



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
INSTITUTO FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO
REITORIA
Avenida Rio Branco, 50 – Santa Lúcia – 29056-255 – Vitória – ES
27 3357-7500

CONCURSO PÚBLICO

EDITAL Nº 03 / 2016

Professor do Magistério do Ensino Básico, Técnico e Tecnológico

ÍNDICE DE INSCRIÇÃO	321
HABILITAÇÃO	Química II

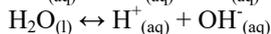
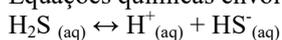
PROVA DE CONHECIMENTOS ESPECÍFICOS | DISCURSIVA

MATRIZ DE CORREÇÃO

QUESTÃO 01

a. Etapas do método sistemático de resolução de problemas de equilíbrio aplicadas a uma solução aquosa de gás sulfídrico com concentração analítica c_a :

I. Equações químicas envolvidas:



II. Balanço de carga: $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{HS}^-] + 2[\text{S}^{2-}]$ (Eq. 1)

Balanço de massa: $c_a = [\text{H}_2\text{S}] + [\text{HS}^-] + [\text{S}^{2-}]$ (Eq. 2)

III. Expressões das constantes de equilíbrio:

$$K_{a1} = \frac{[\text{H}^+][\text{HS}^-]}{[\text{H}_2\text{S}]} \text{ (Eq. 3)}$$

$$K_{a2} = \frac{[\text{H}^+][\text{S}^{2-}]}{[\text{HS}^-]} \text{ (Eq. 4)}$$

$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] \text{ (Eq. 5)}$$

IV. Incógnitas: $[\text{H}^+]$, $[\text{OH}^-]$, $[\text{H}_2\text{S}]$, $[\text{HS}^-]$ e $[\text{S}^{2-}]$ (5 incógnitas)

Número de equações matemáticas disponíveis: Eq. 1 a Eq. 5 (5 equações)

Para que o problema tenha solução, o número de equações matemáticas disponíveis deve ser igual ou superior ao número de incógnitas. **Desta forma, o problema acima tem solução.**

b. **Consideração 1:** Como a segunda constante de ionização (K_{a2}) é muito pequena, o valor de $[\text{S}^{2-}]$ é extremamente pequeno. Assim, somente o primeiro estágio de ionização precisa ser considerado.

Consideração 2: Em virtude do baixo grau de ionização, mesmo da primeira ionização, a concentração total (c_a) pode ser considerada igual a concentração do ácido sulfídrico não dissociado.

Consideração 3: A ionização do ácido sulfídrico perturba o equilíbrio de autoionização da água, deslocando seu equilíbrio no sentido que diminua ainda mais sua ionização. E isso contribui para diminuir a $[\text{OH}^-]$ a valores desprezíveis.

Aplicando estas 3 considerações acima às equações 1 e 2 (balanços de carga e massa), tem-se que:

$$\text{(Eq. 1)} \quad [\text{H}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{HS}^-] + 2[\text{S}^{2-}] \text{ e } [\text{H}^+] \approx [\text{HS}^-]$$

$$\text{(Eq. 2)} \quad c_a = [\text{H}_2\text{S}] + [\text{HS}^-] + [\text{S}^{2-}] \text{ e } c_a \approx [\text{H}_2\text{S}]$$

Para o cálculo do pH: Substituir as equações obtidas a partir das considerações na Eq. 3.

$$K_{a1} = \frac{[\text{H}^+]^2}{c_a} \text{ e substituindo os valores de } K_{a1} \text{ e } c_a, \text{ calcula-se a } [\text{H}^+] = (K_{a1} \cdot c_a)^{1/2} = (9,6 \times 10^{-8} \times 0,1)^{1/2} = (0,96 \times 10^{-8})^{1/2} = 0,98 \times 10^{-4} = 9,8 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1} \text{ e assim o } \text{pH} = -\log(9,8 \times 10^{-5}) = 5 - \log 9,8 = 5 - 0,99 = \mathbf{4,01}.$$

c. Considerando que o gás sulfídrico é frequentemente empregado na precipitação de sulfetos metálicos:

I. Considerando que $[H^+]^2[S^{2-}]/[H_2S] = K_{a1} \cdot K_{a2} \approx 10^{-21}$

$$[H^+]^2[S^{2-}]/0,1 = 10^{-21}$$

$$[S^{2-}] = 10^{-22}/[H^+]^2$$

$$-\log [S^{2-}] = -\log (10^{-22}/[H^+]^2)$$

$$\mathbf{pS = 22 - 2pH}$$

II. Em $pH = 0$, $pS = 22$ e $[S^{2-}] = 10^{-22} \text{ mol.L}^{-1}$

Para precipitar CuS: $[S^{2-}] = 8 \times 10^{-37}/0,1 = 8 \times 10^{-36} \text{ mol.L}^{-1}$

