

ALGUNS EXERCÍCIOS SÃO DE AUTORIA PRÓPRIA. OS DEMAIS SÃO ADAPTADOS DE LIVROS CITADOS ABAIXO.

Indicador	Zona de Transição	Cor Ácida	Cor Básica
Azul de Timol (A) (faixa ácida)	1,2 – 2,8	Vermelho	Amarelo
Tropeolina OO (B)	1,3 – 3,2	Vermelho	Amarelo
Amarelo de Metila (B)	2,9 – 4,0	Vermelho	Amarelo
Alaranjado de metila (B)	3,1 – 4,4	Vermelho	Amarelo
Azul de Bromofenol (A)	3,0 – 4,6	Amarelo	Azul-violeta
Verde de Bromocresol (A)	4,0 – 5,6	Amarelo	Azul
Vermelho de Metila (A)	4,4 – 6,2	Vermelho	Amarelo
<i>p</i> -nitrofenol (A)	5,0 – 7,0	Incolor	Amarelo
Púrpura de bromocresol (A)	5,2 – 6,8	Amarelo	Púrpura
Azul de bromotimol (A)	6,0 – 7,6	Amarelo	Azul
Vermelho de fenol (A)	6,4 – 8,0	Amarelo	Vermelho
Vermelho de cresol (A)	7,2 – 8,8	Amarelo	Vermelho
Azul de Timol (A) (faixa alcalina)	8,0 – 9,6	Amarelo	Azul
Fenolftaleína (A)	8,0 – 10,0	Incolor	Vermelho
Timolftaleína (A)	9,4 – 10,6	Incolor	Azul
Nitramina (B)	11,0 – 13,0	Incolor	Alaranjado-marrom

Lista de Exercícios – Volumetria de Neutralização

1 – a) Considere a titulação de 10,0 mL de uma solução de ácido acetilsalicílico (AAS) $0,200 \text{ mol L}^{-1}$ com NaOH $0,200 \text{ mol L}^{-1}$. Calcule o pH da solução após a adição dos seguintes volumes de titulante: DADOS: $K_{a_{AAS}} = 3,16 \times 10^{-4}$.

a) 0,0 mL b) 5,0 mL c) 9,9 mL d) 10,0 mL e) 10,01 mL f) 15,0 mL

b) Qual dos indicadores abaixo seria o mais adequado para acompanhar esta titulação?

Vermelho de metila ; $pK_a = 5,0$

Vermelho de fenol ; $pK_a = 7,81$

Timolftaleína ; $pK_a = 9,90$

Respostas: a) a) pH = 2,05 ; b) pH = 3,50 ; c) pH = 5,50 ; d) pH = 8,30 e) pH = 10,10 e f) pH = 12,80. b) Vermelho de metila.

2 – a) Considere a titulação de 100,0 mL de uma solução de amônia $0,100 \text{ M}$ com HCl $0,100 \text{ M}$. Calcule o pH da solução após a adição dos seguintes volumes (em mL) de titulante: DADOS: $K_{b_{NH_3}} = 1,8 \times 10^{-5}$.

a) 0,0 mL b) 50,0 mL c) 99,9 mL d) 100,0 mL e) 100,1 mL f) 101 mL

b) Qual dos indicadores abaixo seria o mais adequado para acompanhar esta titulação?

Azul de bromotimol ; Zona de transição: 6,0 a 7,6

Verde de bromocresol ; Zona de transição: 4,0 a 5,6

fenolftaleína ; Zona de transição: 8,0 a 10

Respostas: a) a) pH = 11,13 ; b) pH = 9,26 ; c) pH = 6,26 ; d) pH = 5,28 e) pH = 4,30 e f) pH = 3,30. b) Verde de bromocresol.

3 – A padronização de uma solução de hidróxido de sódio foi realizada com ftalato ácido de potássio ($KHC_8H_4O_4$; $MM = 204,2 \text{ g/mol}$), onde 0,8124 g do padrão primário requereu a 38,76 mL da base. Qual é a concentração molar da base?

Resposta: 0,103 mol/L

4 – Uma solução de ácido perclórico foi padronizada com carbonato de sódio (MM = 106 g/mol), onde 0,2124 g do padrão primário requereu a 35,82 mL do ácido. Qual é a concentração molar da base?

