

Exercícios CQ321

Parte A: Equilíbrios e titulometria ácido-base

- 1) Quais as concentrações de ácido acético, acetato e H_3O^+ , em equilíbrio, de uma solução de ácido acético em concentração analítica (c_A ou c) $0,1000 \text{ mol L}^{-1}$? Qual o valor do pH dessa solução? **Dado:** $K_a = 1,80 \times 10^{-5}$.
R: $[\text{CH}_3\text{COOH}] = 9,87 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$; $[\text{CH}_3\text{COO}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] = 1,34 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$; $\text{pH} = 2,87$.
- 2) Quais as concentrações de ácido acético, acetato e H_3O^+ , em equilíbrio, de uma solução de acetato de sódio em c_A $0,1000 \text{ mol L}^{-1}$? Qual o valor do pH dessa solução? **Dado:** $K_a = 1,80 \times 10^{-5}$. **R:** $[\text{CH}_3\text{COOH}] = 7,45 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$; $[\text{CH}_3\text{COO}^-] \approx 0,1000 \text{ mol L}^{-1}$; $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1,34 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$; $\text{pH} = 8,87$.
- 3) Um volume de $1,00 \text{ mL}$ de ácido acético (massa molar = $60,0 \text{ g mol}^{-1}$, pureza = $98,86 \% \text{ m/m}$, densidade = $1,05 \text{ g/cm}^3$) foi diluído e homogeneizado até um volume final de $250,0 \text{ mL}$ com água destilada. Pede-se:
a) Qual a c_A de ácido acético da solução preparada? **R:** $6,92 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$.
b) Mostre a expressão de equilíbrio em meio aquoso e a respectiva expressão da constante de acidez.
c) Quais as concentrações em equilíbrio de ácido acético e acetato e qual o valor de pH da solução?
R: $[\text{CH}_3\text{COOH}] = 6,81 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$; $[\text{CH}_3\text{COO}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] = 1,12 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$; $\text{pH} = 2,95$.
- 4) Escreva a reação que demonstra o equilíbrio químico envolvido e calcule o valor de pH obtido pela dissolução de $1,0 \text{ g}$ do sal de cloreto de amônio em $250,0 \text{ mL}$ de água destilada? **Dado:** $K_b = 1,80 \times 10^{-5}$ **R:** $5,19$
- 5) Qual a finalidade de uma solução tampão e em qual razão deve estar os constituintes da mesma, visando proporcionar a melhor eficácia? Explique.
- 6) Qual o pH esperado de uma solução, pela dissolução de $0,100 \text{ g}$ de acetato de sódio com $0,100 \text{ g}$ de ácido acético em um volume final de $100,0 \text{ mL}$? **R:** $4,60$
- 7) Explique o que é um padrão primário e qual seu princípio de funcionamento em titulometria. Cite três características necessárias para uma substância poder ser empregada como um padrão primário em titulometria, e uma característica essencial para o mesmo poder ser utilizado para padronização de uma solução de NaOH .
- 8) Supondo que foi dissolvida uma massa de $0,2010 \text{ g}$ do padrão primário de hidrogenoftalato de potássio $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ em 50 mL de água destilada, a qual foi titulada com a solução alcalina, pede-se: Calcule a c_A real da solução de NaOH , sabendo que foi gasto um volume de $9,60 \text{ mL}$ de NaOH . **Dado:** M.M. do padrão primário = $204,22 \text{ g mol}^{-1}$. **R:** $0,1025 \text{ mol L}^{-1}$
- 9) Calcular a massa (g) necessária do padrão primário de carbonato de sódio (Na_2CO_3), previamente seco em estufa, de modo a estimar um gasto de $25,00 \text{ mL}$ de uma solução de HCl $0,10 \text{ mol L}^{-1}$. Escreva a reação química envolvida no processo de padronização. **Dado:** M.M. do $\text{Na}_2\text{CO}_3 = 106 \text{ g mol}^{-1}$. **R:** $0,1325 \text{ g}$.
- 10) Explique sucintamente o funcionamento dos indicadores ácido-base durante uma titulação.
- 11) Considere uma titulação de $50,00 \text{ mL}$ de uma solução de ácido acético em c_A $0,1000 \text{ mol L}^{-1}$, com uma solução de NaOH em mesma c_A , pede-se:
a) Qual o pH antes da adição da solução de NaOH ? **R:** $2,87$
b) Qual o pH após a adição de $25,00 \text{ mL}$ da solução de NaOH ? **R:** $4,74$
c) Qual o pH no ponto estequiométrico? **R:** $8,72$
d) Qual o pH após a adição de $75,00 \text{ mL}$ da solução de NaOH ? **R:** $12,3$
- 12) Considere uma titulação de $50,00 \text{ mL}$ de uma solução de amônia (NH_3) em meio aquoso em c_A $0,1000 \text{ mol L}^{-1}$, com uma solução de HCl em mesma c_A , pede-se:
a) Qual o pH antes da adição da solução de HCl ? **R:** $11,1$
b) Qual o pH após a adição de $25,00 \text{ mL}$ da solução de HCl ? **R:** $9,26$
c) Qual o pH no ponto estequiométrico? **R:** $5,28$
d) Qual o pH após a adição de $75,00 \text{ mL}$ da solução de HCl ? **R:** $1,70$
- 13) Considerando a titulação de $25,00 \text{ mL}$ de uma solução de ácido láctico (HLAC , $\text{p}K_a$ $3,79$), c_A $0,1000 \text{ mol L}^{-1}$ com NaOH na mesma concentração, pede-se: Calcular o valor de pH do HLAC antes de iniciar a titulação e após a adição de $12,50$; $20,00$; $25,00$; $30,00$ e $50,00 \text{ mL}$ da solução de NaOH . Qual o indicador ou indicadores mais adequados: alaranjado de metila ($\text{p}K_a$ $3,5$); verde de bromocresol ($\text{p}K_a$ $4,7$); azul de bromotimol ($\text{p}K_a$ $7,3$) ou fenolftaleína ($\text{p}K_a$ $9,2$)? Considerando um erro no P.F. de $\pm 0,10 \text{ mL}$, calcule o erro relativo. **R:** $2,40$; $3,79$; $4,39$; $8,24$; $11,96$ e $12,52$. Erro relativo de $\pm 0,4 \%$.

