

### Questão 1

(4 pontos) Você precisa preparar 200,0 mL de uma solução tampão 0,0500 mol/L em pH 8,30, mas somente tem à sua disposição uma solução 0,1000 mol/L da base tris(hidroximetil)aminometano ( $pK_b = 5,90$ ) e HCl 0,1000 mol/L. Faça os cálculos e descreva o modo de preparo da solução.

C = 0,05 mol/L                       $C_{\text{Tris}} = 0,100$  mol/L                       $pK_b = 5,90$   
pH = 8,30                               $C_{\text{HCl}} = 0,100$  mol/L  
V = 200,0 mL

#### Reagentes

Tris  
HCl

$pK_b = 5,9$

$pK_a = 8,1$

$pH = pK_a + \log (C_b/C_a)$                        $C_b/C_a = 1,5848932$                        $n_a = 0,0039$  mol  
Ca = 0,0193 mol/L                               $n_b = 0,0061$  mol  
Cb = 0,0307 mol/L                               $n(\text{Tris}) = 0,0100$  mol

Volume de HCl = 38,69 mL

Volume de Tris = 100,00 mL

Completa-se o volume com água destilada até 200,0 mL.

### Questão 2

(12 pontos) Considere a titulação de 25,00 mL um ácido diprótico  $H_2A$  0,1000 mol/L com NaOH 0,1000 mol/L. Sabendo-se que as constantes de dissociação do ácido são  $K_{a1} = 5,0 \times 10^{-3}$  e  $K_{a2} = 2,0 \times 10^{-7}$ , pede-se:

$V_{H_2A} = 25,00$  mL                       $K_{a1} = 5,00E-03$   
 $C_{H_2A} = 0,1000$  mol/L                       $K_{a2} = 2,00E-07$   
 $C_{NaOH} = 0,1000$  mol/L  
 $V_{PE1} = 25,00$  mL                       $V_{PE2} = 50,00$  mL

a) o pH no início da titulação sem adição de base  
no início tem-se somente o ácido diprótico. Como a primeira constante é relativamente grande, não é possível desprezar a ionização.

$$[H_3O^+]^2 + K_{a1}[H_3O^+] - K_{a1}C_a = 0 \quad [H_3O^+] = 2,00E-02 \text{ mol/L}$$

pH = 1,699

b) o pH em volume de 15,00 mL de base

$V_{\text{base}} = 15,00$  mL

Este ponto acontece antes do 1º PE, logo é uma solução tampão  $H_2A/HA^-$

Como  $K_{a1}$  é pequeno e a concentração é relativamente elevada, a equação simplificada deve ser válida.

Ca = 0,0250 mol/L                       $pH = pK_{a1} + \log (C_b/C_a)$                       pH = 2,477  
Cb = 0,0375 mol/L

$$[H_3O^+] = \frac{K_a (C_a - [H_3O^+] + [OH^-])}{C_b + [H_3O^+] - [OH^-]}$$

$[H_3O^+] = 3,33E-03$  mol/L

Não pode usar equação simplificada

$$[H_3O^+]^2 + (C_b + K_a)[H_3O^+] - K_a C_a = 0$$

$[H_3O^+] = 2,76E-03$  mol/L

pH = 2,559

c) o pH no volume de 25,00 mL de base

$V_{\text{base}} = 25,00$  mL

No 1º PE somente existe  $\text{HA}^-$ . Solução de um sal anfótero.

$$C_s = 0,05 \text{ mol/L}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = (\text{K}_{a1} \text{K}_{a2})^{1/2} \text{ falha pois } C_s \text{ não é muito maior que } \text{K}_{a1}$$

$$\text{K}_{a1} = 10 \% C_s$$

Logo, usando a equação ao lado:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{\frac{\text{K}_{a1}(\text{K}_{a2}C_s + \text{K}_w)}{\text{K}_{a1} + C_s}}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 3,02\text{E-}05 \text{ mol/L}$$

$$\text{pH} = 4,5207$$

d) o pH no volume de 35,00 mL de base

$$V_{\text{base}} = 35,00 \text{ mL}$$

Este ponto acontece após o 1º PE e antes do 2º PE,  
logo é uma solução tampão  $\text{HA}^-/\text{A}^{2-}$ .

Como a concentração do tampão é relativamente elevada e  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  e  $[\text{OH}^-]$   
são pequenos, faz com que a equação simplificada seja válida.

$$C_a = 0,0250 \text{ mol/L}$$

$$\text{pH} = \text{pK}_{a2} + \log (C_b/C_a)$$

$$C_b = 0,0167 \text{ mol/L}$$

$$\text{pH} = 6,523$$

e) o pH no volume de 50,00 mL de base

$$V_{\text{base}} = 50,00 \text{ mL}$$

No 2º PE somente existe  $\text{A}^{2-}$ . Solução de um sal de ácido diprótico.

$$C_b = 0,03333 \text{ mol/L}$$

$$[\text{OH}^-] = (\text{K}_{b1} C_b)^{1/2}$$

$$\text{K}_{b1} = \text{K}_w/\text{K}_{a2} = 5,00\text{E-}08$$

$$\text{K}_{b2} = \text{K}_w/\text{K}_{a1} = 2,00\text{E-}12$$

$$[\text{OH}^-] = 4,08\text{E-}05 \text{ mol/L}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 2,45\text{E-}10 \text{ mol/L} \quad \text{OK! muito menor que } [\text{OH}^-]$$

$$\text{OK! muito menor que } C_b$$

$$\text{pH} = 9,611$$

f) o pH no volume de 60,00 mL de base

$$V_{\text{base}} = 60,00 \text{ mL}$$

A partir do 2º PE somente existe  $\text{A}^{2-}$ , mas tem-se excesso de base forte.