Resposta: 0,112 mol/L

5 – Calcule a concentração de uma solução diluída de HCl se:

- a) Uma alíquota de 50,0 mL produziu 0,6100 g de AgCl (MM = 151,5 g/mol).
- b) A titulação de 25,0 mL de hidróxido de bário 0,04010 mol/L requereu 19,92 mL do ácido.
- c) A titulação de 0,2694 g de carbonato de sódio (MM = 106 g/mol) necessitou de 38,77 mL do ácido.

Respostas: a) $8,03 \times 10^{-2}$ mol/L ; b) 0,101 mol/L e c) 0,131 mol/L

6 – Calcule a concentração molar de uma solução diluída de Ba(OH)₂ se:

- a) 50,0 mL produziu 0,1684 g de sulfato de bário (MM = 233 g/mol).
- b) A titulação de 0,4815 g de biftalato de potássio (KHC₈H₄O₄ ; MM = 204,2 g/mol) requer 29,41 mL da base.
- c) A adição de 50,0 mL da base a 0,3614 g de ácido benzoico (MM = 122 g/mol) requer 4,13 mL na retrotitulação com HCl 0,05317 mol/L. Explique a necessidade de realizar esta contra-titulação ao invés de utilizar apenas o ácido benzoico.

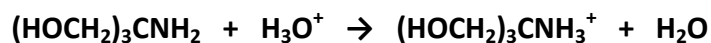
Respostas: a) $1,45 \times 10^{-2}$ mol/L ; b) $4,01 \times 10^{-2}$ mol/L e c) $3,18 \times 10^{-2}$ mol/L

7 – Quais são as massas dos respectivos padrões primários quando se deseja utilizar entre 35 e 45 mL do titulante nas titulações abaixo

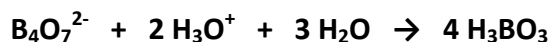
- a) HClO₄ 0,150 mol/L titulado contra Na₂CO₃ (MM = 106 g/mol).
- b) Na₂C₂O₄ (MM = 118 g/mol) titulado com HCl 0,075 mol/L.



- c) Ácido benzóico (MM = 122 g/mol) titulado com NaOH 0,20 mol/L.
- d) KH(IO₃)₂ (MM = 390 g/mol) titulado com Ba(OH)₂ 0,030 mol/L.
- e) TRIS (MM = 121 g/mol) titulado com HClO₄ 0,040 mol/L.



f) $\text{Na}_2\text{BO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ (MM = 381 g/mol) titulado com H_2SO_4 0,08 mol/l.



**Respostas: a) 0,28 a 0,36 g b) 0,14 a 0,18 g c) 0,87 a 1,1 g d) 0,21 a 0,27 g
e) 0,17 a 0,22 g f) 1,1 a 1,4 g**

8 – Compare as massas de ftalato ácido de potássio (204,22 g/mol), iodato ácido de potássio (389,91 g/mol) e ácido benzoico (122,12 g/mol) necessárias para padronizar 30,0 mL de NaOH 0,040 mol/L.

Resposta: 0,245 g de $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$: é um padrão primário ideal, pois possui elevada massa molar e é um sal cristalino higroscópico. 0,468 g de $\text{KH}(\text{IO}_3)_2$: ao contrário dos demais padrões primários para bases, possui a vantagem de ser um ácido forte. 0,147 g de ácido benzoico: é obtido com a pureza de um padrão primário, mas possui uma limitação em função da baixa solubilidade em água. Assim, torna-se necessário dissolvê-lo em água.

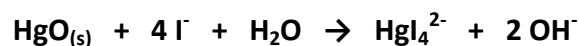
9 – Uma amostra de 50,0 mL de um vinho branco requer 21,48 mL de uma solução 0,03776 mol/L de NaOH para alcançar o ponto final com fenolftaleína. Determine a acidez do vinho em termos de % m/v de ácido tartárico ($\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ – MM = 150,09 g/mol).

