

Aula 00 (Somente PDF)
SANEPAR (Químico) Conhecimentos
Específicos - 2024 (Pós-Edital)

Autor:
Diego Souza

10 de Setembro de 2024

Índice

1) Introdução e Classificação das Titulações - Teoria	3
2) Introdução e Classificação das Titulações - Questões Comentadas	24
3) Introdução e Classificação das Titulações - Lista de Questões	44
4) Titulação Ácido-Base - Teoria	56
5) Titulação Ácido-Base - Questões Comentadas CEBRASPE	77
6) Titulação Ácido-Base - Questões Comentadas FGV	90
7) Titulação Ácido-Base - Questões Comentadas Idecan	99
8) Titulação Ácido-Base - Questões Comentadas Vunesp	108
9) Titulação Ácido-Base - Questões Comentadas Instituto AOCP	113
10) Titulação Ácido-Base - Questões Comentadas Multibancas	118
11) Titulação Ácido-Base - Lista de Questões CEBRASPE	145
12) Titulação Ácido-Base - Lista de Questões FGV	153
13) Titulação Ácido-Base - Lista de Questões Idecan	159
14) Titulação Ácido-Base - Lista de Questões Vunesp	163
15) Titulação Ácido-Base - Lista de Questões - COMPLETO	166
16) Titulação Ácido-Base - Lista de Questões	170
17) Titulação por Precipitação - Teoria	184
18) Titulação por precipitação - Questões Comentadas Multibancas	197
19) Titulação por precipitação - Lista de Questões Multibancas	213
20) Titulação de Complexação - Teoria	218
21) Titulação de Complexação - Questões Comentadas	233
22) Titulação de Complexação - Lista de Questões	245
23) Titulação de Oxirredução - Teoria	251
24) Titulação de Oxirredução - Questões Comentadas	264
25) Titulação de Oxirredução - Lista de Questões	281



TITULOMETRIA

Considerações Iniciais

Considero a aula de hoje uma extensão do tema equilíbrio químico. A pedido de alguns alunos, redigi esta aula em que vamos estudar as titulações de uma forma única, completa e eficaz para acertar quaisquer questões sobre o tema. Isso porque algumas bibliografias focam apenas em titulações ácido-base. Outras até mencionam titulação por complexação, mas esquecem de aprofundar em titulações por precipitação e oxirredução. Alguns livros são mais teóricos, deixando de lado a parte prática que também é cobrada em provas de química. Outros manuais de laboratório são essencialmente experimentais, mas não trazem a bagagem teórica necessária para a resolução de exercícios mais complexos. Mesmo assim, não podemos dizer que um ou outro é melhor, pois as variações observadas podem estar relacionadas aos diferentes objetivos de cada autor. Uns escrevem para o público universitário, outros para o público técnico e outros para profissionais que atuam em laboratórios.

A dificuldade de se condensar tudo que é necessário conhecer sobre titulometria se dá justamente pela extensão do tema. No entanto, acredito ter superado esse desafio na aula de hoje, pois ela é um compilado das informações relevantes de dezenas de livros, artigos, manuais e procedimentos operacionais padrão. Esta aula é um pouco mais extensa que as demais e também bem densa quanto à apresentação de informações importantes. Em suma, tudo nela é importante. Para fins de assimilação, até sugiro que não a estude em único dia.

Acredito que inclui nesta aula tudo que precisa saber sobre titulometria para provas nas áreas de química, farmácia, eng. química e outras de atuação laboratorial, englobando desde aspectos experimentais sobre manuseio de vidrarias, passando por classificação das titulações, até os aspectos teóricos e de cálculos dos diversos tipos de titulação. A única possibilidade não prevista na aula de hoje são métodos titulométricos muito específicos. Caso um desses seja cobrado em seu edital, será suficiente você estudar essa aula e ler o procedimento do método específico.

Sem mais demora, vamos dar início ao que interessa: conteúdo. Desejo-lhe uma boa aula e lembre-se de me procurar caso fique com alguma dúvida. Bons estudos! Forte abraço!

[Instagram:](#) Prof.DiegoSouza
[Telegram:](#) t.me/profdiegosouza
[YouTube:](#) Prof. Diego Souza

Introdução e aspectos experimentais

A **análise volumétrica**, também conhecida como análise **titulométrica** ou **titrimétrica**, é um tipo de análise quantitativa, ou seja, que busca quantificar a concentração de soluções ou teor de determinada espécie em uma amostra. Para que fique mais ilustrativo, lembre-se que o termo **titulometria** significa medição do título. *Mas, o que é o título de uma solução ou de uma amostra?* É justamente uma das formas de se expressar



a concentração do soluto, pois corresponde à relação entre massa do soluto e massa da solução, conforme apresentado abaixo.

$$T = \frac{m_{\text{solute}}}{m_{\text{solução}}} = \frac{m_{\text{solute}}}{m_{\text{solute}} + m_{\text{solvente}}}$$

Inicialmente abordei titulometria como um tópico da aula de equilíbrio. No entanto, posteriormente notei que o tema é bastante amplo e é cobrado com uma certa incidência em provas de concurso, seja de nível técnico na área laboratorial ou de nível superior nas áreas de farmácia, química, biológica e outras formações afins. Por isso, resolvi dedicar uma aula inteira ao tema para discutirmos todos os pormenores que possam aparecer em prova.

Vamos a uma rápida sequência de perguntas e respostas para uma noção inicial sobre a titulometria.

Qual o objetivo de uma titulação (análise titulométrica)?

Determinar a pureza de substâncias ou a concentração de soluções.

Como?

Utilizando uma solução com concentração conhecida (**solução padrão**) que reaja com a solução de interesse (solução que contém o **analito** ou solução da amostra ou **solução problema**).

Quais soluções participam da titulação?

Conforme observado na resposta anterior, participam da titulação a solução padrão e a solução problema (concentração desconhecida).

Como se realiza uma titulação?

Durante o procedimento, duas soluções são gradativamente misturadas por meio de gotejamento de uma sobre a outra: uma solução de concentração desconhecida (amostra) e uma solução padrão ou padronizada (concentração conhecida ou determinada). Uma das soluções, em geral, a solução padrão, é adicionada à bureta e é gotejada sobre a outra solução que se encontra no erlenmeyer. Os constituintes das duas soluções reagem entre si até um ponto final, no qual interrompe-se a titulação (fechando a torneira da bureta e conseqüentemente interrompendo o gotejamento).



Como se observa o ponto final?

Por meio de **indicadores químicos** (substâncias que mudam de cor com determinada variação química ou física do meio reacional). Por exemplo, indicadores ácido-base mudam de cor de acordo com o pH do meio, ou seja, a depender da concentração de H⁺ (cátion próton). Outros indicadores



podem complexar com o excesso de determinada espécie e formar complexos coloridos. Além da possibilidade de se utilizar indicadores, podem ser utilizados **instrumentos analíticos** tais como potenciômetros, amperímetros e espectrofotômetros. Não se assuste, durante a aula, vamos discutir em mais detalhes cada uma dessas possibilidades.

Como de determina a concentração da solução problema (solução de interesse)?

Anota-se o volume gasto da solução padrão contida na bureta e, por meio dos **cálculos estequiométricos** baseados na reação conhecida do método, determina-se a concentração do analito na amostra.

