

EXERCÍCIOS – VOLUMETRIA ÁCIDO-BASE E DE PRECIPITAÇÃO

Em folha de papel pautado, resolver os exercícios 2 e 25 e entregar no início da aula de 03/04/2024 ao Prof. Jivaldo

- 1) O volume de 100 mL de uma solução 0,1 mol L⁻¹ de um sal genérico, NaA, derivado do ácido fraco, apresenta uma diminuição de pH quando é tratado com volumes definidos de uma solução aquosa de HCl 0,2 mol L⁻¹, conforme indicados na Tabela 1. Pede-se:
- Construa o gráfico de pH vs V_{HCl} e escreva a equação de reação envolvida na titulação;
 - O valor da constante de ionização do ácido fraco;
 - Calcule o pH da solução aquosa 0,1 mol L⁻¹ do sal NaA;
 - Calcule o pH no ponto estequiométrico nessa titulação.
 - Nessa titulação é adequado utilizar um indicador com faixa de viragem entre 4,6 e 6,6? Por que?

Tabela 1- Dados da Titulação

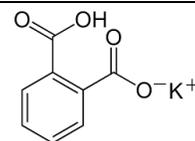
V _{HCl} adicionado (mL)	pH
0	
5	6,96
10	6,60
15	6,37
20	6,17
25	6,00
30	5,82
35	5,63
40	5,40
45	5,04
47	4,81
49	4,31
50	3,59
51	2,88
53	2,41
55	2,19



2) Para a determinação quantitativa de HCl dispõe-se dos seguintes dados: a) Na padronização da base, as massas de 0,5875; 0,6003 e 0,5956 g de hidrogenoftalato de potássio (consumiram, respectivamente, os volumes (lidos da bureta) de 28,70; 29,00 e 29,15 mL da solução de NaOH recém-preparada. b) Utilizando uma pipeta volumétrica foram retiradas três alíquotas da amostra de HCl contida no balão volumétrico, preenchido até o menisco e após homogeneização. Essas três alíquotas do ácido foram tituladas utilizando como indicador vermelho de metila (zona de transição pH 5 ± 1). c) Durante a titulação foram anotados os seguintes volumes da base, 34,56; 34,50 e 34,76 mL, lidos da bureta no ponto de viragem.

Considere os seguintes dados de aferição de material de vidro

Material (volume nominal)	V _{real} (mL)
Balão Volumétrico (100 mL)	98,95
Pipeta volumétrica (25 mL)	24,92
Bureta (0 – 20 mL)	20,05
Bureta (20 – 40 mL)	20,12



(HFtK⁺)

Pede-se: i) Os cálculos envolvidos na padronização da base e o valor da molaridade da base a ser empregada na titulação do HCl? ii) Na padronização da base poderia ser utilizado o vermelho de metila como indicador? Justifique equacionando. Qual o valor aproximado do pH no ponto estequiométrico? iii) A concentração molar do ácido e a massa de HCl contida no balão volumétrico? iv) A titulação do HCl poderia ser realizada empregando fenolftaleína (zona de transição pH 9 ± 1) como indicador? Justifique. **[Massa molar: H...1; Cl...35,45; HFt·K⁺.... 204,23 g mol⁻¹; (k_w = 10⁻¹⁴; K_a HFt·K⁺= 10⁻⁵)**

3) i) Tem-se um tanque com 50.000 L de uma solução aquosa de H_2SO_4 . Uma alíquota de 300 mL dessa solução foi tratada com excesso de BaCl_2 e produziu um precipitado branco que após filtração, secagem (por calcinação a 800°C) e pesagem apresentou a massa de 0,3501 g. Pede-se:

a) Qual a massa de NaOH é necessária para neutralizar completamente o ácido contido no tanque?

b) Qual o pH dessa solução ácida contida no tanque? [massa molar: H...1; O...16; ...Na...23; S...32,06; Cl...35,45; Ba...137,34]

ii) Em uma determinação volumétrica, 20,00 mL de solução de um ácido HA ($K_a = 6,03 \times 10^{-5}$) de concentração $0,1000 \text{ mol L}^{-1}$ foram titulados com uma solução de NaOH $0,1000 \text{ mol L}^{-1}$.

A partir destes dados: (a) calcule o pH da solução antes da titulação, após a adição de 5 mL e de 10,00 mL do titulante e no ponto estequiométrico.

(b) escolha o(s) indicador(es) visual(is) adequado(s) para esta titulação baseando-se nas seguintes informações: **Indicadores ácido-base e intervalos de pH de viragem:** Verde de bromocresol: 3,8-5,4; Vermelho de metila: 4,2-6,2; 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.