14) Um volume de 20,00 mL de uma amostra contendo NH_3 (K_b $1,8 \times 10^{-5}$, M.M. $17,0 \text{ g mol}^{-1}$) foi diluído em um balão volumétrico de 250 mL com água destilada. Após homogeneizar a solução, uma alíquota de 20,00 mL foi titulada com uma solução padrão de HCl (c_A $0,1025 \text{ mol L}^{-1}$), usando um indicador apropriado. Sabendo que na titulação foi gasto um volume de 18,20 mL de HCl, calcule a concentração de NH_3 na amostra original de NH_3 em mol L^{-1} e em g L^{-1} . Estime qual seria a faixa ideal de pK_a para o indicador utilizado nessa titulação?

R: $1,166 \text{ mol L}^{-1}$ e $19,82 \text{ g L}^{-1}$, faixa de $\text{pK}_a = 4,28$ a $6,28$.

15) A destilação seca da madeira gera como um dos sub-produtos, uma mistura de compostos denominada ácido pirolenhoso (**AP**). Admite-se que essa mistura pode ser tratada como ácido acético, ou seja, é utilizada a massa molar do ácido acético ($60,0 \text{ g mol}^{-1}$) para calcular o teor do AP, e o mesmo valor de pH no ponto estequiométrico em titulações ácido-base. Uma alíquota de 5,00 mL de uma amostra de **AP**, foi diluída em um balão volumétrico de 200,0 mL, sendo retirada uma segunda alíquota de 10,00 mL que foi titulada com solução de NaOH em c_A $0,1050 \text{ mol L}^{-1}$, sendo gasto um volume de 17,5 mL da solução alcalina. Pede-se:

a) Qual a % (m/v) de **AP**, calculada como ácido acético na amostra original? **R:** 44,14 %