Acho que, nesse momento, você já se situou no conteúdo da aula, não é mesmo? Deve ter lembrado de algumas aulas práticas. Você pode ter lembrado dessas aulas porque, de fato, a titulometria é um conhecimento muito experimental. Por isso, antes de aprofundarmos no assunto, gostaria de relembrar alguns aspectos experimentais como as principais vidrarias e instrumentos que podem ser utilizados em análises titulométricas e alguns cuidados que devemos ter nesse tipo de análise.

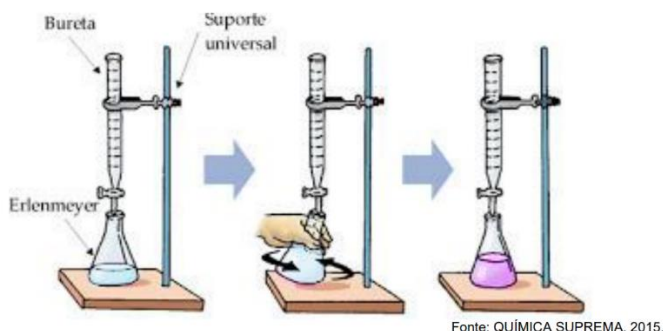


(UEM - Químico - UEM - 2013) São vidrarias ou utensílios indicados para a realização de um procedimento de titulação simples:

- a) Suporte universal e garras, bureta e balão volumétrico.
- b) Suporte universal e garras, proveta e béquer.
- c) Suporte universal e garras, bureta e erlenmeyer.
- d) Bico de Bunsen, bureta e erlenmeyer.
- e) Suporte universal e garras, pipeta e erlenmeyer.

Comentários:

Um sistema de titulação é geralmente constituído de suporte universal e garras, bureta e erlenmeyer, conforme ilustrado na figura abaixo:



Resposta: letra C



Já que vocês, nossos alunos, são de diferentes regiões do país, ficaria inviável reunirmos todos em um laboratório para algumas aulas experimentais. Por esse motivo, vou me esforçar nesse tópico para trazer o máximo de vivência laboratorial para dentro da apostila. Vamos nessa?!

Principais vidrarias e instrumentos utilizados em titulação

Embora o termo vidrarias nos remeta ao material de fabricação vidro, o termo se generalizou e hoje é utilizado tanto para utensílios fabricados em vidro quanto para os fabricados em plástico, o qual pode ser de diferentes polímeros.

Hoje o **vidro borossilicato** é o mais utilizado para fabricação de vidrarias em vidro devido à sua boa **resistência térmica e alta resistência química**. Recebe esse nome porque é adicionado boro no processo de fabricação do vidro. Você pode se deparar com o termo **vidro Pyrex** que é um tipo de vidro borossilicato.

Já na fabricação de vidrarias plásticas, há uma maior diversidade de polímeros utilizados. Atualmente, o **polipropileno (PP)** tem sido o mais utilizado devido à sua alta resistência química e moderada resistência térmica (suporta até cerca de 110°C sem se deformar), permitindo sua secagem em estufas. Em aplicações mais drástica, do ponto de vista químico e térmico, têm se utilizado o **politetrafluoretileno (PTFE)**, também conhecido como **Teflon**, que suporta temperaturas de até 300°C . Por fim, para aplicações mais rotineiras e menos drásticas, utiliza-se vidrarias de **polietileno (PE)** e de **polietileno de alta densidade (PEAD)**, que são polímeros mais baratos. Existem outros polímeros utilizados com menor frequência na fabricação de vidrarias de laboratórios. Dificilmente uma questão cobrará especificamente qual o polímero mais indicado para determinada aplicação, mas ter essa noção geral é importante para a profissionais da área laboratorial.

Na tabela abaixo, vamos relembrar o nome de algumas **vidrarias e instrumentos que podem ser utilizadas em titulações**.

 lafan.com.br (2018)	 lafan.com.br (2018)	 vidrariadelaboratorio.com.br (2018)
Béquer: recipiente de uso variado. Pode ser utilizado para dissolver reagentes, promover reações, pesagens, aquecimento de soluções líquidas.	Erlenmeyer: muito utilizado em titulações e para promover reações. O seu estreitamento, próximo à boca, evita derramamento de líquidos durante a agitação.	Balão volumétrico: possui volume determinado que é indicado por uma listra situada em seu pescoço. Utilizado para preparo de soluções em que o volume final precisa ser definido com exatidão.

 <p>lafan.com.br (2018)</p>	 <p>vidrariadelaboratorio.com.br (2018)</p>	 <p>vidrariadelaboratorio.com.br (2018)</p>
<p>Proveta: utilizada para medição de líquidos com razoável exatidão.</p>	<p>Pipeta volumétrica: utilizada na medição e transferências de líquidos com alta exatidão. Possui um único volume que pode ser medido e está indicado pelo seu menisco.</p>	<p>Pipeta graduada: utilizada na medição e transferências de líquidos com precisão inferior às pipetas volumétricas. Apresenta a vantagem de medir volumes variáveis por meio da graduação gravada em seu corpo.</p>
 <p>vidrariadelaboratorio.com.br (2018)</p>	 <p>vidrariadelaboratorio.com.br (2018)</p>	 <p>lafan.com.br (2018)</p>
<p>Pêra de borracha: dispositivo que quando acoplado às pipetas (volumétricas ou graduadas) auxilia na sucção e na liberação do líquido medido.</p>	<p>Bureta: utilizada para medir com exatidão volumes de líquidos variáveis. É normalmente utilizada em titulações.</p>	<p>Suporte universal: utilizado para montagem de diferentes sistemas como de filtração, destilação, titulação, dentre outros. Atua na sustentação de garras e suportes que fixam funis, condensadores, etc.</p>
 <p>lafan.com.br (2018)</p>	 <p>lojasynth.com (2018)</p>	 <p>equipamentosparalaboratorio.com (2019)</p>
<p>Garra para bureta: o nome é autoexplicativo. A garra é fixada no suporte universal, ao mesmo tempo que permite a fixação da bureta. O modelo apresentado acima é uma garra dupla, ou seja, permite a fixação de duas buretas.</p>	<p>Barra magnética: utilizado em agitação de líquidos. É normalmente inserida no interior da solução que pode estar contida, por exemplo, em um balão ou béquer. Em seguida, o conjunto é colocado sobre o instrumento agitador magnético, que é capaz de girar a barra magnética, promovendo a agitação da solução. Desta forma, a barra magnética pode ser utilizada para homogeneização de soluções ou dissolução de sólidos em líquidos.</p>	<p>Agitador magnético e chapa aquecedora: esse instrumento une agitação magnética e aquecimento. Utilizado para agitação e aquecimento de soluções diversas.</p>

 <p>vidrariadelaboratorio.com.br (2018)</p>	 <p>vidrariadelaboratorio.com.br (2018)</p>	 <p>keison.co.uk (2018)</p>
<p>pHmetro: utilizado para medição do pH de uma solução.</p>	<p>Balança analítica: utilizada em pesagens de precisão e de exatidão.</p>	<p>Espectrofotômetro: utilizado para medição da absorção de luz por soluções, as quais são acondicionadas em um recipiente transparente denominado cubeta. Na região espectral do visível, mede-se a absorção de luz de soluções coloridas, em que, quanto maior a concentração, mais intensa a cor e mais luz é absorvida pela solução.</p>

A tabela acima é obviamente um conjunto restrito, mas contempla as principais vidrarias e equipamentos necessários para nossa discussão sobre titulações. Vale lembrar ainda que as vidrarias apresentadas podem ser fabricadas tanto em plástico quanto em vidro e, além disso, estão disponíveis em diferentes capacidades volumétricas (capacidades máximas).