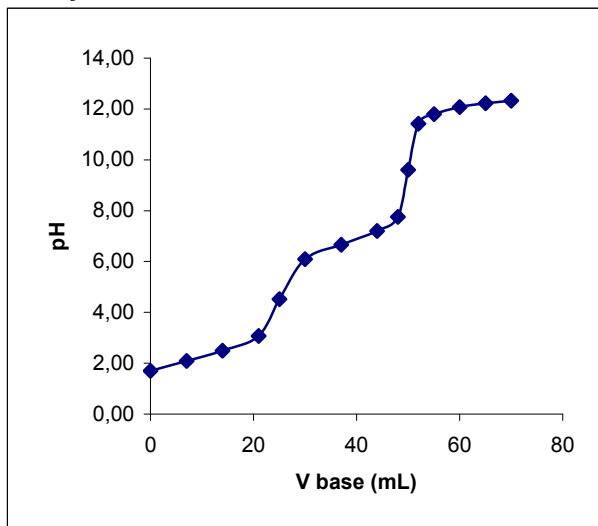
Este excesso inibe a hidrólise do ânion  $\text{A}^{2-}$  e é o responsável pelo valor do pH.

$$[\text{OH}^-] = 0,01176 \text{ mol/L}$$

$$\text{pH} = 12,1$$

g) Esboce a curva de titulação, marcando os valores calculados nos itens anteriores

| V  | pH    |
|----|-------|
| 0  | 1,70  |
| 7  | 2,09  |
| 14 | 2,50  |
| 21 | 3,07  |
| 25 | 4,52  |
| 30 | 6,10  |
| 37 | 6,66  |
| 44 | 7,20  |
| 48 | 7,76  |
| 50 | 9,61  |
| 52 | 11,41 |
| 55 | 11,80 |
| 60 | 12,07 |
| 65 | 12,22 |
| 70 | 12,32 |



| Ca        | Cb       |
|-----------|----------|
| 0,1       | 0        |
| 0,05625   | 0,021875 |
| 0,0282051 | 0,035897 |
| 0,0086957 | 0,045652 |
| 0         | 0,05     |
| 0,0363636 | 0,009091 |
| 0,0209677 | 0,019355 |
| 0,0086957 | 0,027536 |
| 0,0027397 | 0,031507 |
| 0         | 0,033333 |

### Questão 3

(4 pontos) Um ácido fraco ( $M = 60,00 \text{ g/mol}$ ) na forma sólida foi analisado dissolvendo-se diretamente  $14,0000 \text{ g}$  em água em um balão volumétrico de  $200,0 \text{ mL}$ . Como não foi possível titular essa solução por ter ficado muito concentrada, diluiu-se uma alíquota de  $10,00 \text{ mL}$  em um balão de  $200,0 \text{ mL}$ . Uma alíquota de  $25,00 \text{ mL}$  dessa última solução foi titulada com uma solução de  $\text{NaOH } 0,1000 \text{ mol/L}$ , gastando-se  $25,10 \text{ mL}$  para atingir o PF. Desprezando-se os erros experimentais de modo que o PF seja igual ao PE, pede-se:

|                     |              |                          |          |
|---------------------|--------------|--------------------------|----------|
| $m_{\text{HA}} =$   | 14,0000 g    | $V_{\text{balão1}} =$    | 100,0 mL |
| $C_{\text{HA}} =$   | ? mol/L      | $V_{\text{balão2}} =$    | 200,0 mL |
| $M_{\text{HA}} =$   | 60,00 g/mol  | $V_{\text{alíquota1}} =$ | 10,00 mL |
| $C_{\text{NaOH}} =$ | 0,1000 mol/L | $V_{\text{titulado}} =$  | 25,00 mL |
| $V_{\text{PE}} =$   | 25,10 mL     |                          |          |

a) Determine a concentração do ácido no primeiro balão (mol/L) e a pureza do ácido sólido (% m/m)

$$C_{\text{HA b2}} = (C_{\text{NaOH}} \times V_{\text{PE}}) / V_{\text{titulado}} = 0,1004 \text{ mol/L no balão 2}$$

$$C_{\text{HA b1}} = (C_{\text{HA b2}} \times V_{\text{balão2}}) / V_{\text{alíquota1}} = 2,0080 \text{ mol/L no balão 1}$$

$$n_{\text{HA}} = C_{\text{HA b1}} \times V_{\text{balão1}} = 0,2008 \text{ mol}$$

$$n_{\text{HA}} = m_{\text{HA}} / M_{\text{HA}}$$

$$m_{\text{HA}} = 12,0480 \text{ g}$$

$$\text{pureza} = 86,1 \%$$

b) Considerando a constante de dissociação deste ácido ( $K_a$ ) igual a  $3,5 \times 10^{-6}$ , determine o pH no PE. Justifique o valor de pH encontrado de acordo com os equilíbrios químicos existentes.

Como se trata da titulação de um ácido fraco, no PE sempre ocorrerá a hidrólise do ânion deste ácido, uma base fraca. Assim, o pH será sempre maior que sete.



Logo as equações para cálculo do pH da solução existente no PE são aquelas utilizadas para cálculo de pH de bases fracas.

$$[\text{OH}^-] = (K_b C_b)^{1/2} \quad K_b = 2,86 \times 10^{-9}$$

$$K_a = 3,50 \times 10^{-6} \quad C_b = 0,0500998$$

$$[\text{OH}^-] = 1,196 \times 10^{-5} \text{ mol/L} \quad \text{OK, } < 5\% C_b$$

$$\text{OK, } [\text{H}_3\text{O}^+] < 5\% [\text{OH}^-]$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 8,358 \times 10^{-10} \text{ mol/L}$$

$$\text{pH} = 9,08$$