4) i) Uma alíquota de 30 mL de HCl e HNO_3 foi completamente neutralizada por 48 mL de solução de NaOH $0,1500 \text{ mol L}^{-1}$ empregando como indicador alaranjado de metila (intervalo de pH de viragem 3,1 – 4,4). Uma segunda alíquota de mesmo volume, após ajustar o pH em aproximadamente em 7, foi titulada com 35,83 mL de solução de Ag^+ $0,08428 \text{ mol L}^{-1}$ na presença de 1 mL de solução de K_2CrO_4 . Baseado nessas informações pede-se: a) percentagem em massa de cada ácido na mistura; b) a concentração molar de cada íon presente na mistura; c) o pH da solução no ponto estequiométrico. É possível determinar a composição dessa mistura de ácidos fazendo-se duas titulações consecutivas empregando indicadores indiferentes? Por quê? Justifique. d) Qual pH da solução obtida quando se adiciona 1 gota (0,050 mL) da mistura inicial dos ácidos em 99,95 mL de água? e) Porque na segunda titulação o pH foi ajustado para aproximadamente 7? Justifique equacionando. [massa molar: H...1; N...14; O...16; Na...23; Cl...35,45;]

ii) A massa de 0,8200 g de acetato de sódio foi dissolvida em água e o volume completado para 1000 mL. a) Qual o pH dessa solução? b) Se essa solução de acetato de sódio for misturada com 100 mL de HCl $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ qual será o valor do pH da solução resultante? [massa molar: H...1; C...12,01; O...16; ...Na...23; ($K_w = 1,0 \times 10^{-14}$; $K_a\text{HAc} = 1,75 \times 10^{-5}$)]

5) A massa de 1,0000 g de calcário foi tratada com 40,00 mL de solução de HCl $0,1000 \text{ mol/L}$. Após fervura, o excesso de ácido foi neutralizado com exatamente 14,00 mL de solução de NaOH $0,1100 \text{ mol L}^{-1}$ na presença de vermelho de metila. Pede-se: a) As equações das reações envolvidas; b) A porcentagem (massa/massa) de carbonato de cálcio existente na amostra? [massa molar: C...12,01; O...16; Ca...40,08;]

6) Tem-se uma mistura contendo H_3PO_4 $0,1000 \text{ mol L}^{-1}$ e HCl $0,2000 \text{ mol L}^{-1}$. Pede-se: a) Um procedimento para a quantificação dos teores destes ácidos. b) Explique como realizar esta determinação. c) Quais indicadores devem ser utilizados e que cuidados devem ser tomados? e) Indique os procedimentos adequados. b) Qual volume de NaOH $0,1002 \text{ mol L}^{-1}$ são gastos para se atingir o 1º e 2º P.E. na determinação volumétrica.

7) Tem-se uma mistura contendo HCl $0,1000 \text{ mol L}^{-1}$ e H_2SO_4 $0,1000 \text{ mol L}^{-1}$. Pede-se: a) Um esquema que pode ser utilizado para a separação dos ânions presentes. b) Um procedimento para a quantificação dos teores destes ácidos. c) Explique como realizar esta análise. d) Quais indicadores devem ser utilizados e quais cuidados devem ser tomados? e) Indique os procedimentos adequados.

8) Uma amostra de 0,2678 g de ácido cítrico ($\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$, 3 prótons tituláveis, $K_1 = 7,5 \times 10^{-4}$, $K_2 = 1,70 \times 10^{-5}$ e $K_3 = 4,0 \times 10^{-7}$.) foi titulada com 38,31 mL de NaOH $0,1087 \text{ mol L}^{-1}$. Qual é a pureza dessa amostra de ácido cítrico? [massa molar: H...1008; C...12,01; O...16;]

9) Uma amostra contendo NaOH e Na₂CO₃ foi titulada com 26,20 mL de HCl 0,2500 mol L⁻¹, usando fenolftaleína como indicador. Um volume adicional (na mesma solução) de 15,20 mL de HCl 0,2500 mol L⁻¹ foi gasto, usando como indicador alaranjado de metila. a) Quantos mg de NaOH e de Na₂CO₃ estão presentes na amostra? b) Porque, neste caso, podem ser utilizados os dois indicadores? Em qual momento da determinação o segundo indicador deve ser adicionado? *[massa molar: H...1; C...12; O...16; Na...23]*

