determine** a concentração do cátion sódio ao final da reação.

PROBLEMA 38

Uma amostra de 3 g de sulfeto de sódio, Na_2S , é adicionada a 65 mL de uma solução $0,62 \text{ mol L}^{-1}$ em nitrato de cobalto(III), $\text{Co}(\text{NO}_3)_3(\text{aq})$.

- Apresente** a equação iônica para a reação que ocorre na solução.
- Determine** a massa de precipitado formada.
- Determine** a concentração do cátion sódio ao final da reação.

PROBLEMA 39

Uma alíquota de 40 mL de uma solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de hidróxido de sódio, NaOH , foi adicionada a 10 mL de uma solução $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ de nitrato de cobre(II), $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$.

- Apresente** a equação iônica para a reação que ocorre na solução.
- Determine** a massa de precipitado formada.
- Determine** a concentração do cátion sódio ao final da reação.

PROBLEMA 40

Uma alíquota de 20 mL de uma solução contendo 2,5 g de fosfato de amônio, $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$, foi adicionada a 20 mL de uma solução $0,125 \text{ mol L}^{-1}$ de cloreto de cálcio, CaCl_2 .

- Apresente** a equação iônica para a reação que ocorre na solução.
- Determine** a massa de precipitado formada.
- Determine** a concentração do cloreto ao final da reação.

PROBLEMA 41

Uma amostra de 0,24 g contendo apenas NaCl e BaCl_2 foi dissolvida em água e tratada com excesso de nitrato de prata, formando 0,46 g de um precipitado.

- Apresente** a equação iônica para a reação que ocorre em solução.
- Determine** a fração de NaCl na amostra.

PROBLEMA 42

Uma amostra de 0,87 g contendo apenas NaBr e KBr dissolvida em água e tratada com excesso de nitrato de prata, formando 1,50 g de um precipitado.

- Apresente** a equação iônica para a reação que ocorre em solução.
- Determine** a fração de KBr na amostra.

PROBLEMA 43

Uma amostra com 17 g de nitrato de prata foi dissolvida em 500 mL de água destilada. Uma alíquota de 50 mL dessa solução foi titulada com 20 mL de uma solução de tiocianato de potássio. Uma amostra de 2 g de cloreto de bário dihidratado foi dissolvida em água destilada e tratada com 100 mL da solução de nitrato de prata. A solução resultante foi titulada com 25 mL da solução de tiocianato de potássio.

- Apresente** a equação iônica para as reações de titulação.
- Determine** a pureza da amostra de cloreto de bário.

PROBLEMA 44

O arsênio em 1 g de uma amostra de pesticida foi convertido a H_3AsO_4 por tratamento adequado. O ácido foi neutralizado e 40 mL de nitrato de prata, AgNO_3 , $0,06 \text{ mol L}^{-1}$ foram adicionados à solução. O excesso de cátions prata foi retrotitulado com 10 mL de tiocianato de amônio, NH_4SCN .

Em outro experimento, 100 mL da solução de tiocianato de amônio foram titulados com 20 mL de uma solução $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de nitrato de prata.

- Apresente** a equação iônica para as reações de titulação.
- Calcule** a fração mássica de arsênio na amostra.

PROBLEMA 45

O ácido cloroacético, utilizado como conservante em 100 mL de uma bebida carbonatada, foi extraído em éter dietílico e então retornado à solução aquosa pela extração com NaOH 1 mol L⁻¹. O cloroacetato reage com o hidróxido de sódio liberando íons cloreto. Esse extrato aquoso foi acidificado e tratado com 50 mL de nitrato de prata 0,05 mol L⁻¹. Após a filtração do precipitado, a titulação do filtrado requereu 10 mL de uma solução de tiocianato de amônio, NH₄SCN 0,01 mol L⁻¹.

A titulação de um branco, submetido ao mesmo procedimento, empregou 20 mL da mesma solução de tiocianato de amônio.

- Apresente** a equação iônica para as reações de titulação.
- Determine** a massa de ácido cloroacético na solução.

PROBLEMA 46

Um funcionário de uma fábrica de explosivos desapareceu. Acredita-se que ele caiu em um tanque de 7000 L contendo uma mistura sulfonítrica concentrada e foi *completamente dissolvido*. Para verificar essa hipótese, a mistura foi analisada para determinar a quantidade de fósforo.

O fósforo em uma alíquota de 100 mL foi convertido a fosfato, PO₄³⁻ por tratamento adequado. Foram adicionados 10 mL de uma solução 0,2 mol L⁻¹ de nitrato de prata, AgNO₃, à alíquota. O excesso de cátions prata foi retrotitulado com 20 mL de uma solução 0,1 mol L⁻¹ de tiocianato de amônio, NH₄SCN.