Resposta: 012% m/v de $\text{H}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_6$

10 – Um alíquota de 25 mL de vinagre foi diluída para 250 mL em um balão volumétrico. Em seguida, várias alíquotas de 50 mL dessa solução diluída foram titulados com um volume médio de 34,88 mL de NaOH 0,096 M . Determine a acidez do vinho em termos de % m/v de ácido acético (MM = 60 g/mol).

Resposta: 4,02 % m/v de $\text{HC}_2\text{H}_4\text{O}_2$.

11 – 0,6334 g de uma amostra de óxido de mercúrio(II) impuro foi dissolvida em um excesso não medido de iodeto de potássio. Calcule a porcentagem de HgO (MM = 216,6 g/mol) na amostra, sabendo que o hidróxido liberado necessitou de 42,59 mL de HCl 0,1178 mol/L.



Resposta: 85,8%.

12 – O teor de formaldeído da determinação de um pesticida foi determinado pela pesagem de 0,3124 g de uma amostra líquida em um frasco contendo 50,0 mL de NaOH 0,0996 mol/L e 50,0 mL de H₂O₂ a 3%. O aquecimento da solução promoveu a seguinte reação: $\text{OH}^- + \text{HCHO} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{HCOO}^- + 2 \text{H}_2\text{O}$.

Após resfriamento, o excesso da base foi titulado com 23,3 mL de H₂SO₄ 0,05250 mol/L. Calcule a porcentagem de HCHO (MM = 30,026 g/mol) na amostra.

Resposta: 24,3% de HCHO.

13 – O ácido benzoico extraído de 106,3 g de molho de tomate foram titulados com 14,76 mL de solução 0,05250 mol/L de NaOH. Determine a porcentagem e termos de benzoato de sódio (144,10 g/mol).

Resposta: 0,11%.

14 – Ao misturar óxido de cálcio com areia, produz-se a argamassa. O óxido de cálcio reage com a água produzindo hidróxido de cálcio. 0,5654 g de uma mistura de argamassa é dissolvida em 100 mL de água e titulada com 38,96 mL de HCl 0,250 mol/L., usando vermelho de metila como indicador.

- Qual é o pH esperado para a amostra original?
- Qual é o pH após adição de 10,0 ; 20,0 e 30,0 mL de titulante?
- Qual é o pH no PE e após adição de 40,0 mL de titulante?
- Qual é a quantidade da mistura de argamassa original em termos percentuais (m/m)?
- Diga se este indicador apresenta algum erro e/ou erro negligenciável (até 0,1%) e cite outro indicador isento de erro ou com erro desprezível (até 0,1%).

15 – Uma amostra de 25,0 mL de metilamina de concentração conhecida igual a 0,0445 mol/L é titulada com uma solução de HCl 0,070 M. Diga qual seria o melhor indicador para a titulação, considerando um erro $\leq 0,1\%$.

16 – Uma alíquota de 50,0 mL de uma solução de base fraca é titulada com 37,58 mL de HCl 0,1147 mol/L.

- Determine a concentração da base.
- Durante a titulação, mediu-se o pH da solução após adição 20,48 mL de titulante e obteve-se um valor de 10,25. Determine pK_b para a base.
- Diga qual seria o melhor indicador para a titulação, considerando um erro $\leq 0,1\%$.

Respostas: a) 0,0862 mol/L ; b) $pK_b = 3,25$; c) vermelho de fenol.

17 – O composto dibásico B ($pK_{b1} = 4,00$; $pK_{b2} = 8,00$) foi titulado com uma solução de HCl 1,00 mol/L. A solução inicial B tinha a concentração igual a 0,100 mol/L e um volume de 100,0 mL. Determine o pH nos seguintes volumes de ácido de titulante adicionados e escolha o melhor indicador considerando um erro $\leq 0,1\%$.

- | | | | | |
|-----------|------------|------------|------------|------------|
| a) 0,0 mL | b) 1,0 mL | c) 5,0 mL | d) 9,0 mL | e) 10,0 mL |
| f) 15,0 | g) 19,0 mL | h) 20,0 mL | i) 22,0 mL | |

Respostas: a) pH = 11,5 ; b) pH = 10,95 ; c) pH = 10,0 ; d) pH = 9,05 ; e) pH = 8,0 ; f) pH = 6,00 ; g) pH = 5,05 ; h) pH = 3,54 ; i) pH = 1,79.