Vale lembrar rapidamente que podemos classificar a vidrarias em dois grupos principais:

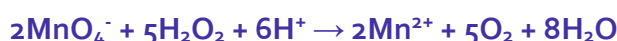
- **Vidrarias volumétricas:** são aquelas utilizadas para medição de volumes com boa precisão e exatidão. São exemplos desse tipo de vidraria: **pipetas volumétricas, pipetas graduadas, provetas graduadas, buretas, picnômetros**, dentre outros. **Vidrarias volumétricas não podem ser aquecidas sob o risco de serem descalibradas.** É prudente evitar, inclusive, a secagem delas em estufas.
- **Vidrarias não volumétricas:** são aquelas de uso geral em laboratório como aquecimento de líquidos, dissolução de sólido em líquido, armazenamento de substâncias ou de soluções, servir como recipiente para reações, anteparo para pesagem, dentre outras utilidades. Entretanto **não podem ser utilizadas para medição de volumes, mesmo que haja graduação em sua parte externa (Fique atento a esse último detalhe!).** Um béquer, por exemplo, pode conter marcas de graduação do volume, mas essas indicações não são exatas e indicam apenas uma aproximação bem grosseira do volume. São exemplos desse tipo de vidraria, **béquers, erlenmeyers, balões em geral (exceto balões volumétricos), kitassato, tubo de ensaio**, dentre outros. Em geral, esse tipo de vidraria pode ser aquecido, respeitado, é claro, o ponto de fusão do polímero para os utensílios fabricados em plástico.





Texto referente à questão a seguir:

O peróxido de hidrogênio é uma das substâncias que estão sob controle da Polícia Federal. A determinação de peróxido de hidrogênio pode ser feita por titulação direta com permanganato de potássio em meio ácido, quando a seguinte reação tem lugar:



Um procedimento comum é o seguinte: transferir 25,00 mL da amostra para um balão volumétrico aferido de 500,0 mL e completar o volume com água; agitar bem; transferir 25,00 mL dessa solução para um erlenmeyer; diluir com 200 mL de água destilada; adicionar 20 mL de ácido sulfúrico diluído e titular com KMnO_4 0,02 mol/L. No caso de soluções ligeiramente coloridas ou nas titulações com permanganato diluído, recomenda-se o uso de ferroína como indicador.

No que se refere à determinação de peróxido de hidrogênio por permanganimetria, de acordo com o procedimento descrito acima, julgue os itens subsequentes:

(CESPE - Perito Criminal Federal/Química - PF) A transferência de 25,00 mL da solução do balão volumétrico para o erlenmeyer pode ser feita com proveta sem prejuízo da precisão do método analítico.

Comentários:

Nessa titulação, estamos interessados em determinar a concentração de peróxido, a qual dependerá não só do volume gasto da solução de permanganato de potássio (determinado na bureta ao final da reação), mas também do volume transferido do balão volumétrico para o erlenmeyer. Isso significa que essa transferência quantitativa deve ser realizada com o máximo de precisão e exatidão. Estudamos que as vidrarias de maior precisão são balões volumétricos, buretas e pipetas volumétricas. Nesse caso, o mais apropriado seria a utilização de uma pipeta volumétrica de 25,0 mL. Vale ressaltar que a proveta, embora seja considerada uma vidraria volumétrica, apresenta precisão e exatidão inferiores à pipeta volumétrica. Portanto, a utilização de proveta causaria certo prejuízo à precisão do método.

Resposta: errado

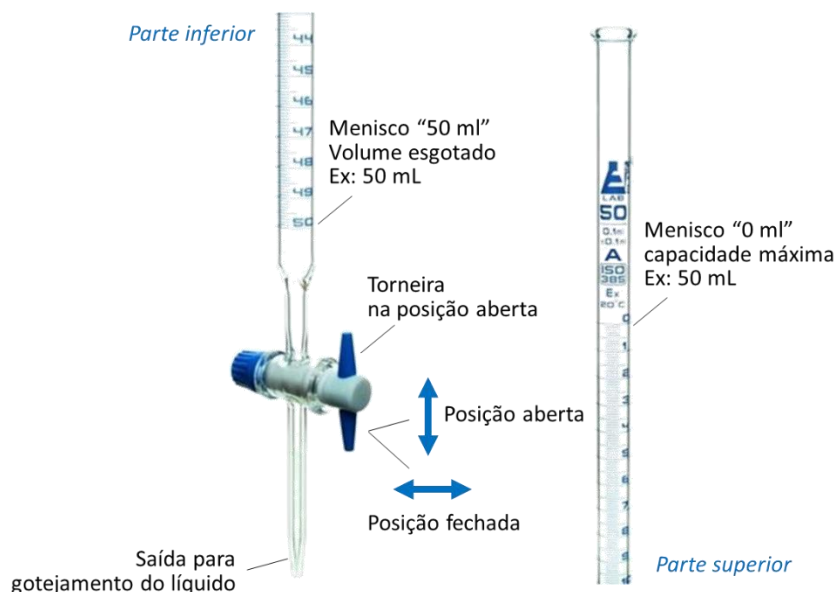
Detalhes do uso da bureta

Em se tratando de titulação, considero a **bureta** a vidraria mais importante, exatamente por ser utilizada na medição precisa do volume gasto da solução titulante (em geral, solução padrão). Por isso, vamos falar em mais detalhe sobre sua estrutura e também sua utilização.

Na ilustração abaixo, a bureta está dividida em duas partes. Vamos a algumas considerações quanto à sua estrutura:



- O líquido é adicionado na boca situada na parte superior;
- A sua graduação é invertida para facilitar a leitura do volume consumido ao final da titulação, ou seja, completa-se o volume até o mL e, por exemplo, se, ao final da titulação, o menisco se situar na posição 7,5 mL, então foi exatamente 7,5 mL o volume consumido; e
- O líquido no interior da bureta é gotejado por meio da abertura situada na parte inferior.

Adaptado de www.westlab.com.au (2019)

Notamos pelo clássico exemplo acima que a bureta não possui tampa superior. Sendo assim, será que no momento do uso, o seu interior estará totalmente limpo? A resposta é: não podemos afirmar, já que impurezas podem ser trazidas pelo ar e se depositar na parte interna da vidraria. Além disso, caso a última lavagem não tenha sido eficaz, poderá haver resquícios da solução anteriormente utilizada. Por isso, você precisa conhecer também quais **cuidados e procedimentos iniciais** ao se utilizar uma bureta. São eles:

- Adicione um pouco da solução titulante (solução que será inserida no interior da bureta), com a torneira fechada, e use esse líquido para percorrer toda parede interna da bureta;
- Em seguida, volte a bureta para a posição vertical e abra a torneira para a solução titulante e impurezas deixe o interior da bureta. Colete esse líquido em béquer destinado;
- Repita esse procedimento mais duas vezes para garantir que as paredes internas da bureta e sua torneira estão devidamente lavadas com a solução titulante. Nesse ponto dizemos que vidraria encontra-se AMBIENTADA com a solução titulante;

O próximo passo é **completar o volume da bureta com a solução titulante**. Para tanto, siga os seguintes passos:

- Adicione a solução titulante com a torneira fechada;
- Abra a torneira até que a parte abaixo da torneira esteja totalmente preenchida pelo líquido. Certifique-se que não há bolhas logo abaixo da torneira, pois isso poderá ser fonte de erro na medição precisa do volume. Caso haja bolhas, tente removê-las com uns petelecos; e
- Feche a torneira afira o menisco (complete o volume) em "0 mL", que corresponderá à capacidade máxima da vidraria, ou seja, 50 mL do "0 mL" até a medição mais interior de "50 mL". Pronto, a bureta está ambientada e com o volume completo para iniciar a titulação.