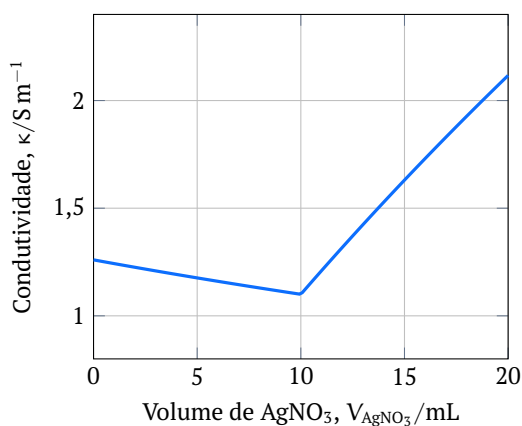
A titulação de uma alíquota de 100 mL retirada de outro tanque idêntico foi submetido ao mesmo procedimento e empregou 34 mL da mesma solução de tiocianato de amônio.

O funcionário pesava 70 kg e o corpo humano possui cerca de 0,62% de fósforo.

- Determine** a massa de fósforo no corpo do funcionário.
- Verifique** se o funcionário pode ter sido dissolvido pela mistura sulfonítrica.

PROBLEMA 47

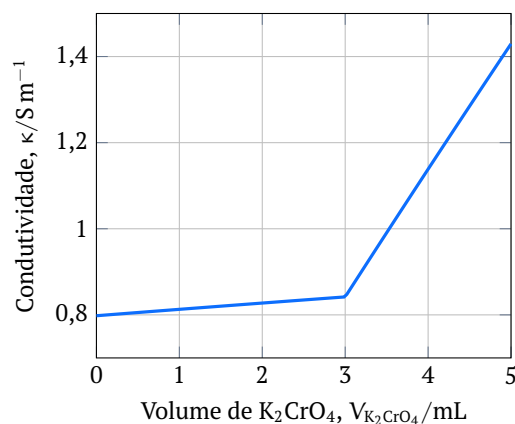
Uma alíquota de uma solução 0,1 mol L⁻¹ de cloreto de sódio, NaCl, foi titulada com uma solução 1 mol L⁻¹ de nitrato de prata, AgNO₃. A condutividade da solução foi monitorada ao longo da reação.



- Apresente** a equação iônica para a reação de titulação.
- Determine** o volume de nitrato de prata necessário para atingir o ponto de equivalência.
- Identifique** os íons responsáveis pela condutividade da solução ao longo da titulação.

PROBLEMA 48

Uma alíquota de 100 mL de uma solução de nitrato de prata, AgNO₃, foi titulada com uma solução 1 mol L⁻¹ de cromato de potássio, K₂CrO₄. A condutividade da solução foi monitorada ao longo da reação.



- Apresente** a equação iônica para a reação de titulação.
- Determine** a concentração da solução de nitrato de prata.

PROBLEMA 49

Proponha um método para a separação de uma solução contendo os íons:

- Cátions chumbo(II) e cobre(II).
- Cátions amônio e magnésio.

PROBLEMA 50

Proponha um método para a separação de uma solução contendo os íons:

- Cátions cério e zinco.
- Cátions níquel(II) e bário.

PROBLEMA 51

Um químico recebeu uma solução para analisar os cátions Ag⁺, Ca²⁺ e Zn²⁺. Quando ácido clorídrico foi adicionado a solução formou-se um precipitado branco. Após a filtração do sólido, ácido sulfúrico foi adicionado a solução e nada aconteceu. Quando sulfeto de hidrogênio foi borbulhado na solução um precipitado preto foi formado.

- Identifique** os cátions presentes na solução.
- Apresente** a equação iônica para as reações de análise.

PROBLEMA 52

Um químico recebeu uma solução para analisar os cátions Ag⁺, Ca²⁺ e Hg²⁺. Quando ácido clorídrico foi adicionado a solução nada aconteceu. Em seguida, ácido sulfúrico foi adicionado a solução, precipitando um sólido branco. Após a filtração do sólido, sulfeto de hidrogênio foi borbulhado na solução um precipitado preto foi formado.

- Identifique** os cátions presentes na solução.
- Apresente** a equação iônica para as reações de análise.