18 – Uma alíquota de 100,0 mL de uma solução de ácido diprótico H_2A 0,0100 mol/L ($pK_1 = 4,00$; $pK_2 = 8,00$) foi titulada com uma solução de NaOH 0,10 M. Determine o pH nos seguintes volumes de ácido de titulante adicionados e escolha o melhor indicador considerando um erro $\leq 0,1\%$.

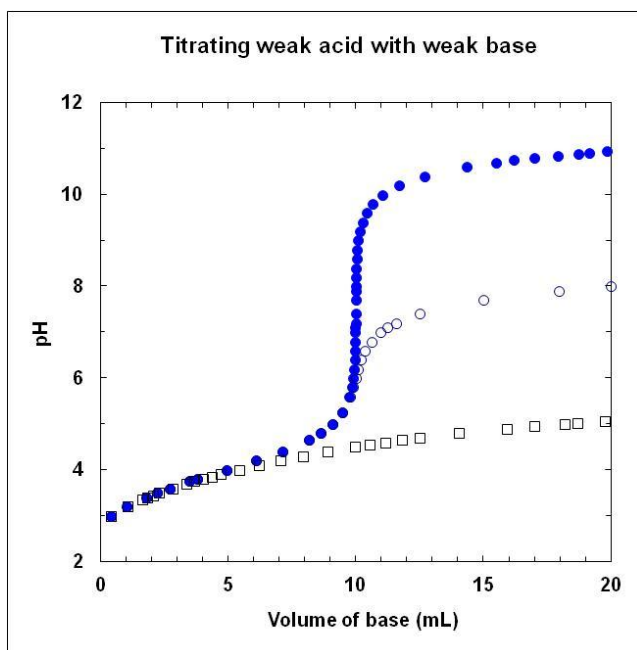
- | | | | | |
|-----------|------------|------------|------------|------------|
| a) 0,0 mL | b) 1,0 mL | c) 5,0 mL | d) 9,0 mL | e) 10,0 mL |
| f) 15,0 | g) 19,0 mL | h) 20,0 mL | i) 22,0 mL | |

Respostas: a) pH = 3,00 ; b) pH = 3,05 ; c) pH = 4,00 ; d) pH = 4,95 ; e) pH = 6,00 ; f) pH = 8,00 ; g) pH = 9,91 ; h) pH = 9,96 ; i) pH = 11,21.

19 – Quantos gramas de oxalato de potássico (MM = 166,22 g/mol) devem ser adicionados a 20,0 mL de uma solução de $HClO_4$ 0,800 mol/L para dar um pH de 4,40 quando a solução é diluída a 500 mL?

Respostas: 36,0 g

20 – Escolha o melhor indicador para cada titulação abaixo.



21 – Um ácido HA possui $pK_a = 7,00$.

- Diga qual é a espécie principal, HA ou A^- , em pH 6,00.
- Diga qual é a espécie principal em pH 8,00.
- Qual é o quociente $[A^-]/[HA]$ em (i) pH 7,00 ; (ii) em pH 6,00.

Respostas: a) HA ; b) A^- ; c) (i) $[A^-]/[HA] = 1,0$ e (ii) $[A^-]/[HA] = 0,1$.

22 – Um ácido H_2A possui $pK_1 = 4,00$ e $pK_2 = 8,00$.

- Qual é o pH em que $[H_2A] = [HA^-]$?
- Qual é o pH em que $[HA^-] = [A^{2-}]$?
- Qual é a espécie principal, H_2A ; HA^- ou A^{2-} , em pH = 2,00?
- Qual é a espécie principal em pH 6,00?
- Qual é a espécie principal em pH = 10,0?

Respostas: a) pH = 4,00 ; b) pH = 8,00 ; c) H_2A ; d) HA^- ; e) A^{2-} .

23 – Um base B possui $pK_b = 5,00$.

- Qual é o pH em que $[BH^+] = [B]$?
- Diga qual é a espécie principal, B ou BH^+ , em pH 7,00.
- Qual é o quociente $[B]/[BH^+]$ em pH 12,00?

Respostas: a) pH = 9,00 ; b) BH⁺ ; c) [B]/[BH⁺] = 10³.