10) A massa de x g de uma mistura contendo Na₂CO₃ e NaHCO₃ são dissolvidos em 100 mL de água deionizada. Uma alíquota de 25,00 mL da amostra requer 29,18 mL de HCl 0,1010 mol L⁻¹ para titulação utilizando verde de bromocresol como indicador. A uma segunda alíquota da amostra (25,00 mL), são adicionados, 25,00 mL de solução de NaOH 0,09182 mol L⁻¹ e, em seguida, 1,0000 g de BaCl₂.2H₂O é adicionado para precipitação do BaCO₃, que foi isolado por filtração. O filtrado, recolhido em um Erlenmeyer, contendo o excesso de base foi titulado até o ponto final com fenolftaleína e 11,85 mL de HCl 0,1010 mol L⁻¹ são necessários. Pede-se: a) A concentração molar de bicarbonato e carbonato presentes na amostra original. b) A percentagem em massa de cada sal na mistura. c) a massa de BaCl₂.2H₂O que efetivamente reagiu para a formação do BaCO₃. *[massa molar: H...1; C...12; O...16; Na...23; Cl...35,45; Ba...137,33]*

11) Um ácido fraco HA (pK_a=5,00) foi titulado com uma solução de KOH 1,000 mol/L. A solução do ácido tinha volume de 100,00 mL e concentração de 0,1000 mol.L⁻¹. a) Determine o pH para os volumes adicionados de base que são dados a seguir; V_b = 0; 1; 5; 9; 9,9; 10; 10,1 e 12 mL.; b) Construa a curva de titulação e mencione os pontos ou faixas que caracteriza essa curva, c) Calcule o erro cometido nessa titulação com uma gota a menos e uma gota a mais da base do P.E. (V_{gota} = 0,05 mL). d) Quais indicadores são mais apropriados para se determinar o P.F. da titulação

12) Uma alíquota de 10,00 mL de uma solução contendo éster etilacetato é pipetada num balão de fundo redondo contendo exatamente 50,00 mL de solução de KOH 0,2378 mol L⁻¹. Um condensador de refluxo é adaptado e o frasco é aquecido por 30 minutos para que o éster seja completamente hidrolizado:



O KOH que não reagiu é então titulado, até a viragem da fenolftaleína, com 32,75 mL de HCl 0,3172 mol L⁻¹. Pede-se: a) A massa do ester etilacetato nos 10,00 mL de amostra. b) A viragem do indicador é favorável? Por quê? b) O resultado será o mesmo se for utilizado alaranjado de metila como indicador para titular o excesso de KOH? Justifique. *[massa molar: H...1; C...12; O...16]*

13) Uma solução de NaOH isenta de carbonatos tinha concentração 0,05118 mol L⁻¹ imediatamente após a preparação e padronização. Exatamente 1,000 L desta solução foi exposto ao ar durante algum tempo e absorveu 0,1962 g de CO₂. a) Calcule o número de mols de CO₃²⁻ que foi formado. b) Calcule o erro relativo que terá lugar ao titular uma solução de ácido acético com esta solução de NaOH contaminada, utilizando a fenolftaleína como indicador *[H...1; C...12; O...16]*

14) Fez-se a titulação de 50 mL de uma solução 0,02000 mol L⁻¹ de MES (ácido 2-(N-morfolino) etanosulfônico - pK_a = 6,15) com uma solução de NaOH 0,1000 mol L⁻¹. Pede-se: a) Calcular o volume de base no ponto de equivalência; b) Determinar o pH: b.1) antes da adição da base; b.2) Antes do ponto de equivalência – com qualquer volume de titulante; b.3) No ponto de equivalência; b.4) Após o ponto de equivalência – adição de qualquer volume de titulante adicionado.

PRECIPITAÇÃO

15) Considere que 0,6000 g de uma liga de prata foi dissolvida em HNO₃ e que o volume foi ajustado com água destilada para exatamente 100,00 mL. a) Uma alíquota de 50,00 mL dessa solução necessitou de 23,80 mL de NH₄SCN 0,1000 mol L⁻¹, durante uma titulação, para atingir o ponto de viragem do indicador. Qual é a percentagem de prata nessa liga? Qual indicador deve ser utilizado? A titulação deve ser executada em meio ácido ou alcalino? Justifique. Escreva as equações das reações envolvidas.