Para precipitar MnS: $[S^{2-}] = 3 \times 10^{-11}/0,1 = 3 \times 10^{-10} \text{ mol.L}^{-1}$

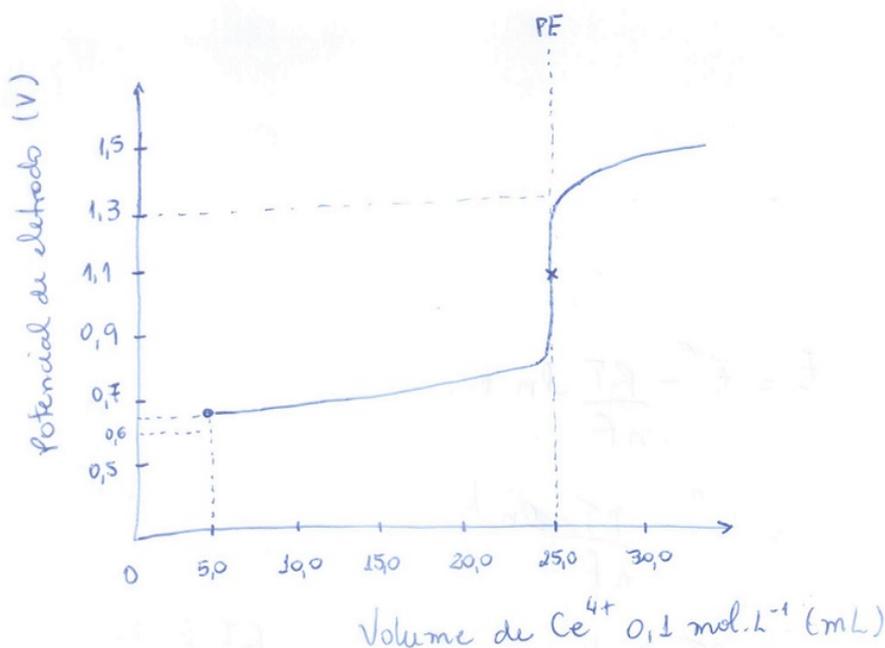
Desta forma, fica demonstrado que, em $pH = 0$, ocorrerá somente a precipitação do CuS.

Para precipitar MnS, demonstrou-se que $[S^{2-}] = 3 \times 10^{-10} \text{ mol.L}^{-1}$, ou seja, $pS = 10 - \log 3 = 10 - 0,48 = 9,52$. E substituindo este valor na expressão $\mathbf{pS = 22 - 2pH}$, tem-se que $pH = (22 - 9,52)/2 = \mathbf{6,24}$.

Desta forma, fica demonstrado que a partir de $pH = 6,24$ começará a precipitação do MnS.

