

CÓDIGO DO(A) CANDIDATO(A): \_\_\_\_\_

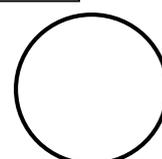
**Questão 1A.** Considere os seguintes reagentes:

- I) KF sólido com teor de pureza de 95,0% m/m
- II) HF 28,0% m/m,  $d = 1,02 \text{ kg L}^{-1}$ ,  $pK_a = 3,17$
- III) KOH  $0,400 \text{ mol L}^{-1}$

a) **Calcule** a massa (g) de I e o volume (mL) de II necessários para preparar 250,0 mL de uma solução tampão com  $\text{pH} = 3,20$ . Considere que a concentração de II na mistura é de  $0,306 \text{ mol L}^{-1}$ .

b) **Explique** por que o pH medido em um potenciômetro após o preparo do tampão do item (a) será diferente do valor calculado e como ajustá-lo para o valor desejado.

c) **Calcule** o volume (mL) de III que deverá ser adicionado a 100,0 mL do tampão preparado no item (a) para que o pH final seja de 3,25.



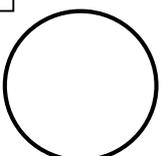
**Questão 1B.** O mercúrio é um metal tóxico e uma das formas de retirá-lo de efluentes é a precipitação como  $\text{HgS}$  ( $K_{ps} = 2 \times 10^{-54}$ ) e posterior filtração. O íon cloreto ( $\text{Cl}^-$ ) é indesejável nesse processo porque forma vários complexos solúveis com o Hg evitando sua precipitação como sulfeto ( $K_{f1} = 5,5 \times 10^6$ ,  $K_{f2} = 3,02 \times 10^6$ ,  $K_{f3} = 7,08$ ,  $K_{f4} = 10$ ). De acordo com a legislação brasileira, um efluente pode conter no máximo  $10 \text{ mg L}^{-1}$  de Hg total dissolvido ( $C_{\text{Hg}}$ ) para ser lançado em corpos d'água.

Um certo volume de efluente de uma indústria cloro-soda, contaminado com Hg, que contém  $50 \text{ g L}^{-1}$  de  $\text{Cl}^-$ , foi tratado com quantidade sulfeto suficiente para reagir com o Hg presente.

a) **Apresente** as equações químicas que representam os principais equilíbrios químicos envolvendo o Hg nesse efluente e as expressões da constante de solubilidade e das constantes de formação globais.

b) **Apresente** as equações de balanço de massa para  $C_{\text{Hg}}$  e para  $C_{\text{Cl}^-}$

c) Com relação à concentração do Hg ( $C_{\text{Hg}}$ ), a fase líquida resultante estaria em condições de ser lançada em um corpo d'água? (Considere que as constantes de equilíbrio não sejam alteradas com a força iônica do meio, que  $C_{\text{Cl}^-} = [\text{Cl}^-]$  e desconsidere reações paralelas do enxofre). **Justifique** sua resposta.



**Questão 1C.** A determinação do oxigênio dissolvido na água pode ser feita pelo método de Winkler que se baseia na fixação do  $O_2$  pela oxidação rápida do  $Mn(OH)_2$  a  $MnO(OH)_2$ .

Para esta determinação, uma alíquota de 200,00 mL de uma amostra de água foi tratada com 1,00 mL de solução  $325\text{ g L}^{-1}$  de  $MnSO_4$  e 1,00 mL de solução alcalina, de acordo com a Equação I. Fixado o oxigênio na forma de  $MnO(OH)_2$  (Equação II), foi feita a adição de KI em excesso e 1,00 mL de  $H_2SO_4\ 12\text{ mol L}^{-1}$  (Equação III). O iodo liberado foi titulado com  $Na_2S_2O_3\ 0,0250\text{ mol L}^{-1}$  na presença de amido como indicador (Equação IV).

- (I)  $MnSO_4(aq) + 2 NaOH(aq) \rightarrow Mn(OH)_2(aq) + Na_2SO_4(aq)$
- (II)  $2 Mn(OH)_2(aq) + O_2(g) \rightarrow 2 MnO(OH)_2(aq)$
- (III) oxidação do íon iodeto a iodo pelo  $MnO(OH)_2$  em meio ácido
- (IV) redução do iodo pelo tiosulfato

a) Escreva as equações balanceadas que representam as reações III e IV.

b) Calcule a concentração ( $\text{mg L}^{-1}$ ) do oxigênio dissolvido em uma amostra que consumiu 4,00 mL da solução padrão de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  na titulação.

c) **Calcule** a constante de equilíbrio da reação representada pela Equação IV e **justifique** o seu uso em análise quantitativa por volumetria.

Dados:

$$E^0 (\text{S}_4\text{O}_6^{2-} / \text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = 0,080\text{V}$$

$$E^0 (\text{I}_2 / \text{I}^-) = 0,535 \text{ V}$$