b) Uma segunda alíquota de 25,00 mL foi tratada com exatamente 50 mL de uma solução de Cl⁻ 0,1000 mol/L. O excesso de Cl⁻ foi titulado com exatamente 38,12 mL de solução de Ag⁺ 0,10000 mol/L. Qual a percentagem de prata nessa liga? Qual indicador deve ser utilizado? Escreva as equações das reações envolvidas. c) Qual erro (o/oo) cometido, comparando os valores encontrados em ambas as titulações? [*massa molar: Ag...107,9*]

16) Qual a massa de BaCl₂ contida em 250 mL de solução uma vez que após a adição de 40,00 mL de AgNO₃ 0,1020 mol L⁻¹ a 25,00 mL da solução de BaCl₂, o excesso de Ag⁺ consumiu 15,00 mL de NH₄SCN 0,09800 mol L⁻¹. [*massa molar: Cl...35,45; Ba...137,33*]

17) Construa a curva de titulação de 25,00 mL de uma solução de AgNO₃ 0,1000 mol L⁻¹ com uma solução 0,1000 mol L⁻¹ de NH₄SCN (calcule os pAg para cada 5 mL do NH₄SCN adicionado), mostrando qual o valor de pAg à 0,1% antes de alcançar o ponto estequiométrico, no ponto estequiométrico e 0,1% depois de passado o ponto estequiométrico. Descreva resumidamente, o procedimento experimental que deve ser seguido. Dados: K_{S_{Ag}SCN} = 1,1 × 10⁻¹²

18) Exatamente 1,998 g de amostra contendo Cl⁻ e ClO₄⁻ foram dissolvidos em água para posterior diluição a 250,0 mL. Uma alíquota de 50,00 mL requereu 13,97 mL de solução de AgNO₃ 0,08551 mol L⁻¹ para titular o cloreto. Uma outra alíquota (50,00 mL) foi tratada com V₂(SO₄)₃ para reduzir o perclorato de acordo com a seguinte equação: ClO₄⁻ + 8 V³⁺ + 4 H₂O ⇌ Cl⁻ + 8 VO²⁺ + 8 H⁺

A titulação desta segunda alíquota consumiu 40,12 mL da solução de AgNO₃. Calcule a percentagem de cloreto e perclorato na amostra. (*Massa Molar: H...1; O...16; Cl...35,45; Ag...107,9*)

19) O cloreto em uma amostra de 0,3212 g de NaCl impuro foi titulado com solução de AgNO₃ 0,1070 mol L⁻¹, gastando-se 35,52 mL. Expresse o resultado da análise em % de NaCl. (*Massa Molar: Na...23; Cl...35,45;*)

20) O cloreto de cálcio tem muitas aplicações, por exemplo, é um ingrediente bastante útil para a indústria alimentícia na fabricação de queijos, permitindo melhor rendimento e eficiência da coagulação. O sal pode ser encontrado no comércio nas formas monohidratada, dihidratada, tetrahidratada ou hexahidratada. A massa de 0,5477 g do sal de fórmula geral CaCl₂.xH₂O foi transferida quantitativamente para um balão volumétrico e dissolvida em água até se atingir o volume 100,00 mL. Dessa solução foram retiradas duas alíquotas de 25,00 mL para determinações por gravimetria (precipitação do AgCl) e por volumetria de precipitação com Ag⁺ (*Massa Molar: H...1; O...16; Cl...35,45; Ca...40,08; Ag...107,9*)

A 1ª alíquota foi tratada com solução de Ag⁺ até garantir um pequeno excesso do reagente. O precipitado foi isolado por filtração, lavado convenientemente e submetido a secagem. Na pesagem acusou a massa de 0,1792 g de AgCl.

A 2ª alíquota foi titulada com solução de Ag⁺ 0,04844 mol L⁻¹, na presença de 2 ml de K₂CrO₄. (método de Mohr). No momento do início da precipitação do Ag₂CrO₄ (vermelho-tijolo) o volume gasto do titulante foi de 26,05 mL.

Pede-se: a) As equações das reações envolvidas na determinação gravimétrica e na titulação por precipitação.

b) A concentração molar em Ca²⁺. c) A fórmula do sal, ou seja, se trata de qual sal hidratado? Entre as duas determinações qual você escolheria para tal determinação? Justifique baseado nos resultados encontrados.

21) A determinação de cloreto em uma amostra foi feita pelo método de Volhard. A partir dos dados apresentados a seguir, calcule a % de cloreto presente e explique os fundamentos da metodologia empregada:

- massa de amostra: 314,0 mg.
- volume de nitrato de prata 0,1234 mol L⁻¹ adicionado: 40,00 mL
- volume de tiocianato 0,09300 mol L⁻¹ usado na titulação de retorno: 13,20 mL.