Para não deixar nenhuma rebarba sobre os detalhes experimentais do uso da bureta, chamo sua atenção para a forma correta de se aferir o menisco (acertar o volume).

Aferição correta de menisco: mantenha o menisco da vidraria volumétrica (bureta, balão, pipeta, etc.) na posição vertical. A vidraria deve estar apoiada em uma superfície plana e os seus olhos devem estar na mesma altura do menisco conforme figuras abaixo. Em geral, as soluções aquosas diluídas produzem um menisco côncavo, no qual o volume final deve ser lido no ponto mais baixo do menisco. No entanto, em alguns casos, a solução apresenta menisco convexo, no qual o volume final deve ser lido no ponto mais alto do menisco. Caso seus olhos estejam posicionados acima ou abaixo do menisco, ocorrerá um erro na leitura denominado erro de paralaxe.



Menisco côncavo



Menisco convexo



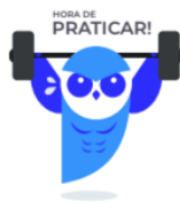
Em geral, a **solução titulante** (adicionada no interior da bureta) será a **solução padrão** e a **solução problema** (de concentração desconhecida) será adicionada no erlenmeyer, recebendo o nome de **titulado**. Essa é a regra geral, ok?! No entanto, há uma exceção. Quando a solução padrão for um oxidante muito forte que poderá atacar ("corroer") as paredes da bureta, a exemplo de soluções de OH^- concentradas, então essa posição será invertida: a solução problema será o titulante adicionada à bureta e a solução padrão será o titulado, no erlenmeyer.

São duas as explicações para a referida inversão:

- Ataque à parede da bureta pode alterar a sua precisão de medição do volume;
- À bureta, que é uma vidraria volumétrica, apresenta custo muito superior a de um erlenmeyer.

Com isso, finalizamos os principais aspectos experimentais a serem observados durante a realização dos métodos titulométricos.





(UFSC - Químico - CIDASC - 2011) A vidraria de uso volumétrico não deve ficar de molho em soluções de limpeza alcalina porque:

- a) O vidro é lentamente atacado pela base.
- b) O vidro é lentamente atacado por álcool.
- c) O vidro é violentamente atacado por álcool.
- d) Soluções alcalinas são difíceis de serem preparadas.
- e) Soluções alcalinas são muito caras.

Comentários:

O ácido fluorídrico e o hidróxido (OH^-), quando presentes em alta concentração, atacam o vidro. Por isso, para essas substâncias deve se optar por vidrarias de plástico, fabricadas com polímeros de elevada resistência química como o polipropileno (PP). Portanto, a letra A é a alternativa correta.

Resposta: letra A

Conceitos e classificação das titulações

Conceitos importantes para titulação

Vamos a alguns conceitos iniciais sobre titulação (**Não se preocupe em decorá-los, apenas em compreendê-los**).

Titulante: é a solução adicionada à bureta. Em geral, é a solução padrão ou solução padronizada, cuja concentração é conhecida. Como já adiantado, em casos excepcionais, em que a solução padronizada é um oxidante forte, esta pode ser adicionada ao erlenmeyer e não à bureta que é uma vidraria de alto custo. Nesses casos, a bureta é preenchida com a amostra ou solução problema.

Titulado: solução adicionada ao erlenmeyer. Em geral, é a solução de concentração desconhecida, também chamada de solução da amostra ou solução problema, a qual pretende-se determinar por meio da titulação. Normalmente é adicionado um volume exato (medido em vidraria volumétrica, ex: pipeta volumétrica) do titulado ao erlenmeyer.



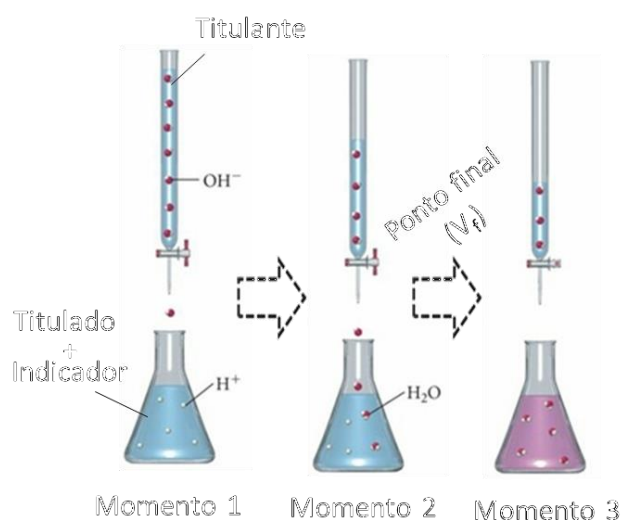


Para entendermos com clareza os três próximos conceitos (ponto final, ponto de equivalência e erro da titulação), nada melhor que um exemplo prático.



Exemplo experimental

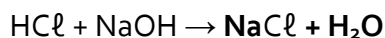
Titulação de um ácido forte (ácido clorídrico, HCl) – titulante (solução adicionada à bureta) é uma solução de base forte NaOH e o titulado é uma solução de HCl . Para facilitar, vamos dividir essa titulação em três momentos: 1, 2 e 3, ilustrados abaixo.



Momento 1: no erlenmeyer há ácido e indicador, por isso, dizemos que o H^+ está em excesso, pH ácido ($\text{pH} < 7,00$), situação no qual o indicador fenolftaleína permanece incolor.



Momento 2: após uma certa adição de titulante, por gotejamento, contendo OH^- , da base forte, o H^+ , do ácido, ainda estará em excesso porque não reagiu completamente. Sendo assim, o pH continua ácido e o indicador fenolftaleína continua incolor. Relembrando a reação de neutralização ocorrida nessa titulação:

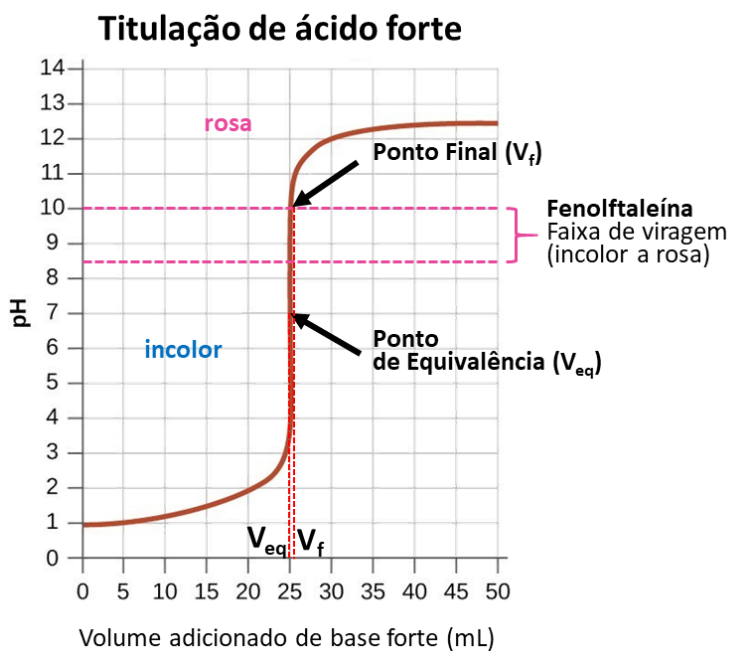


Transição entre os momentos 2 e 3: **ponto final (V_f)**. Nessa transição, todo ácido do erlenmeyer foi consumido pela base forte e, ao ser adicionada a primeira gota de OH^- , em excesso, o pH se torna básico ($\text{pH} > 7,00$) e o indicador fenolftaleína muda de incolor para rósea. Com isso, temos bagagem experimental para entender o conceito abaixo:

Ponto final (V_f) ou ponto de viragem: é o ponto (volume) que se pode determinar experimentalmente. Por exemplo, em uma titulação ácido-base, pode ser utilizado o indicador fenolftaleína, que se torna rosa quando o pH passa de ácido para básico. Esse ponto de viragem (mudança da cor) é denominado ponto final. Vale reforçar que V_f é diferente de ponto de equivalência V_{eq} .

Momento 3: após o ponto final, se o titulante base forte continuar sendo adicionado, nenhuma mudança de cor abrupta será observada. A única alteração digna de ser mencionada é que o pH da solução no erlenmeyer vai se tornando mais básico, mais alto, à medida que mais base vai sendo gotejada.

Espero que tenha ficado claro o que é o ponto final, mas, e o ponto de equivalência? Por que não falamos dele? **Porque o ponto de equivalência é impossível de ser determinado experimentalmente** (lembre-se disso!). Para entendê-lo, vamos supor que, além do indicador fenolftaleína, usamos também um pHmetro para monitorar a mesma titulação de ácido forte com base forte. A cada gotinha de base adicionada ao erlenmeyer, mede-se o pH do titulado com um pHmetro. Beleza? Nessa situação, vamos obter o seguinte gráfico para o comportamento do pH.



De início o pH é ácido e o indicador se apresenta na forma incolor, à medida que a base forte é adicionada, o pH vai aumentando. Note que, na verdade, a fenolftaleína não apresenta um ponto de viragem, mas sim



uma **faixa de viragem** entre pH 8,5 e 10, abaixo de 8,5 ela é incolor e, acima de 10, rosa. Entre esses dois valores, a cor não é muito bem definida. O mesmo acontece para outros indicadores como veremos mais à frente.

Em decorrência dessa faixa de viragem, o ponto final (V_f) só se dá em pH próximo a 10. Já o **ponto de equivalência (V_{eq})**, indicado no gráfico, é exatamente em pH = 7,00, ponto em que todo ácido foi exatamente consumido pela base adicionada e não há ainda excesso de base. Notamos então que há uma pequena diferença (por meio das linhas verticais pontilhadas em vermelho) entre V_f e V_{eq} . A essa diferença, dá-se o nome de **erro da titulação**.

Após essa explanação experimental, vamos aos dois conceitos seguintes:

Ponto de equivalência (V_{eq}): é o volume exato a ser gotejado para que a reação entre titulante e titulado se complete. **O ponto de equivalência não pode ser determinado experimentalmente** e está relacionado ao número de mols necessários para a reação se completar a partir dos cálculos estequiométricos baseados na reação química balanceada. Por exemplo, se estivéssemos titulando 1 mol NaOH (presente no erlenmeyer) seria necessário gotejar o volume de um titulante que contivesse 1 mol de um ácido, exemplo HCl.

Erro da titulação: a concentração do analito tem relação estequiométrica com o ponto de equivalência (V_{eq}). No entanto, V_{eq} não pode ser determinado experimentalmente, por isso utiliza-se o ponto final (V_f) nos cálculos. Embora V_{eq} e V_f possam apresentar valores próximos, eles são diferentes, o que sempre ocasionará um erro intrínseco à titulação denominado Erro da Titulação (E) $\rightarrow E = V_{eq} - V_f$.

Maneiras de se determinar o ponto final: podem ser utilizados indicadores visuais, que são substâncias que mudam de cor a partir de uma mudança físico-química do meio reacional. Além disso, pode-se optar pela determinação instrumental do ponto final, utilizando, por exemplo, pHmômetros, potenciômetros e condutivímetros.

Requisitos desejáveis para a titulação:

- Reação rápida.** Quanto mais rápida é a reação, menores são os erros na leitura do volume final da titulação, tornando a análise mais operacional;
- Reação com estequiometria conhecida.** Conhecer a estequiometria da reação, torna possível a execução de cálculos para determinação da concentração do analito;
- Reação que produza mudanças físicas ou químicas no meio reacional,** passíveis de serem visualizados ou medidos, próximas ao ponto de equivalência;
- Uma das soluções deve ser padrão primário ou solução padronizada.** Essas soluções possuem concentrações conhecidas e confiáveis, o que é necessário para, a partir delas, calcular a concentração das amostras analisadas por titulação.

Diante do último requisito para titulação, precisamos compreender melhor mais três conceitos:

Padronização: é um procedimento analítico para determinar a concentração de uma solução. Em geral, a padronização consiste em titular a solução investigada sobre uma quantidade determinada de solução de um padrão-primário ou padrão secundário.

Padrão primário: é uma substância de referência em relação a sua estrutura, massa e pureza. Essas substâncias são utilizadas na padronização de soluções. As características desejáveis para um padrão

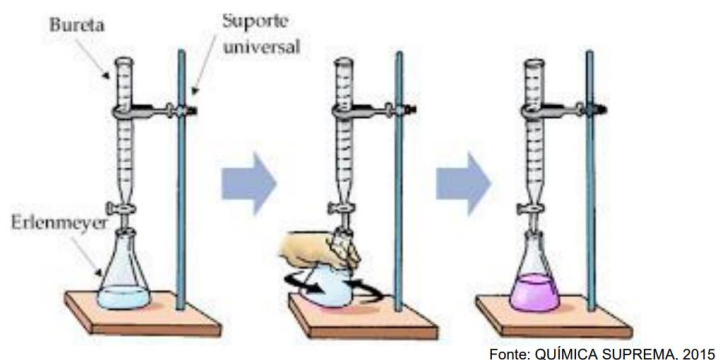


primário são: (1) alta estabilidade (a estabilidade em relação à atmosfera e à temperatura, permite, por exemplo, que o reagente seja secado para eliminar umidade, sem alterar seu teor por decomposição); (2) elevada massa molar (aumentando a massa a ser pesada, o erro dessa etapa é reduzido); (3) elevada solubilidade em água e (4) reação rápida e estequiométrica com o soluto da solução. Estão disponíveis padrões primários para reações ácido-base, de complexação e de oxirredução. Os mais conhecidos são os padrões primários utilizados para reações ácido-base: biftalato de potássio $\text{KH}(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)$, tetraborato de sódio ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$) e carbonato de sódio (Na_2CO_3). Falaremos de outros padrões primários no decorrer da aula.