24 – Etilenodiamina (B) é dibásica, com $pK_{b1} = 4,07$ e $pK_{b2} = 7,15$.

- Qual é o pH em que $[BH^+] = [B]$?
- Qual é o pH em que $[BH^+] = [BH_2^{2+}]$?
- Qual é a espécie principal, B; BH⁺ ou BH₂²⁺, em pH = 4?
- Qual é a espécie principal em pH 6,00?
- Qual é a espécie principal em pH = 10,0?
- Qual é o quociente $[BH_2^{2+}]/[BH^+]$ em pH 6,00?
- Qual é o quociente $[B]/[BH^+]$ em pH 12,00?

Respostas: a) pH = 9,93 ; b) pH = 6,85 ; c) BH₂²⁺ ; d) BH₂²⁺ ; e) B ; f) $[BH_2^{2+}]/[BH^+] = 7,1$; g) $[B]/[BH^+] = 1,2 \times 10^2$.

25 – **(adaptado de uma empresa prestadora de serviços para concursos públicos)** Um analista necessita padronizar uma solução obtida a partir de uma solução 50% m/v de NaOH (MM = 40 g/mol) com o padrão primário biftalato de potássio (MM = 204,23 g/mol). Contudo, o laboratório dispõe de pouco padrão primário, em média 0,5106 mg, para uma análise realizada em triplicata. Além disso, ele só dispõe de buretas de 50,00 mL. Qual é a concentração (em %m/v) de NaOH necessária que o analista deve utilizar neste procedimento de modo que seja gasto um volume correspondente à metade bureta?

Resposta: 0,4% m/v.

26 – **(adaptado de uma empresa prestadora de serviços para concursos públicos)** Um técnico em análises laboratoriais recebeu a incumbência de descartar 50 mL de uma solução ácida preparada a partir da diluição de 2,5 mL de ácido acético (MM = 60 g/mol, pureza > 99,9%, $D = 1,05 \text{ g cm}^{-3}$) em um balão volumétrico de 500 mL, com posterior ajuste do volume com água deionizada. No laboratório, havia uma solução já preparada de NaOH de pH 13,00. Qual é o volume necessário de NaOH que o técnico deve utilizar para neutralizar a solução de ácido acético a ser descartada?

Resposta: 437,5 mL.

27 – **(adaptado de uma empresa prestadora de serviços para concursos públicos)** Um analista pesou 1,2442 g de uma amostra sólida de caráter ácido e $MM = 120 \text{ g/mol}$ e, após dissolução, titulou com solução 0,2505 mol/L de NaOH até a viragem, utilizando fenolftaleína como indicador. O volume gasto na titulação foi de 20,35 mL. Como o analista deve expressar o resultado desta amostra em termos de percentagem?

Resposta: 49,17%.

28 – **(adaptado de uma empresa prestadora de serviços para concursos públicos)** Um técnico de um laboratório de manipulação ficou responsável por preparar 500 mL de uma solução padronizada de HCl ($MM = 36,5 \text{ g/mol}$) a partir do ácido concentrado. Ele dispunha no laboratório de buretas de 50,00 mL e cerca de 0,405 g de carbonato de sódio anidro ($MM = 106 \text{ g/mol}$), secado a $160 \text{ }^\circ\text{C}$ por 2 horas e resfriado em dessecador. Sabendo que a padronização deve ser feita em triplicata e que o volume gasto na titulação deve ser a metade da capacidade da bureta, qual é o volume necessário que o técnico deve pegar do ácido concentrado para preparar 500 mL da solução a ser padronizada?

Dados: especificações do ácido clorídrico P.A. pureza = 37% m/m, $D = 1,19 \text{ g/mL}$

Resposta: 4,0 mL, utilizando proveta.

Referências

1. Harris, D. C. *Explorando a Química Analítica*. 4ª ed. LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora, Rio de Janeiro, 2011.
2. Harris, D. C. *Análise Química Quantitativa*. 6ª ed. LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora, Rio de Janeiro, 2005.
3. Skoog, D. A.; West, D. M.; Holler, F. J.; Crouch, S. R. *Fundamentos de Química Analítica*. 8ª ed. Pioneira Thomson Learning, São Paulo, 2006.