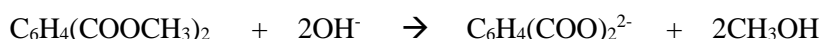
b) Qual o pH inicial (antes da primeira adição de NaOH) e no ponto final, considerando a titulação como ácido acético? **R:** 2,74 e 8,78

c) Qual dos três indicadores seria mais apropriado para a titulação: Ind. A – $K_a = 1,6 \times 10^{-5}$; Ind. B – $K_a = 1,6 \times 10^{-9}$; Ind. C – $K_a = 1,8 \times 10^{-4}$. Explique sua escolha. **R:** Ind. B

16) Uma massa de 0,8522 g de H_2SO_4 grau técnico (especificação de 95,0 a 98,0 % m/m de pureza) foi diluída com água destilada em um balão volumétrico de 100,0 mL. Após homogeneização, uma alíquota de 5,00 mL foi diluída com cerca de 50 mL de água destilada e titulada com uma solução padrão de NaOH em c_A $0,1100 \text{ mol L}^{-1}$, usando fenolftaleína como indicador. Sabendo que foi gasto 7,60 mL de NaOH, verifique se o ácido está dentro da especificação. **R:** Dentro da especificação, 96,14 %.

17) O composto dissulfeto de tetrametilurama ($\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{S}_4$, M.M. $296,54 \text{ g mol}^{-1}$) é um ingrediente ativo do medicamento Antabuse, que é usado no tratamento de alcoolismo crônico. Uma massa de 2,1050 g de Antabuse foi adequadamente dissolvida em um volume final de 250,0 mL. Um volume de 50,0 mL foi tratado para converter o enxofre em SO_2 , o qual foi recolhido em uma solução de H_2O_2 visando sua conversão total em H_2SO_4 . O ácido liberado foi titulado com NaOH em concentração analítica (c_A) $0,0419 \text{ mol L}^{-1}$, sendo gasto 19,40 mL. Qual a % (m/m) do ingrediente ativo no medicamento? **R:** 7,16% (m/m).

18) Uma amostra de 0,8160 g contendo o éster dimetil-ftalato – $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOCH}_3)_2$ – M.M. = $194,19 \text{ g mol}^{-1}$, foi mantida sob reação com 50,00 mL de solução de NaOH em c_A $0,1031 \text{ mol L}^{-1}$, durante 2 horas. Esse processo é conhecido como saponificação, no qual há a hidrólise dos ésteres em geral; com base na reação química:



Após reação completa, o excesso de NaOH foi titulado com solução de HCl em c_A $0,1644 \text{ mol L}^{-1}$, sendo gasto 24,27 mL do ácido. Calcule a % (m/m) do éster na amostra. **R:** 13,86 %.

19) Uma amostra de 0,5843 g de folhas de chá foi digerida pelo método de Kjeldahl. A NH_3 liberada na forma de gás, foi recolhida em 50,00 mL de solução de HCl em c_A $0,1062 \text{ mol L}^{-1}$. O excesso de HCl foi titulado com solução de NaOH em c_A $0,0925 \text{ mol L}^{-1}$, sendo gasto um volume de 11,89 mL da base. Calcule a % (m/m), expressando como nitrogênio (N) e como sulfato de amônio, na amostra de folhas de chá. **R:** 10,1 % e 47,6 %.

20) Uma amostra de 3,00 L de ar foi borbulhada em 50,00 mL de uma solução de hidróxido de bário em c_A $0,0116 \text{ mol L}^{-1}$ que reagiu com o CO_2 do ar conforme a reação: $\text{Ba}(\text{OH})_2(\text{aq}) + \text{CO}_2(\text{g}) \rightarrow \text{BaCO}_3(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$

Em seguida a solução foi filtrada para separar o precipitado de BaCO_3 . O filtrado, que contém a quantidade residual de $\text{Ba}(\text{OH})_2$ (o excesso que não reagiu com CO_2) foi titulado com HCl em $c_A = 0,0108 \text{ mol L}^{-1}$ consumindo 23,6 mL. Calcule:

a) A massa (mg) de CO_2 coletada **R:** 19,9 mg

b) A quantidade de CO_2 no ar (mg L^{-1}) **R:** $6,64 \text{ mg L}^{-1}$

Parte B: Titulometria Redox

1) De acordo com o método do íon-elétron, faça o balanceamento entre cada um dos seis pares de reagentes abaixo, ajuste os coeficientes estequiométricos das semirreações e da reação global.