Padrão secundário: é uma solução ou substância cuja concentração é conhecida devido a uma padronização prévia, sendo utilizada na padronização de outra solução.



(MÁXIMA - Controlador de Qualidade de Água/Esgoto - SAAE de Aimorés-MG - 2016) As soluções de hidróxido de sódio são muito utilizadas em diversas análises via-úmida. Sabendo que o NaOH não é um padrão primário e precisa ser padronizado, considere a padronização deste composto utilizando biftalato de potássio e fenolftaleína, como indicado na figura abaixo e assinale a alternativa INCORRETA:



- a) O hidróxido de sódio não é um padrão primário, pois sempre contém uma quantidade indeterminada de água e carbonato de sódio absorvida no sólido.
- b) A fenolftaleína tem a função de indicar quando a reação do hidróxido de sódio com o biftalato de potássio foi completada, sendo que não existe outro indicador que poderia ser utilizado além deste.
- c) O cálculo do fator de correção é dado pela razão entre a concentração real e a teórica.
- d) A quantidade de água adicionada juntamente com o sal não precisa ser medida com exatidão, pois a função da água destilada é apenas facilitar a reação.

Comentários:

Letra A: correta. O NaOH é um composto muito higroscópico, o que não permite que sua massa seja pesada com precisão. Além disso, pode apresentar contaminação significativa por carbonato de sódio.

Letra B: incorreta. A alternativa peca apenas ao afirmar que só a fenolftaleína poderia ser utilizada como indicador nessa reação ácido-base. Existem vários outros indicadores ácido-base que poderiam ser utilizados para indicar o ponto final da reação entre hidróxido de sódio e biftalato de potássio.



Letra C: correta. É exatamente esse o conceito de fator de correção.

Letra D: correta. Essa é uma informação muito importante, pois confunde muitos candidatos (**Fique atento!**). O que importa para os cálculos da titulação é o número de mols adicionados ao erlenmeyer, que pode ser mensurado por meio do volume medido em uma pipeta volumétrica ou por meio da massa de um padrão primário. É de praxe, após essa adição quantitativa de um determinado número de mols ao erlenmeyer, adicionar um volume de água maior, e de forma aproximada, apenas para acelerar a reação e facilitar a visualização do ponto de viragem, o qual é acusado pelo indicador. Portanto, a quantidade de água adicionada juntamente com o sal não precisa ser medida com exatidão.

Resposta: letra B

(CESPE - Químico - FUB) Um fertilizante de caráter ácido pode ter a sua concentração em uma amostra determinada por titulação com uma solução padrão primário de hidróxido de sódio.

Comentários:

O erro da questão é mencionar que o hidróxido sódio pode ser utilizado como padrão primário. Para quem ainda não pesou hidróxido sódio, eu conto: essa substância é bastante higroscópica e, por isso, durante a pesagem o reagente no estado sólido vai ficando úmido por absorver a umidade presente na atmosfera. DICA: lembre-se que muitos oxidantes fortes são higroscópicos e, por isso, não podem ser utilizados como padrão primário, já que nem sua massa e nem sua concentração são estáveis ao longo do tempo.

Resposta: errado

Classificação das titulações

Os diferentes métodos de titulação podem ser classificados de duas maneiras diferentes: quanto ao tipo de reação química; e quanto ao tipo de interação entre o analito e o reagente estequiométrico do titulante. Vamos falar um pouco sobre esse assunto nesta seção, mas não se preocupe com detalhes, pois vamos desmiuçar cada tipo de titulação até o final da aula, ou seja, a medida que avançarmos no conteúdo, ficará mais fácil o entendimento.

Quanto ao tipo de reação química envolvida, as titulações são classificadas em:

- Ácido-base (de neutralização):** ocorre uma reação de neutralização ácido-base quando titulante e titulado entram em contato. **A única exigência é que pelo menos um dos envolvidos seja forte:** ácido fraco com base forte, ácido forte com base fraca ou ácido forte com base forte. Não é possível medir o ponto final de uma titulação entre ácido e base fracos.
- Oxirredução:** um dos agentes (titulado ou titulante) é oxidante, enquanto o outro será redutor, produzindo uma reação de oxirredução (reação na qual uma espécie perde elétron ou aumenta o NOX e outra espécie ganha elétron ou diminui o NOX). É necessário que a diferença do potencial de redução entre titulante e titulado seja elevada, o que facilitará a identificação do ponto final.
- Complexação:** a reação da titulação produz um complexo solúvel. Normalmente é utilizado um reagente quelante no titulante, que forma um complexo com um metal da amostra. Em geral, essas reações exigem controle de pH como é o caso das titulações com EDTA.
- Precipitação:** o produto da reação entre constituintes do titulante e titulado é insolúvel. Aqui não é necessário pesar a massa do precipitado como acontece na análise gravimétrica.

Classificação da titulação quanto ao tipo de interação entre o analito e o reagente estequiométrico do titulante:



- a) **Titulação direta:** o analito da amostra reage diretamente com o titulante. Por exemplo: titulação entre NaOH e HCl em uma reação de neutralização.
- b) **Titulação indireta:** a substância química que reagirá com o titulante é produto do analito com outro reagente. Em outras palavras, antes de realizar a titulação, um reagente é adicionado ao titulado, ocorre uma reação e forma-se um produto. Por exemplo:



Nesse exemplo genérico é o produto C que participará da reação na titulação e não o analito (substância de interesse) A. Esse tipo de titulação é muito utilizado na determinação de ânions. Nesse caso, é adicionado um metal, em uma quantidade de mols conhecida, que forma um composto insolúvel (precipitado) com o ânion (analito). O líquido é filtrado para separar o precipitado e, em seguida, realiza-se a titulação do filtrado para quantificar o metal em excesso. Como serão conhecidos a quantidade total de metal adicionado e a quantidade de metal que sobrou (excesso), a diferença entre esses dois volumes corresponderá à quantidade que precipitou com o analito, sendo, por isso, possível quantificá-lo.

- c) **Titulação por deslocamento ou substituição:** adiciona-se em excesso um reagente que reagirá completamente com o analito. Por exemplo $A \text{ (analito)} + CB \rightarrow AC + B \text{ (livre)}$. Note que, nesse caso, A deslocou B, daí o nome da titulação, deixando parte do B na forma livre. Em seguida, esse B (livre) reage com um titulante. Como a quantidade de quantidade de B que foi deslocada, B (livre), foi quantificada pela titulação, e a proporção de A e B deslocado é de 1 para 1, então a quantidade B (livre) é igual a quantidade de A (analito).
- d) **Titulação de retorno, de resto ou contratitulação:** uma quantidade de reagente, em excesso e em quantidade conhecida, é adicionada à amostra. Por exemplo: $A \text{ (analito)} + B \text{ (reagente)} \rightarrow C \text{ (produto)} + B \text{ (em excesso)}$. A quantidade de B em excesso é titulada e determinada. Conhecendo o total (adicionado inicialmente) e o que sobrou de B em excesso, ao final, podemos subtrair o segundo valor do primeiro, descobrindo quanto reagiu com A, o que permite também quantificá-lo.

