**QFL 1200 – QUÍMICA ANALÍTICA**

**LISTA DE EXERCÍCIOS – EQUILÍBRIOS DE COMPLEXAÇÃO**

**Aula 1**

**1)** Na3(AlF6) [Cu(NH3)4]SO4 [Ag(NH3)2]NO3

O número de coordenação do metal nos complexos Al3+, Cu2+ e Ag+ são, respectivamente:

a) ( ) 3, 2 e 2

b) (**X** ) 6, 4 e 2

c) ( ) 2, 4 e 8

d) ( ) 2, 4 e 6

e) ( ) nda

**2)** Na3(AlF6) [Cu(NH3)4]SO4 [Ag(NH3)2]NO3

A estequiometria ligante : metal nesses complexos é, respectivamente:

a) ( ) 3:1, 1:1 e 1:1

b) ( ) 2:1, 4:1 e 2:1

c) (**X**) 6:1, 4:1 e 2:1

d) ( ) 6:1, 2:1 e 1:1

e) ( ) nda

**3)** Sabendo que a Kest Ag(NH3)2+ (β2) = 1,7 x 107, uma estimativa razoável para a concentração de Ag+ em equilíbrio com Ag(NH3)2+ 0,01 mol L-1 em pH 10,0 é:

a) ( **X** ) 5,3 x 10-4 mol L-1

b) ( ) 0,01 mol L-1

c) ( ) 0,02 mol L-1

d) ( ) 5,7 x 10-7 mol L-1

e) ( ) nda

**4)** No problema anterior, qual seria a [Ag+] se o meio fosse acidulado até pH 1,0 com HNO3 (desconsidere variações de volume)

a) ( ) 0,02 mol L-1

b) ( ) 1 x 10-5 mol L-1

c) ( ) 1,7 x 10-7 mol L-1

d) ( **X** ) 0,01 mol L-1

e) ( ) nda

**Aulas 2 - 3**

**1)** Uma solução de NH4OH nada mais é do que uma solução de NH3 dissolvida em água. Quais são os valores de αNH3em pH 8,0 e 10,0 para uma solução diluída de NH4OH considerando que o Kb é 1,8 x 10-5. Em qual desses pH há maior disponibilidade de NH3 para formação de complexos?

a) ( ) 0,85, 0,053, 10,0

b) ( **X** ) 0,053, 0,85, 10,0

c) ( ) 0,85, 0,053, 8,0

d) ( ) 0,053, 0,85, 8,0

**2)** Uma solução foi preparada pela mistura de 0,010 mols de AgNO3 e 2,0 mols de NH3 em 1,0 L de solução. Quais são as concentrações de Ag+, Ag(NH3)2+ e NH3, em mol L-1, no equilíbrio?

KestAg(NH3)2 = 1,7 x 107

a) ( ) 0,01, 2,0, 1,47 x 10-10

b) (**X**)1,47 x 10-10, 0,01 e 1,98

c) ( ) 1,98; 0,01 e 1,47 x 10-8

d) ( ) 1,47 x 10-6; 0,02 e 1,98

e) ( ) 1,47 x 10-12; 1,98 e 0,01

**3)** Construa as curvas da fração α0, α1 e α2 em função do pH para o ácido oxálico, cujos pKas são 1,25 e 4,27 (Use, por exemplo, o Excel). **Esse tipo de exercício é ilustrativo – não vou cobrar isso em prova!!**

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| alfa ácido diprótico |  | pH | [H+] | denominador | alfa0 | alfa1 | alfa2 |  |  |  |  |  |
|  |  |  | 0 | 1 | 1.06E+00 | 9.47E-01 | 5.30E-02 | 2.87E-06 |  |  |  |  |  |
| Ka1 | 5.60E-02 |  | 1 | 0.1 | 1.56E-02 | 6.41E-01 | 3.59E-01 | 1.95E-04 |  |  |  |  |  |
| Ka2 | 5.42E-05 |  | 2 | 0.01 | 6.63E-04 | 1.51E-01 | 8.45E-01 | 4.58E-03 |  |  |  |  |  |
|  |  |  | 3 | 0.001 | 6.00E-05 | 1.67E-02 | 9.33E-01 | 5.06E-02 |  |  |  |  |  |
| denominador: | 1.06E+00 | 4 | 0.0001 | 8.65E-06 | 1.16E-03 | 6.48E-01 | 3.51E-01 |  |  |  |  |  |
|  |  |  | 5 | 0.00001 | 3.60E-06 | 2.78E-05 | 1.56E-01 | 8.44E-01 |  |  |  |  |  |
|  |  |  | 6 | 0.000001 | 3.09E-06 | 3.23E-07 | 1.81E-02 | 9.82E-01 |  |  |  |  |  |
|  |  |  | 7 | 1E-07 | 3.04E-06 | 3.29E-09 | 1.84E-03 | 9.98E-01 |  |  |  |  |  |
|  |  |  | 8 | 1E-08 | 3.04E-06 | 3.29E-11 | 1.84E-04 | 1.00E+00 |  |  |  |  |  |
|  |  |  | 9 | 1E-09 | 3.04E-06 | 3.29E-13 | 1.84E-05 | 1.00E+00 |  |  |  |  |  |
|  |  |  | 10 | 1E-10 | 3.04E-06 | 3.29E-15 | 1.85E-06 | 1.00E+00 |  |  |  |  |  |
|  |  |  | 11 | 1E-11 | 3.04E-06 | 3.29E-17 | 1.85E-07 | 1.00E+00 |  |  |  |  |  |
|  |  |  | 12 | 1E-12 | 3.04E-06 | 3.29E-19 | 1.85E-08 | 1.00E+00 |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| $$α\_{0}=\frac{\left[H\_{2}Ox\right]}{C\_{T}}=\frac{\left[H^{+}\right]^{2}}{\left[H^{+}\right]^{2}+K\_{a1}\left[H^{+}\right]+K\_{a1}K\_{a2}}$$$$α\_{1}=\frac{\left[HOx^{-}\right]}{C\_{T}}=\frac{\left[H^{+}\right]K\_{a1}}{\left[H^{+}\right]^{2}+K\_{a1}\left[H^{+}\right]+K\_{a1}K\_{a2}}$$$$α\_{2}=\frac{\left[Ox^{2-}\right]}{C\_{T}}=\frac{K\_{a1}K\_{a2}}{\left[H^{+}\right]^{2}+K\_{a1}\left[H^{+}\right]+K\_{a1}K\_{a2}}$$