	Reagentes	Produtos		Reagentes	Produtos		Reagentes	Produtos
a)	Fe^{2+} e $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	Fe^{3+} e Cr^{3+}	b)	I^- e $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	I_2 e Cr^{3+}	c)	MnO_4^- e $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	Mn^{2+} e CO_2
d)	Fe^{2+} e MnO_4^-	Fe^{3+} e Mn^{2+}	e)	I_2 e $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	I^- e $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$	f)	Sn^{2+} e Fe^{3+}	Sn^{4+} e Fe^{2+}

2) Considerando a titulação de 25,00 mL de uma solução de Fe^{2+} com Ce^{4+} , ambos em c_A 0,1000 mol L⁻¹, calcular os valores de potenciais, E (Volts) *versus* o EPH, antes da adição de Ce^{4+} e após a adição de 5,00; 12,50; 25,00; 35,00 e 50,00 mL. **Dados:** $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 = 0,770 \text{ V x EPH}$, $E_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}}^0 = 1,440 \text{ V x EPH}$.

R: indeterminado; 0,734; 0,77; 1,11; 1,42 e 1,44 V x EPH

3) Uma massa de KMnO_4 (98,0 % m/m) foi dissolvida em um balão volumétrico de 250 mL, sendo o volume completado com água destilada e a solução homogeneizada. Uma alíquota de 10,00 mL foi titulada com solução de sulfato ferroso amoniacal em c_A 0,0200 mol L⁻¹, sendo gasto 25,00 mL dessa solução. Qual a c_A da solução de KMnO_4 ? Qual a massa de KMnO_4 que foi utilizada no preparo dessa solução? **R: 0,0100 mol L⁻¹ e 0,4031 g**

4) Ao titular 10,00 mL de uma solução de Fe(II) com solução de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ em c_A 0,1000 mol L⁻¹, foi gasto um volume de 11,0 mL. Qual a concentração da solução de Fe^{2+} em mol L⁻¹ e em g L⁻¹? **R: 0,66 mol L⁻¹ e 36,86 g L⁻¹**

5) Para titular uma massa de 0,1467 g do padrão primário $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, foi consumido um volume de 28,85 mL de solução de KMnO_4 . Qual a c_A da solução titulante, admitindo que a pureza do padrão primário seja de 100% (m/m)? **R: 0,0152 mol L⁻¹**

6) O peróxido de hidrogênio é largamente empregado na indústria como agente branqueador, em aplicações farmacêuticas, entre outras aplicações, sendo empregado usualmente como um energético agente oxidante. Todavia, frente à agentes oxidantes mais energéticos como o íon MnO_4^- , o H_2O_2 se comporta como um agente redutor, sendo oxidado à O_2 , ao passo que o MnO_4^- é reduzido à Mn^{2+} . Um volume de 10,00 mL de uma amostra de H_2O_2 foi diluído em um balão volumétrico de 50,00 mL, sendo retirada uma alíquota de 5,00 mL, a qual foi titulada com solução de KMnO_4 em concentração 0,0258 mol L⁻¹, sendo gasto um volume de 6,55 mL. Qual a % (m/v) de H_2O_2 ? **R: 1,44%.**

7) Após reagir 0,1518 g de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ com excesso de KI, foi gasto um volume de 46,13 mL de solução de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Qual a c_A da solução de tiosulfato de sódio? **R: 0,0671 mol L⁻¹**

8) Uma massa de 0,1000 g de um comprimido de ácido ascórbico (vitamina C), foi titulada com solução padrão de I_2 em c_A 0,0515 mol L⁻¹ sendo gasto um volume de 9,00 mL dessa solução. Sabendo que 1 mol de ácido ascórbico, reage estequiometricamente com 1 mol de I_2 , qual a massa contida em um comprimido comercial de vitamina C de 500 mg e qual a % (m/m) de ácido ascórbico? **Dado:** Massa molar do ácido ascórbico = 176,12 g mol⁻¹. **R: 0,4082 g e 81,63 %.**