Acredito que tenha ficado claro, mas reforço que os dois tipos de classificação não são excludentes. Beleza? Ou seja, uma titulação vai receber os dois tipos de classificação, podendo ser, por exemplo, de complexação (quanto ao tipo de reação) e por deslocamento (quanto ao tipo de interação entre analito e reagente do titulante). Julgo que já temos os pré-requisitos para aprofundarmos nos diferentes tipos de titulação quanto ao tipo de reação. E é isso que vamos fazer nos demais capítulos da aula. Vamos começar pela mais extensa e também mais cobrada em provas de química: titulações ácido-base.



PRINCIPAIS PONTOS DO TÓPICO

A **análise volumétrica**, também conhecida como análise **titulométrica** ou **titrimétrica**, é um tipo de análise quantitativa, ou seja, que busca quantificar a concentração de soluções ou teor de determinada espécie em uma amostra. Para que fique mais ilustrativo, lembre-se que o termo **titulometria** significa medição do título.

Tem como objetivo determinar a pureza de substâncias ou a concentração de soluções, utilizando uma solução com concentração conhecida (**solução padrão**) que reaja com a solução de interesse (solução que contém o **analito** ou solução da amostra ou **solução problema**). É feita a partir do sistema ilustrado abaixo:








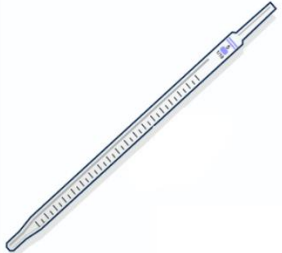

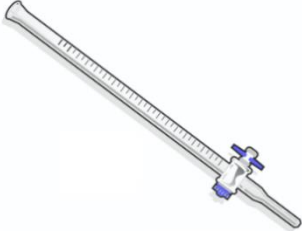

O ponto final é observado por meio de **indicadores químicos** (substâncias que mudam de cor com determinada variação química ou física do meio reacional). Por exemplo, indicadores ácido-base mudam de cor de acordo com o pH do meio, ou seja, a depender da concentração de H^+ (cátion próton). Outros indicadores podem complexar com o excesso de determinada espécie e formar complexos coloridos. Além da possibilidade de se utilizar indicadores, podem ser utilizados **instrumentos analíticos** tais como potenciômetros, amperímetros e espectrofotômetros. Não se assuste, durante a aula, vamos discutir em mais detalhes cada uma dessas possibilidades.

Como de determina a concentração da solução problema (solução de interesse)? Anota-se o volume gasto da solução padrão contida na bureta e, por meio dos **cálculos estequiométricos** baseados na reação conhecida do método, determina-se a concentração do analito na amostra.

Principais vidrarias e instrumentos utilizados em titulação

Na tabela abaixo, vamos relembrar o nome de algumas **vidrarias e instrumentos que podem ser utilizadas em titulações**.



 <p>lafan.com.br (2018)</p>	 <p>lafan.com.br (2018)</p>	 <p>vidriadelaboratorio.com.br (2018)</p>
<p>Béquer: recipiente de uso variado. Pode ser utilizado para dissolver reagentes, promover reações, pesagens, aquecimento de soluções líquidas.</p>	<p>Erlenmeyer: muito utilizado em titulações e para promover reações. O seu estreitamento, próximo à boca, evita derramamento de líquidos durante a agitação.</p>	<p>Balão volumétrico: possui volume determinado que é indicado por uma listra situada em seu pescoço. Utilizado para preparo de soluções em que o volume final precisa ser definido com exatidão.</p>
 <p>lafan.com.br (2018)</p>	 <p>vidriadelaboratorio.com.br (2018)</p>	 <p>vidriadelaboratorio.com.br (2018)</p>
<p>Proveta: utilizada para medição de líquidos com razoável exatidão.</p>	<p>Pipeta volumétrica: utilizada na mediação e transferências de líquidos com alta exatidão. Possui um único volume que pode ser medido e está indicado pelo seu menisco.</p>	<p>Pipeta graduada: utilizada na mediação e transferências de líquidos com precisão inferior às pipetas volumétricas. Apresenta a vantagem de medir volumes variáveis por meio da graduação gravada em seu corpo.</p>
 <p>vidriadelaboratorio.com.br (2018)</p>	 <p>vidriadelaboratorio.com.br (2018)</p>	 <p>lafan.com.br (2018)</p>
<p>Pêra de borracha: dispositivo que quando acoplado às pipetas (volumétricas ou graduadas) auxilia na sucção e na liberação do líquido medido.</p>	<p>Bureta: utilizada para medir com exatidão volumes de líquidos variáveis. É normalmente utilizada em titulações.</p>	<p>Suporte universal: utilizado para montagem de diferentes sistemas como de filtração, destilação, titulação, dentre outros. Atua na sustentação de garras e suportes que fixam funis, condensadores, etc.</p>

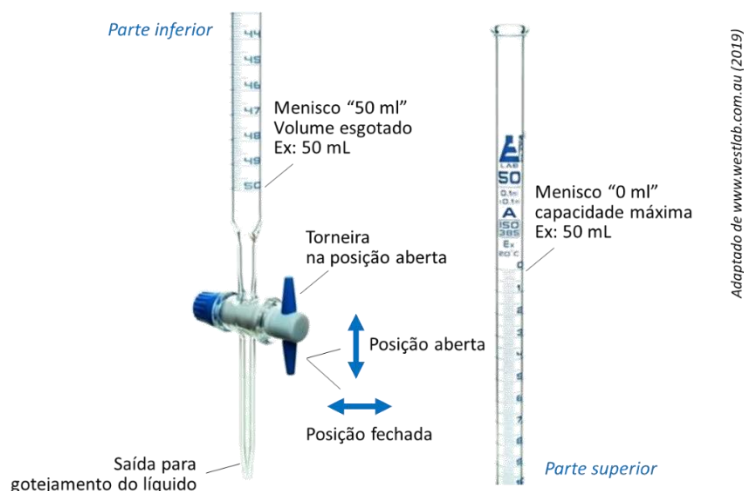
 <p>lafan.com.br (2018)</p>	 <p>lojasynth.com (2018)</p>	 <p>equipamentosparalaboratorio.com (2019)</p>
<p>Garra para bureta: o nome é autoexplicativo. A garra é fixada no suporte universal, ao mesmo tempo que permite a fixação da bureta. O modelo apresentado acima é uma garra dupla, ou seja, permite a fixação de duas buretas.</p>	<p>Barra magnética: utilizado em agitação de líquidos. É normalmente inserida no interior da solução que pode estar contida, por exemplo, em um balão ou béquer. Em seguida, o conjunto é colocado sobre o instrumento agitador magnético, que é capaz de girar a barra magnética, promovendo a agitação da solução. Desta forma, a barra magnética pode ser utilizada para homogeneização de soluções ou dissolução de sólidos em líquidos.</p>	<p>Agitador magnético e chapa aquecedora: esse instrumento une agitação magnética e aquecimento. Utilizado para agitação e aquecimento de soluções diversas.</p>
 <p>vidrariadelaboratorio.com.br (2018)</p>	 <p>vidrariadelaboratorio.com.br (2018)</p>	 <p>keison.co.uk (2018)</p>
<p>pHmetro: utilizado para medição do pH de uma solução.</p>	<p>Balança analítica: utilizada em pesagens de precisão e de exatidão.</p>	<p>Espectrofotômetro: utilizado para medição da absorção de luz por soluções, as quais são acondicionadas em um recipiente transparente denominado cubeta. Na região espectral do visível, mede-se a absorção de luz de soluções coloridas, em que, quanto maior a concentração, mais intensa a cor e mais luz é absorvida pela solução.</p>

Detalhes do uso da bureta

- O líquido é adicionado na boca situada na parte superior;
- A sua graduação é invertida para facilitar a leitura do volume consumido ao final da titulação, ou seja, completa-se o volume até o mL e, por exemplo, se, ao final da titulação, o menisco se situar na posição 7,5 mL, então foi exatamente 7,5 mL o volume consumido; e



- O líquido no interior da bureta é gotejado por meio da abertura situada na parte inferior.