22) Descreva comparativamente os métodos de Volhard e de Mohr na volumetria de precipitação? Esboce as curvas de titulação obtida em cada caso.

23) Em uma amostra de pesticida de 0,8210 g, o arsênio presente como AsO₃³⁻ foi tratado e convertido a AsO₄³⁻ e tratado com 25,00 mL de AgNO₃ 0,08000 mol L⁻¹. O Ag₃AsO₄ foi filtrado, lavado para retirar Ag⁺ adsorvida e redissolvido em HNO₃. A solução resultante foi titulada com 7,40 mL de KSCN 0,08650 mol L⁻¹.

a) Expresse o resultado em termos de % de As₂O₃ na amostra.

b) Se a análise fosse feita através da titulação do excesso de Ag⁺ no filtrado e nas lavagens, qual o volume de KSCN 0,08650 mol L⁻¹ seria gasto? [Equações: AsO₄³⁻ + 3Ag⁺ ⇌ Ag₃AsO₄; Ag₃AsO₄ + SCN⁻ ⇌ AgSCN]

[Massa Molar: O...16; As...74,9]

24) O sal *light* (mistura KCl e NaCl) é usado em culinária com objetivo de diminuir o teor de sódio. Esses sais são dois eletrólitos importantes para o organismo do ser humano. Com o objetivo de quantificar percentualmente uma mistura de KCl e NaCl foi adotado o seguinte procedimento: A massa de 0,2046 g da amostra foi dissolvida em 47 mL de água destilada e adicionou-se 2 mL da solução indicadora de K₂CrO₄ a 5% (m/v). Essa solução foi titulada, lentamente, com a 31,07 mL de solução de AgNO₃ 0,1004 mol/L até aparecimento de coloração pardo-avermelhada no precipitado (Ag₂CrO₄). Pede-se: A composição percentual (m/m) e a percentagem molar da mistura KCl e NaCl nessa amostra de sal *light*. [Massa Molar: N...14; O...16; Na...23; Cl...35,46; K...39,1; Cr...52; Ag...107,9]

25) Uma indústria recebeu como matéria prima um lote de uma mistura em que o laudo de especificação indicava ser constituída por 56% de BaCl₂, 38% de MgCl₂, 5,5% NaCl e 0,5% de umidade. Antes do material ser descarregado na empresa, algumas alíquotas do material foram retiradas de diversas partes do lote e enviadas para o laboratório analítico, onde foram convenientes misturadas para homogeneização e obtenção de uma amostra mais representativa. Neste laboratório foram executados alguns testes qualitativos e determinações quantitativas.

a) Nos testes qualitativos foram confirmadas as presenças de Na⁺ (teste de coloração de chama), Cl⁻ (precipitação com Ag⁺/HNO₃), Ba²⁺ (precipitação com SO₄²⁻/HCl) e Mg²⁺ (formação de precipitado branco no excesso de base forte).

b) Nas determinações quantitativas foram realizados os seguintes ensaios: b.1) A massa de 0,3650 g da amostra foi dissolvida em 25 mL e titulada com 50 mL de solução de Ag⁺ 0,1000 mol/L. b.2) Uma segunda alíquota de massa 0,3650 g foi dissolvida em solução de HCl diluído e tratada com excesso de SO₄²⁻. O ppt. foi isolado por filtração, lavado exaustivamente com água e em seguida calcinado em forno mufla a 800°C. O produto da calcinação foi pesado em balança analítica e acusou a massa de 0,2394 g de BaSO₄. b.3) O filtrado e as primeiras águas de lavagens da filtração do BaSO₄ foram tratadas com excesso de NaOH e o ppt. formado, após filtração, lavagens e calcinação, em forno mufla a 600°C, permitiu isolar a massa de 0,0558 g de MgO.

Pede-se: i) Um esquema que permita evidenciar a separação das espécies presentes. ii) A real composição da amostra após determinações quantitativas. iii) Considerando que houve reprodutibilidade nas determinações quantitativas (erro entre os resultados após execução em triplicata menor que 0,3%), dê o seu parecer em relação aos dados de especificação. iv) Escreva as equações das reações envolvidas nos testes qualitativos e determinações quantitativas. v) Considerando que a titulação com Ag⁺ foi executada pelo método de Mohr, qual indicador foi empregado e qual foi o erro cometido sabendo que o volume gasto foi lido no valor de pAg = 4,4? [Massa Molar: H...1; O...16; Na...23; Mg... 24,3; S...32,06; Cl...35,46; Ag...107,9; Ba...137,3]