

## QFL0240D&N – Química Analítica 2023 – LISTA DE EXERCÍCIOS 2

### EQUILÍBRIOS & VOLUMETRIA ÁCIDO-BASE

#### GABARITO

1. Com relação às misturas abaixo:

- a) Calcule a concentração molar em íons  $\text{OH}^-$  e  $\text{H}^+$  quando são misturados 200,00 mL de solução aquosa de HCl que apresenta pH 1,30 com 300,00 mL de solução aquosa de NaOH que apresenta pH 12,00.  **$[\text{H}^+] = 0,014\text{M}$ ;  $[\text{OH}^-] = 7,1 \times 10^{-13}\text{M}$**
- b) Qual o pH da solução resultante da mistura de 100,00 mL de HCl 0,100 mol/L com 100,00 mL de  $\text{NH}_4\text{OH}$  0,100 mol/L? O que ocorre com o valor de pH se essa solução resultante for misturada a 200,00 mL de  $\text{NH}_4\text{OH}$  0,0500 mol/L? **pH = 5,3; pH = 9,26**
- c) Qual massa de  $\text{NaHCO}_3$  deve ser adicionada a 4,0000 g de  $\text{K}_2\text{CO}_3$  para ter 500,00 mL de solução com pH igual a 10,80? **0,76g**
- d) Qual será o pH se 100,00 mL de solução de HCl 0,100 mol/L forem adicionados à solução do item (c)? **pH = 10,3**
- e) Qual o volume, em mL, de  $\text{HNO}_3$  0,320 mol/L que deve ser adicionado a 4,0000 g de  $\text{K}_2\text{CO}_3$  para se obter 250,00 mL de uma solução com pH igual a 10,00?  
**60,4mL**

2. A curva ao lado representa a variação do grau de dissociação do aminoácido glicina em função do pH.

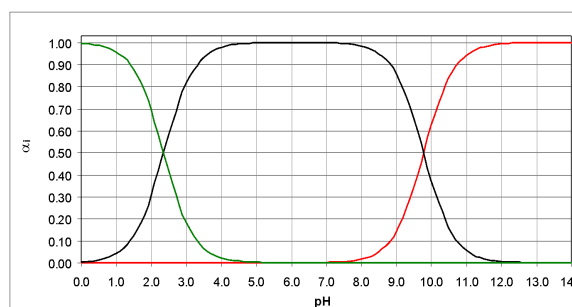
a) Determine o  $\text{pK}_{a1}$  e  $\text{pK}_{a2}$  do aminoácido, e atribua cada curva à espécie correspondente.

**pKa1 ~2,3; pKa2 ~9,7**

**verde:  $+\text{NH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$**

**preta:  $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH} = +\text{NH}_3\text{CH}_2\text{COO}^-$**

**vermelha:  $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-$**



b) Sabendo que o pH de uma solução de *o*-cresol 0,0100 mol/L é 6,05, determine o  $\text{pK}_a$  para este ácido. **10,1**

c) Novocaína, que é utilizada por dentistas como anestésico local, é uma base fraca com  $\text{pK}_b = 5,05$ . O sangue tem  $\text{pH} = 7,40$ . Qual a razão entre as concentrações de Novocaína e seu ácido conjugado no fluxo sanguíneo? **0,028**

3. Responda às questões abaixo:

a) Com base nos valores de  $\text{pK}_a$ s para os ácidos p-acetaminofenol e ftálico, indique qual dos dois deve apresentar um maior caráter ácido. **Ácido ftálico**

b) Deseja-se preparar 100,00 mL de uma solução tampão de concentração 0,500 mol/L e pH 7,50. Para isso, tem-se disponíveis soluções de  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  e NaOH 2,00 mol/L cada. Sugira uma forma de preparo, indicando os volumes necessários de cada solução usada para obtenção do tampão. **25mL  $\text{H}_3\text{PO}_4$  + 41,5mL NaOH**

c) Dada as constantes de dissociação para os ácidos p-acetaminofenol e ftálico, e para a base lidocaína, discuta quais as formas predominantes de cada um dos compostos no pH da solução tampão preparada no item (b). **paracetamol forma protonada (HA); ácido ftálico forma desprotonada ( $\text{A}^{2-}$ ); lidocaína forma protonada ( $\text{LIDH}^+$ )**