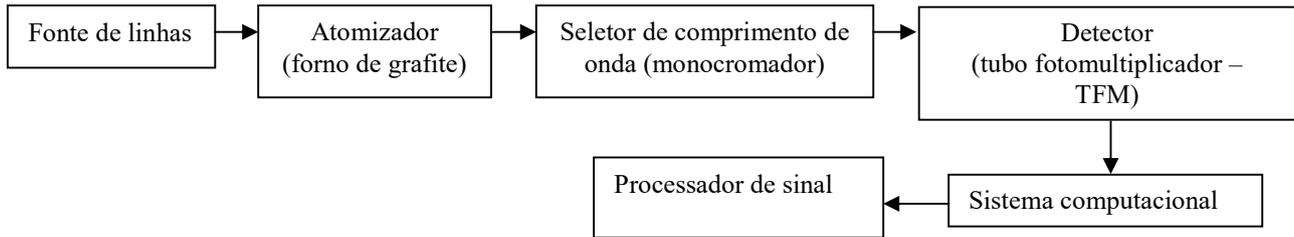
QUESTÃO 02

- a. Para a semirreação reversível $aA + bB + \dots + ne^- \leftrightarrow cC + dD + \dots$
 Aplicando a equação de Nernst: $E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{[C]^c [D]^d \dots}{[A]^a [B]^b \dots} \right)$
 Considerando que no estado de equilíbrio $E = 0$ e $K = \frac{[C]^c [D]^d \dots}{[A]^a [B]^b \dots}$, tem-se que:
 $E^0 = \frac{RT}{nF} \ln K$ e **$\ln K = \left(\frac{nF}{RT} \right) E^0$**
 Desta forma, fica demonstrado que o cálculo da constante de equilíbrio redox é dependente apenas do potencial padrão de eletrodo (E^0), uma vez que (nF/RT) são valores constantes para uma dada reação realizada em determinada temperatura (onde F é a constante de Faraday e R é a constante do gás ideal).
- b. Para a titulação realizada à 25°C, considerar a equação de Nernst:
 $E = E^0 - 0,0592/n \log \left(\frac{[C]^c [D]^d \dots}{[A]^a [B]^b \dots} \right)$
- I. Potencial inicial: A solução não contém espécies de cério antes de adicionarmos o titulante. Não há informações suficientes para efetuar este cálculo.
 - II. Potencial após adição de 5,00 mL de Cério (IV):
 $[Fe^{3+}] = \{5,00 \text{ mL} \times 0,1 \text{ mol.L}^{-1} / (50,00 \text{ mL} + 5,00 \text{ mL})\} = (0,500/55,00) \text{ mol.L}^{-1}$
 $[Fe^{2+}] = \{(50,00 \text{ mL} \times 0,05 \text{ mol.L}^{-1}) - (5,00 \text{ mL} \times 0,1 \text{ mol.L}^{-1})\} / (50,00 \text{ mL} + 5,00 \text{ mL}) = (2,00/55,00) \text{ mol.L}^{-1}$
 $E = +0,68 - 0,0592 \log \left(\frac{(2,00/55,00)}{(0,500/55,00)} \right) = 0,68 - 0,0592 \log 4 = 0,68 - 0,0592 \times 0,6 = \mathbf{0,64 \text{ V}}$
 - III. Potencial no ponto de equivalência:
 $E = (1,44 + 0,68) / 2 = \mathbf{1,06 \text{ V}}$
 - IV. Potencial após adição de 25,10 mL de Cério (IV):
 $[Ce^{3+}] = (25,00 \times 0,1 / 75,10) \text{ mol.L}^{-1} = (2,500/75,10) \text{ mol.L}^{-1}$
 $[Ce^{4+}] = \{(25,10 \text{ mL} \times 0,1 \text{ mol.L}^{-1}) - (50,00 \text{ mL} \times 0,05 \text{ mol.L}^{-1})\} / (75,10 \text{ mL}) = (0,010/75,10) \text{ mol.L}^{-1}$
 $E = +1,44 - 0,0592 \log \left(\frac{(2,500/75,10)}{(0,010/75,10)} \right) = 1,44 - 0,0592 \log 250 = 1,44 - 0,0592 \times 2,4 = \mathbf{1,30 \text{ V}}$
- c. O esboço da curva de titulação calculada na **letra b** está abaixo. Para uma titulação redox, geralmente o potencial de eletrodo (E) é independente da diluição. Consequentemente, as curvas de titulação para as reações redox são em geral independentes das concentrações do analito e do reagente.



QUESTÃO 03

- a. O esboço do arranjo instrumental completo (em diagrama de blocos) para a espectrometria de absorção atômica de feixe único está mostrado abaixo:



- b. Descrição das etapas da otimização do programa de aquecimento do forno de grafite:

Secagem: Etapa de eliminação dos solventes da amostra.

Pirólise: Etapa de destruição da matriz da amostra, com o objetivo de diminuir problemas de interferência, sem vaporizar o elemento de interesse.

Atomização: Etapa onde a temperatura deve ser suficientemente alta para converter o átomo do estado condensado para o estado de vapor, sem ionizá-lo.

Limpeza: Etapa de eliminação de resíduos visando minimizar efeitos de memória.

- c. Cálculo do teor de cobre na 1ª amostra com absorvância de 0,05:

$$0,05 = 0,52683x[\text{massa de Cu}]$$

Massa de Cu = 0,095 ng. Esta é a massa de Cu em 10 μL de amostra. A concentração em ng/mL é, portanto, igual a $0,095 \times 100 = 9,5 \text{ ng/mL}$

Cálculo do teor de cobre na 2ª amostra com absorvância de 0,15:

$$0,15 = 0,52683x[\text{massa de Cu}]$$

Massa de Cu = 0,285 ng. Esta é a massa de Cu em 10 μL de amostra. A concentração em ng/mL é, portanto, igual a $0,285 \times 100 = 28,5 \text{ ng/mL}$