|  |
| --- |
|  |

 |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |

**4)** Oxalato forma complexos com vários cátions. Os pKas do ácido oxálico são 1,25 e 4,27. Em solução aquosa existe nas formas H2C2O4, HC2O4- e C2O42- (considere Na+ mantendo a eletro neutralidade), sendo que a prevalência de uma espécie sobre a outra depende do pH. Em pH 6,0, qual é a ordem das concentrações dessas espécies:

a) H2C2O4 < C2O42- < HC2O4-

b) C2O42- < H2C2O4 < HC2O4-

c) C2O42- < HC2O4- < H2C2O4

**X** d) H2C2O4 < HC2O4- < C2O42-

e) H2C2O4= HC2O4-< C2O42-

**5)** Deseja-se dissolver 0,050 moles de oxalato de cálcio em 1 L de solução com EDTA em pH 8,0. Dados: Kps Ca(C2O4) =1,7 x 10-9, KabsCaY2- = 5,0 x 1010, α4 em pH 8,0 = 5,39 x 10-3

Qual é o número de mols mínimo de EDTA necessário e qual é a mínima concentração que deve ser mantida em solução para evitar a precipitação do CaC2O4

**X** a) 0,0555 e 0,0055

b) 0,00555 e 0,0555

c) 0,10 e 0,010

d) 1,0 e 5,5 x 10-4

e) n.d.a.

**Considere aqui que para o oxalato, α2 = 1, ou seja, está totalmente desprotonado**

**6)** Numa solução que contém 0,010 mol de Fe(NO3)3 e 1,0 mol de oxalato de sódio, Na2C2O4  (Na2Ox) em 1,0 L, calcule a [Fe3+] e [Fe(Ox) 33-] em pH 4,0. Desconsidere a formação de hidroxi complexos de Fe3+.

Ka1 H2Ox = 5,60 x 10-2

Ka2 HOx- = 5,42 x 10-5

Log Kest global = 18,09 (poderia ser dado pelas etapas de complexação sequenciais:

Log K1=7,58; Log K2 = 6,23; log K3 = 4,28)

**Esse problema é desafiador. Precisa consultar a resolução do problema 3 para obter o α2**

**[Fe3+] = 2,13 × 10-19mol L-1, [Fe(Ox)33-] = 0,010 mol L-1**

**7)** Volumetria de Complexação de um metal M usando EDTA como titulante:

I) A variação de pM nas imediações do ponto final independe do pH.

II) A variação de pM nas imediações do ponto final depende da constante de formação condicional.

III) As curvas de titulação sempre apresentam um único salto, independente do número de coordenação de M

IV) A constante de formação Metal-Indicador deve ser maior do que a constante de formação Metal-EDTA.

As afirmações I, II, III e IV são, respectivamente:

a) Falsas

b) Falsa, Falsa, Verdadeira, Verdadeira

c) Verdadeiras

**x** d) Falsa, Verdadeira, Verdadeira, Falsa

e) Verdadeira, Falsa, Verdadeira, Falsa

**8)** Os valores de pMg em uma titulação de 25,0 mL de MgCl2 0,010 mol L-1 com EDTA 0,010 mL em pH 10,0, após a adição de 10,0, 25,0 e 30,0 mL da solução de EDTA são, respectivamente:

a) 2,6, 6,36, 9,54

b) 3,20, 7,0, 10,20

c) 2,60, 5,27, 7,54

d) 2,37, 6,36, 7,54

 **X** e) 2,37, 5,27, 7,54

**9)** Supondo titulações diretas de solução da amostra com EDTA, considere as seguintes afirmações:

I) É possível determinar Ca2+ sem interferência de Fe2+ em pH 10,0

II) É possível determinar Fe3+ sem interferência de Fe2+ se a titulação for feita em pH 2,0.

III) É possível determinar a dureza da água (soma das concentrações de Ca2+ e Mg2+) em pH 10,0

IV) É possível determinar a dureza da água (soma das concentrações de Ca2+ e Mg2+) em pH 7,0

a) I e II são verdadeiras

**X** b) II e III são verdadeiras

c) I, III e IV são verdadeiras

d) I, II e IV são falsas

e) II e IV são falsas