d) Sabendo que as formas neutras destes compostos têm baixa solubilidade em água e são altamente solúveis em clorofórmio, e que as formas carregadas têm boa solubilidade apenas no meio aquoso, discuta como a variação no pH poderia ajudar a extrair, separadamente, estes compostos para uma fase aquosa. **em pH= 6,5 mistura água: $\text{CHCl}_3$ , na fase aquosa ficam ácido ftálico e lidocaína, separado de paracetamol, na fase org; depois, fase aquosa pH**

**aumentado pra 9, mistura com  $\text{CHCl}_3$ , fase aquosa ácido ftálico, lidocaína na fase orgânica**

e) Discuta a veracidade da afirmação: solução tampão é qualquer solução composta por ácido ou base fraca, na presença de seus respectivos sais, e cujo caráter tamponante (resistência à adição de ácido ou base forte) independe da concentração total das espécies ou do pH resultante da mistura no preparo do tampão. **Falso**

4. De cada uma das soluções a seguir, calcule o pH da mistura e diga se a mistura preparada consiste em uma solução tampão. Naquelas que forem solução tampão, calcule a concentração total do tampão:

a) 10,00 mL NaAc 1,00 mol/L + 10,00 mL HAc 1,00 mol/L **pH = 4,76; é tampão; Conc = 1,0 mol/L**

b) 10,00 mL NaAc 2,00 mol/L + 10,00 mL HCl 1,00 mol/L **pH = 4,76; é tampão; Conc = 1,0 mol/L**

c) 10,00 mL HAc 2,00 mol/L + 10,00 mL NaOH 1,00 mol/L **pH = 4,76; é tampão; Conc = 1,0 mol/L**

d) 10,00 mL  $\text{NH}_4\text{Cl}$  1,00 mol/L + 15,00 mL NaOH 0,500 mol/L **pH = 9,72; é tampão; Conc = 0,4 mol/L**

e) 10,00 mL  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  1,00 mol/L + 15,00 mL HCl 0,500 mol/L **pH = 9,82; é tampão; Conc = 0,4 mol/L**

f) 10,00 mL  $\text{H}_3\text{PO}_4$  1,00 mol/L + 22,00 mL NaOH 0,500 mol/L **pH = 6,24; é tampão; Conc = 0,31 mol/L**

g) 10,00 mL  $\text{H}_3\text{PO}_4$  1,00 mol/L + 20,00 mL NaOH 0,500 mol/L **pH = 4,68; não é tampão;**  
Obs. Ac, acetato; HAc, ácido acético

5. Calcule os volumes necessários para que se obtenha o pH dado para cada mistura:

a) 10,00 mL  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  1,00 mol/L + V mL HCl 1,00 mol/L, para pH = 7,00 **11,7mL**

b) 10,00 mL  $\text{H}_3\text{PO}_4$  1,00 mol/L + V mL NaOH 1,20 mol/L, para pH = 7,40 **13,5 mL**

6. Deseja-se preparar 100,00 mL de uma solução tampão de pH = 3,00 e concentração 0,200 mol/L. Dispõe-se, para tanto, de solução de NaOH 1,00 mol/L e de soluções individuais dos seguintes ácidos, todos a 1,00 mol/L: ácido clorídrico, ácido acético e ácido fosfórico. Qual ácido seria a melhor escolha para preparar o tampão desejado? Quais os volumes do ácido escolhido e de NaOH necessários para preparo do tampão? **20mL  $\text{H}_3\text{PO}_4$  + 18mL NaOH**

7. Deseja-se preparar 200,00 mL de uma solução tampão ácido acético/acetato a 0,100 mol/L e pH = 3,80. Tem-se disponível soluções de HAc e NaOH 1,00 mol/L cada.

a) Calcule os volumes de HAc e de NaOH necessários para preparar o tampão desejado. **20,0 mL HAc e 2,0 mL NaOH**

b) Calcule o pH após a adição de 10,00 mL de NaOH 0,100 mol/L sobre a solução tampão e após a adição de 10,00 mL de HCl 0,100 mol/L sobre o tampão, e discuta se a variação de pH em cada caso é esperada de ser a mesma.