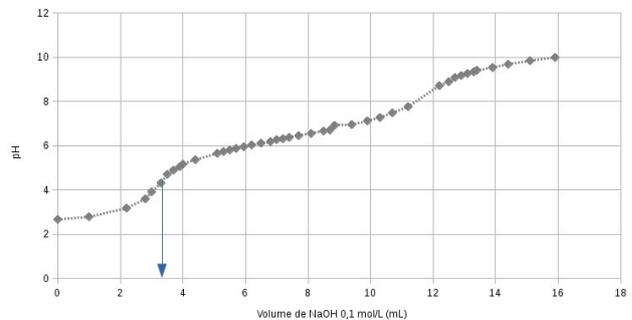
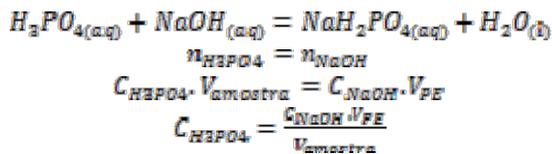
QUESTÃO 04

- a. A amostra de cola apresenta uma coloração intensa preta e prejudica a visualização do ponto de viragem de indicadores de pH colorimétricos. Por isso, deve-se utilizar uma técnica instrumental, como a potenciometria, para avaliar o Ponto de Equivalência destas titulações de amostras intensamente coloridas.
- b. Considerando-se que a concentração analítica do ácido fosfórico comercial é de 6,60 mol/L e as seguintes relações:

$$\begin{aligned}
 H_2PO_4(aq) &= H_{(aq)}^{+1} + H_2PO_4^{-1}(aq) & C_{H_3PO_4} &\approx [H_2PO_4] + [H_2PO_4^{-1}] \\
 \alpha_1 &= \frac{n_i}{n_i + n_{i-1}} & [H^{+1}] &= [OH^{-1}] + [H_2PO_4^{-1}] \\
 & & [H^{+1}] &\approx [H_2PO_4^{-1}] \\
 \alpha_1 &= \frac{[H^{+1}]}{[H^{+1}] + [H_2PO_4]} & [H^{+1}]^2 &= K_1 \cdot (C_{H_3PO_4} - [H_2PO_4]) \\
 K_1 &= \frac{[H^{+1}][H_2PO_4^{-1}]}{[H_2PO_4]} & [H^{+1}]^2 - K_1[H^{+1}] + K_1C_{H_3PO_4} &= 0 \\
 & & [H^{+1}] &= 0,218... mol/L \\
 & & [H_2PO_4] &= C_{H_3PO_4} - [H_2PO_4^{-1}] = 6,381... mol/L
 \end{aligned}$$

O grau de ionização, α , é a propriedade físico-química que indica a força de ácidos e, para o ácido fosfórico, o seu primeiro grau de ionização é de 3,31 %. Para ácidos considerados fortes, $\alpha \approx 1$, por isso o ácido fósforo é considerado fraco em soluções comerciais de 49,0 %.

- c. Pelo gráfico, o volume do Ponto de Equivalência da primeira neutralização é de 3,36 mL. Considerando-se as seguintes relações:



A concentração de H_3PO_4 na amostra titulada é de 0,00671 mol/L ou 0,0658 % (m/V). Desta forma, a acidez da bebida não-alcoólica não está acima do limite estabelecido da ANVISA, de 0,07 %.

QUESTÃO 05

- a. A condutividade molar (Λ_M), expressa em $S\ cm^2\ mol^{-1}$, é proporcional a razão entre a condutância específica, κ , as concentrações dos íons dissolvidos (c). Esta propriedade pode ser estimada para eletrólitos utilizando a equação 3. Na prática, a condutância específica (κ), expressa S/cm e medida no condutivímetro, é resultado do produto da condutância, L , e a constante da cela (θ), expressa cm^{-1} .

$$\kappa = L \cdot \frac{d}{A} = L \cdot \theta$$

$$\Lambda_M = 1000 \frac{\kappa}{c}$$

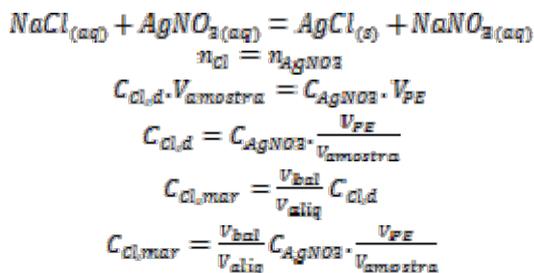
$$\Lambda_M = \Lambda^0 - k c^{1/2}$$

- b. A partir da relação:

$$\Lambda = \Lambda^0 - k c^{1/2}$$

Pode-se prever a a condutividade de uma amostra de água do mar (3,5 %) sendo igual a 68,5 S/m ou 68504 $\mu S/cm$.

- c. A partir do gráfico, pode-se estipular que o volume no Ponto de Equivalência seja igual a 14,5 mL. Considerando-se as seguintes relações:



A concentração de cloreto nesta amostra é de 0,727 mol/L ou 2,58 % (m/V).