Gabarito

Problemas

- | | | | | | |
|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| 1. C | 2. D | 3. D | 4. B | 5. C | 6. C |
| 7. B | 8. E | 9. D | 10. C | 11. D | 12. C |
| 13. C | 14. C | 15. C | 16. E | 17. D | 18. E |
| 19. D | 20. D | 21. C | 22. A | 23. C | 24. E |
| 25. D | 26. D | 27. D | 28. A | | |

Problemas cumulativos

29. a. $\text{Ba}^{2+}(\text{aq}) + \text{CrO}_4^{2-}(\text{aq}) \longrightarrow \text{BaCrO}_4(\text{s})$
b. $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + \text{S}^{2-}(\text{aq}) \longrightarrow \text{CuS}(\text{s})$
c. $3\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{PO}_4^{3-}(\text{aq}) \longrightarrow \text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2(\text{s})$
d. $\text{Ca}^{2+} + \text{C}_2\text{O}_4^{2-}(\text{aq}) \longrightarrow \text{CaC}_2\text{O}_4(\text{s})$
e. $\text{Ca}^{2+}(\text{aq}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) \longrightarrow \text{CaSO}_4(\text{s})$
30. a. $\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq}) \longrightarrow \text{AgCl}(\text{s})$
b. $\text{Hg}_2^{2+}(\text{aq}) + 2\text{I}^-(\text{aq}) \longrightarrow \text{Hg}_2\text{I}_2(\text{s})$
c. $\text{Ba}^{2+}(\text{aq}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) \longrightarrow \text{BaSO}_4(\text{s})$
d. $2\text{Bi}^{3+}(\text{aq}) + 3\text{S}^{2-}(\text{aq}) \longrightarrow \text{Bi}_2\text{S}_3(\text{s})$
e. $\text{Ba}^{2+}(\text{aq}) + \text{CO}_3^{2-}(\text{aq}) \longrightarrow \text{BaCO}_3(\text{s})$
31. a. $\text{AgNO}_3(\text{aq})$ e $\text{Na}_2\text{CrO}_4(\text{aq})$.
b. $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2(\text{aq})$ e $\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{aq})$.
c. $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2(\text{aq})$ e $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4(\text{aq})$.
32. a. $\text{AgNO}_3(\text{aq})$ e $\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{aq})$.
b. $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2(\text{aq})$ e $\text{NaOH}(\text{aq})$.
c. $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2(\text{aq})$ e $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4(\text{aq})$.
33. $1,0 \text{ kS cm}^2 \text{ mol}^{-1}$
34. $13 \text{ S m}^{-1} \text{ M}^{-1}$
35. a. $0,25 \text{ mol L}^{-1}$
b. $0,25 \text{ mol L}^{-1}$
36. a. $0,33 \text{ mol L}^{-1}$
b. $0,67 \text{ mol L}^{-1}$
37. a. $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{OH}^-(\text{aq}) \longrightarrow \text{Cu}(\text{OH})_2(\text{s})$
b. $2,44 \text{ g}$
c. $0,625 \text{ mol L}^{-1}$
38. a. $2\text{Co}^{3+}(\text{aq}) + 3\text{S}^{2-}(\text{aq}) \longrightarrow \text{Co}_2\text{S}_3(\text{s})$
b. $2,74 \text{ g}$
c. $1,2 \text{ mol L}^{-1}$
39. a. $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{OH}^-(\text{aq}) \longrightarrow \text{Cu}(\text{OH})_2(\text{s})$
b. 195 mg
c. $0,08 \text{ mol L}^{-1}$
40. a. $3\text{Ca}^{2+}(\text{aq}) + \text{PO}_4^{3-}(\text{aq}) \longrightarrow \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2(\text{s})$
b. 260 mg
c. $0,125 \text{ mol L}^{-1}$
41. a. $\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq}) \longrightarrow \text{AgCl}(\text{s})$
b. 50%
42. a. $\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{Br}^-(\text{aq}) \longrightarrow \text{AgBr}(\text{s})$
b. 45%
43. 39%
44. $3,5\%$
45. $9,5 \text{ mg}$
46. O tanque poderia conter um corpo dissolvido.
47. a. $\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq}) \longrightarrow \text{AgCl}(\text{s})$
b. 10 mL

- c. Antes do ponto de equivalência, Na^+ , Cl^- e NO_3^- . No ponto de equivalência, Na^+ e NO_3^- . Após o ponto de equivalência, Na^+ , Ag^+ e NO_3^- .
48. a. $2\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{Cr}_2\text{O}_4^{2-}(\text{aq}) \longrightarrow \text{Ag}_2\text{CrO}_4(\text{s})$
b. $0,06 \text{ mol L}^{-1}$
49. a. Adição de H_2SO_4 .
b. Adição de H_2S
50. a. Adição de H_2CO_3 .
b. Adição de H_2SO_4
51. Ag^+ e Zn^{2+}
52. Ca^{2+} e Hg^{2+}