**+NaOH: pH = 3,96**

**+HCl: pH = 3,44**

**variação maior de pH para adição de HCl**

c) Qual o efeito da adição de 1,00 L de água destilada sobre o pH da solução tampão preparada? Explique. **não muda pH**

d) Após a adição de qual volume de NaOH 0,500 mol/L sobre a solução preparada já não se terá mais uma solução tampão? **36,0mL**

8. Exatamente 1,0000 g de calcário foi tratado com 40,00 mL de solução de HCl 0,1000 mol/L. Após fervura, o excesso de ácido foi neutralizado com solução de NaOH 0,1100 mol/L em presença de vermelho de metila, tendo sido gastos 14,00 mL. Qual a porcentagem (massa/massa) de carbonato de cálcio existente na amostra? **12,31%**

9. Para as misturas de ácidos, responda:

a) Tem-se uma solução de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  0,100 mol/L que contém HCl em concentração 0,100 mol/L. É possível a determinação de ambos por titulação com NaOH 0,100 mol/L? Explique e sugira indicadores. **Alaranjado de metila = titulação de HCl e  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ; fenolftaleína = titulação de  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ .  $n \text{ mol H}_2\text{PO}_4^- = n \text{ mol H}_3\text{PO}_4$**

b) Tem-se uma mistura contendo  $\text{H}_3\text{PO}_4$  0,1000 mol/L, HCl 0,2000 mol/L e  $\text{H}_2\text{SO}_4$  em concentração 0,1000 mol/L. Proponha um procedimento para a quantificação dos teores dos três ácidos. Explique como realizar esta análise, indique os procedimentos adequados, quais indicadores devem ser utilizados e que cuidados devem ser tomados. **Alaranjado de metila = titulação de HCl,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ; fenolftaleína = titulação de  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ .  $n \text{ mol H}_2\text{PO}_4^- = n \text{ mol H}_3\text{PO}_4$**

**titulação com  $\text{Ag}^+$  (indicador cromato), pra determinar  $\text{Cl}^-$  ( $=n \text{ mol HCl}$ )**

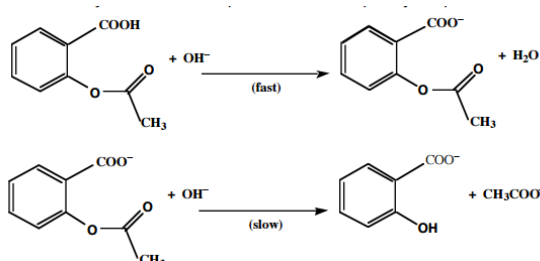
c) Em qual dos dois ácidos fracos HA (1) ou (2), cujos  $K_a$ s estão listados abaixo, a determinação de HCl numa mistura de HCl e HA pode ser feita com maior precisão? Qual o indicador mais adequado? HA(1):  $K_a = 1 \times 10^{-5}$ ; HA(2):  $K_a = 1 \times 10^{-8}$ . **HA(2); azul de bromotimol**

10. Uma amostra de 0,2678 g de ácido cítrico ( $\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ , 3 prótons tituláveis) foi titulada com 38,31 mL de NaOH 0,1087 mol/L. Qual é a pureza do ácido cítrico? **99,6%**

11. Uma amostra contendo NaOH e  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  foi titulada com 26,20 mL de HCl 0,250 mol/L, usando fenolftaleína como indicador. Um volume adicional (na mesma solução) de 15,20 mL de HCl 0,250 mol/L foi gasto, usando como indicador alaranjado de metila. Quantos mg de NaOH e de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  estão presentes na amostra? **402,8mg  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  + 110mg NaOH**