9) Uma amostra de 0,1342 g de um explosivo foi analisada, sendo que o teor de KClO_3 foi determinado pela reação com 50,00 mL de uma solução de Fe^{2+} em c_A 0,0960 mol L⁻¹. O excesso de solução de Fe^{2+} foi titulado com uma solução de Ce^{4+} em c_A 0,0836 mol L⁻¹, sendo gasto um volume de 12,99 mL. Qual a % (m/m) de KClO_3 na amostra de explosivo? **R: 56,5 %. Dados:** ClO_3^- é reduzido à Cl^- ; Fe(II) é oxidado à Fe(III) .

10) A determinação do teor de Ca^{2+} em amostras de suplemento alimentar pode ser efetuada de forma indireta por titulometria redox. Uma massa de 0,5200 g de um suplemento mineral foi adequadamente dissolvida, tratada com excesso de solução de oxalato de sódio, sendo em seguida o precipitado de oxalato de cálcio, filtrado, lavado com água destilada e dissolvido com H_2SO_4 . A solução ácida, contendo $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, foi aquecida e titulada com solução padronizada de KMnO_4 em c_A 0,0250 mol L⁻¹, sendo gasto um volume de 6,50 mL. Qual a % de Ca^{2+} (m/m) contida na amostra de suplemento? **R: 3,12 %.**

11) Dez mililitros de uma solução de peróxido de hidrogênio foram titulados em meio fortemente ácido com uma solução de KMnO_4 0,0205 mol L⁻¹. A primeira cor rosa foi observada com 25,0 mL de titulante (KMnO_4), responda às seguintes questões:

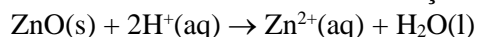
a) Escreva a reação redox balanceada pelo método do íon-elétron

b) Encontre a concentração em mol L⁻¹ da solução de H_2O_2 **R: 0,1281 mol L⁻¹**

c) Encontre a concentração em % (m/v) da solução de H_2O_2 **R: 0,4356 % (m/v)**

12) Uma amostra de 0,5020g de óxido de ferro, Fe_2O_3 foi dissolvida, submetida a um processo de redução para converter o Fe^{3+} para Fe^{2+} e depois titulada com uma solução de Ce^{4+} em c_A 0,1005 mol L⁻¹, gastando-se 15,80 mL até o ponto final da titulação. Qual é a porcentagem de pureza do Fe_2O_3 ? **R: 25,26% (m/m)**

13) Uma pomada para queimadura contém óxido de zinco (ZnO) e matéria orgânica em sua formulação. Assim, 0,9280 g da pomada foram calcinadas em uma mufla para eliminar a matéria orgânica e em seguida o resíduo sólido de ZnO foi dissolvido em uma solução aquosa ácida conforme a reação:



Um excesso de uma solução aquosa de oxalato de amônio $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ foi adicionado resultando na precipitação quantitativa de oxalato de zinco (ZnC_2O_4) conforme a reação: $\text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + \text{C}_2\text{O}_4^{2-}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{ZnC}_2\text{O}_4(\text{s})$

Em seguida o precipitado foi filtrado e redissolvido com ácido clorídrico resultando na formação do ácido

oxálico ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$) devido à protonação dos ânions oxalatos: $\text{ZnC}_2\text{O}_4(\text{s}) + 2\text{H}^+(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4(\text{aq})$

Finalmente a titulação dessa solução consumiu 37,81 mL de permanganato de potássio $0,01508 \text{ mol L}^{-1}$. Pede-se:

a) Justifique a necessidade de se terem valores pequenos tanto para a constante do produto de solubilidade (K_{ps}) do ZnC_2O_4 como para as constantes ácidas K_{a1} e K_{a2} do $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$.

b) Calcule a % (m/m) de ZnO presente na pomada. **R.: 12,50%**

14) Explique sucintamente o princípio de funcionamento dos indicadores redox específicos e verdadeiros.