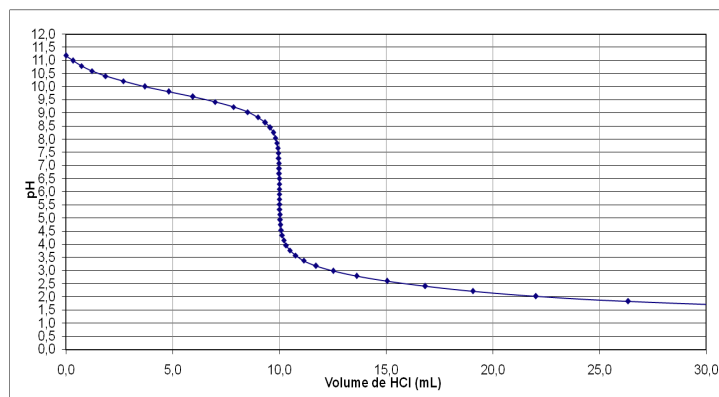
12. Exatamente 0,8768 g de uma amostra contendo  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  e  $\text{NaHCO}_3$  são dissolvidos em 100,00 mL de água deionizada. Uma alíquota de 25,00 mL requer 29,18 mL de HCl 0,1010 mol/L para titulação à viragem do verde de bromocresol. A seguir, 25,00 mL de solução de NaOH 0,09182 mol/L são pipetados sobre uma segunda alíquota de 25,00 mL da amostra e 1,0 g de  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  é adicionado para precipitar o carbonato. Por titulação de retorno para o excesso de base, até o ponto final com fenolftaleína, 11,85 mL de HCl 0,1010 mol/L são necessários. Calcular o número de mols de bicarbonato e carbonato presentes na amostra original.  **$3,694 \times 10^{-3}$  mol carbonato +  $4,421 \times 10^{-3}$  mol bicarbonato**

13. Na determinação do teor de aspirina em um comprimido de 500,0 mg, pesaram-se 0,0700 g de amostra, dissolvendo-se em **50,00 mL** de etanol. Adicionaram-se **50,00 mL** de NaOH previamente padronizado, deixando reagir por 1 h. A solução resultante foi titulada com HCl 0,0500 mol/L na presença de fenolftaleína, gastando-se **10,00 mL** até o ponto final da titulação. Sabendo que na padronização de NaOH com 0,1000 g de biftalato de potássio (MM = 204,22 g/mol) foram necessários **30,00 mL** de base para atingir o ponto final da titulação, responda:



- a) Quais dos volumes destacados em negrito devem ser conhecidos com exatidão? Por quê?  
**50,00 mL base, 10,00 mL HCl e 30,00 mL base na padronização**
- b) Qual a concentração de NaOH da solução padronizada? **0,01632 mol/L**
- c) Qual a massa de aspirina presente no comprimido? (MM aspirina = 180,16 g/mol).  
**28,48 mg**

14. A titulação de uma solução de um aminoácido (na forma do seu sal de sódio) com HCl 0,100 mol/L gerou a seguinte curva potenciométrica (registro do pH versus Volume HCl adicionado).



- a) A que aminoácido pode-se atribuir tal curva: alanina, fenilalanina, cisteína ou arginina? Justifique (consulte uma tabela de  $pK_a$ s dos aminoácidos). **alanina**
- b) Se foram usados 20,00 mL da solução do aminoácido em questão, calcule a concentração da solução desse aminoácido. **0,05 M**

15. Uma amostra com 0,9092 g de farinha de trigo foi dissolvida em 100,00 mL de água e analisada pelo método Kjeldahl. Nesse método, a amostra contendo proteína é reagida com ácido sulfúrico em um balão de destilação (digestão), em que toda matéria orgânica é destruída e convertida em  $CO_2$ ,  $H_2O$  e  $NH_4^+$ . Após essa etapa de digestão, à solução resultante é adicionado NaOH, que forma  $NH_3$  a partir de  $NH_4^+$ , e o gás é destilado e recolhido em uma solução de HCl de concentração conhecida. O excesso de HCl é titulado, e a quantidade de  $NH_3$  formada no processo de digestão pode ser determinada por titulação de retorno. Essa quantidade de  $NH_3$  (ou quantidade de N) é diretamente relacionada à fonte de proteína (que influencia na quantidade e distribuição dos aminoácidos) para que se conheça a porcentagem de proteína presente na amostra. Na Tabela ao lado, por exemplo, sabe-se que se a fonte de proteína é ovo (*egg*), a cada 100 g de proteína, 14,9 g são de N.

Protein source	Weight % nitrogen
Meat	16.0
Blood plasma	15.3
Milk	15.6
Flour	17.5
Egg	14.9

SOURCE: D. J. Holme and H. Peck, *Analytical Biochemistry*, 3rd ed. (New York: Addison Wesley Longman, 1998), p. 388.

Considere que da amostra em questão, a amônia formada foi destilada e coletada em 50,00 mL de HCl 0,05063 mol/L e a retrotitulação requereu 7,46 mL de NaOH 0,04917 mol/L. Calcular a porcentagem (em massa) de proteína na farinha de trigo (*flour*). **19%**

16. Uma amostra contendo 10,00 mL de  $H_3PO_4$  0,100 mol/L foi titulada com NaOH 0,200 mol/L, e os valores de pH ao longo da titulação foram acompanhados com uso de eletrodo e pHmetro, além de indicador colorimétrico. O pH inicial, antes da adição de base, foi de 1,6, dado pela ionização parcial do ácido “fraco”  $H_3PO_4$ . O volume gasto para viragem do indicador fenolftaleína foi de 10,00 mL.

a) Se fosse utilizado alaranjado de metila como indicador colorimétrico, em que volume seria esperada a mudança de cor do indicador? **5,0 mL**

b) Determine quais os pHs devem ter sido observados no pHmetro após a adição de 2,00 mL e de 12,00 mL de base. **1,97 e 12,1**

c) Sabe-se que para espécies anfóteras/anfipróticas (caráter ácido e básico), o pH de uma solução aquosa pode ser aproximadamente determinado pela média dos valores dos  $pK_a$ s que correspondem aos equilíbrios em que a espécie está envolvida, independentemente das concentrações da espécie. Por exemplo, uma solução aquosa diluída de  $\text{HCO}_3^-$  (anfótero, porque pode atuar como ácido - liberando  $\text{H}^+$  em solução - ou como base - recebendo  $\text{H}^+$  de  $\text{H}_2\text{O}$ ) tem  $\text{pH} = (\text{p}K_{a1} + \text{p}K_{a2})/2$ .

Faça um esboço da curva de titulação da amostra de  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , determinando quais os pHs nos dois pontos de viragem e explicando, por equações de equilíbrio, porque pode-se considerar que as espécies presentes em cada ponto de viragem podem ser consideradas anfóteras.

*Dados:*

Constantes de Dissociação Ácido-Base:

ácido acético:  $K_a = 1,75 \times 10^{-5}$

$\text{H}_2\text{CO}_3$ :  $K_{a1} = 4,6 \times 10^{-7}$   $K_{a2} = 4,7 \times 10^{-11}$

$\text{H}_3\text{PO}_4$ :  $K_{a1} = 7,11 \times 10^{-3}$   $K_{a2} = 6,32 \times 10^{-8}$   $K_{a3} = 4,5 \times 10^{-13}$

$\text{H}_2\text{SO}_4$ :  $K_{a1} = 0,4$ ;  $K_{a2} = 1,02 \times 10^{-2}$

$\text{NH}_4\text{OH}$ ;  $K_b = 1,75 \times 10^{-5}$

*p*-acetaminofenol:  $\text{p}K_a = 9,5$

ácido ftálico:  $\text{p}K_{a1} = 3,0$ ;  $\text{p}K_{a2} = 5,3$

lidocaina:  $\text{p}K_b = 6,1$

$K_w = 1,0 \times 10^{-14}$

Indicadores ácido-base e intervalos de

pH de viragem:

Alaranjado de metila: 3,1-4,4

Verde de bromocresol: 3,8-5,4

Vermelho de metila: 4,2-6,2

Azul de bromotimol: 6,0-7,6

Vermelho de fenol: 6,4-8,0

Azul de timol: 8,0-9,6

Fenolftaleína: 8,0-9,8

Timolftaleína: 9,3-10,3

Amarelo de alizarina: 10,1-12,0