Os **cuidados e procedimentos iniciais** ao se utilizar uma bureta são eles:

- Adicione um pouco da solução titulante (solução que será inserida no interior da bureta), com a torneira fechada, e use esse líquido para percorrer toda parede interna da bureta;
- Em seguida, volte a bureta para a posição vertical e abra a torneira para a solução titulante e impurezas deixe o interior da bureta. Colete esse líquido em béquer destinado;
- Repita esse procedimento mais duas vezes para garantir que as paredes internas da bureta e sua torneira estão devidamente lavadas com a solução titulante. Nesse ponto dizemos que vidraria encontra-se AMBIENTADA com a solução titulante;

O próximo passo é **completar o volume da bureta com a solução titulante**. Para tanto, siga os seguintes passos:

- Adicione a solução titulante com a torneira fechada;
- Abra a torneira até que a parte abaixo da torneira esteja totalmente preenchida pelo líquido. Certifique-se que não há bolhas logo abaixo da torneira, pois isso poderá ser fonte de erro na medição precisa do volume. Caso haja bolhas, tente removê-las com uns petelecos; e
- Feche a torneira afira o menisco (complete o volume) em "0 mL", que corresponderá à capacidade máxima da vidraria, ou seja, 50 mL do "0 mL" até a medição mais interior de "50 mL". Pronto, a bureta está ambientada e com o volume completo para iniciar a titulação.

Aferição correta de menisco: mantenha o menisco da vidraria volumétrica (bureta, balão, pipeta, etc.) na posição vertical. A vidraria deve estar apoiada em uma superfície plana e os seus olhos devem estar na mesma altura do menisco conforme figuras abaixo.



Menisco côncavo



Menisco convexo



Em geral, a **solução titulante** (adicionada no interior da bureta) será a **solução padrão** e a **solução problema** (de concentração desconhecida) será adicionada no erlenmeyer, recebendo o nome de **titulado**. Essa é a regra geral, ok?! No entanto, há uma exceção. Quando a solução padrão for um oxidante muito forte que poderá atacar (“corroer”) as paredes da bureta, a exemplo de soluções de OH^- concentradas, então essa posição será invertida: a solução problema será o titulante adicionada à bureta e a solução padrão será o titulado, no erlenmeyer.

Conceitos importantes para titulação

Titulante: é a solução adicionada à bureta. Em geral, é a solução padrão ou solução padronizada, cuja concentração é conhecida.

Titulado: solução adicionada ao erlenmeyer. Em geral, é a solução de concentração desconhecida, também chamada de solução da amostra ou solução problema, a qual pretende-se determinar por meio da titulação.

Requisitos desejáveis para a titulação:

- Reação rápida;
- Reação com estequiometria conhecida;
- Reação que produza mudanças físicas ou químicas no meio reacional;
- Uma das soluções **deve ser padrão primário ou solução padronizada**.

Diante do último requisito para titulação, precisamos compreender melhor mais três conceitos:

Padronização: é um procedimento analítico para determinar a concentração de uma solução. Em geral, a padronização consiste em titular a solução investigada sobre uma quantidade determinada de solução de um padrão-primário ou padrão secundário.

Padrão primário: é uma substância de referência em relação a sua estrutura, massa e pureza. Essas substâncias são utilizadas na padronização de soluções.

Padrão secundário: é uma solução ou substância cuja concentração é conhecida devido a uma padronização prévia, sendo utilizada na padronização de outra solução.



QUESTÕES COMENTADAS - MULTIBANCAS

Introdução e classificação das titulações

1. CEBRASPE - Tec (FUB)/FUB/2023) Em uma inspeção de segurança realizada em um laboratório químico de pesquisa, foram observadas as condições descritas a seguir.

I Com relação à estrutura física, o laboratório tem piso de cimento, duas bancadas de alvenaria e duas saídas devidamente identificadas, onde estão fixados extintores de água pressurizada (água-gás). Há chuveiros lava-olhos e de emergência localizados próximos a umas das saídas, a cerca de 2 m das áreas de risco de exposição a produtos perigosos. Segundo o responsável pelo local, os chuveiros são acionados e higienizados mensalmente. Existe, também, uma capela de exaustão, ao lado da qual se encontra um cilindro pressurizado de nitrogênio, fixado à parede por correntes de aço.

II Dentro do laboratório há um armário de madeira, fixo, fechado e com prateleiras, contendo, entre outros, os reagentes acetona, ácido nítrico concentrado, ácido sulfúrico concentrado, permanganato de potássio e cloreto de ferro (III) hexa-hidratado.

III Durante a inspeção, um técnico do laboratório realizava, sobre uma das bancadas, uma titulação para dosar a concentração de ferro total em uma solução estabilizada com ácido nítrico a 2%, empregando solução padronizada de permanganato de potássio a 0,1 mol/L como titulante. Ele usava jaleco, óculos de segurança com vedação lateral e luvas tipo PVC.

Com base nas citadas condições em que se encontrava o laboratório nessa situação hipotética, julgue o item que se segue, acerca das boas práticas de segurança e técnicas de laboratório.

Para padronizar a solução titulante citada em III, é adequado o uso do dicromato de potássio como padrão primário.

Comentários:

O dicromato de potássio não é um bom padrão primário para padronização de soluções titulantes. Isto porque, ele não apresenta os requisitos necessários para ser um padrão primário, que incluem a necessidade de ser altamente puro, estável no ar e não higroscópico. O dicromato de potássio é um composto oxidante forte, o que indica que ele pode sofrer reações indesejadas durante o processo de padronização. Além disso, ele não se dissolve facilmente em água, o que dificulta sua utilização em soluções aquosas, como é o caso da solução titulante citada no texto.

Resposta: Errado

2. (CEBRASPE (CESPE) - Cad (CBM TO)/CBM TO/2023) Em uma titulação ácido-base, o analito é uma solução de uma base, e o titulante, a solução de um ácido, ou vice-versa. Nesse contexto, o indicador, que é um corante solúvel em água, ajuda a detectar



- a) o ponto estequiométrico.
- b) o ponto de eletronegatividade e o raio atômico.
- c) a razão não molar das moléculas polares estacionárias.
- d) o momento dipolar e apolar do ponto de fusão.

Comentários:

Na titulação ácido-base, o indicador é utilizado para detectar o **ponto estequiométrico**, que é o ponto no qual reagem quantidades estequiométricas de ácido e base. É o ponto no qual todo o analito foi reagido com o titulante, ou seja, no qual a reação de neutralização está completa.

Resposta: letra A.

3. (CEV URCA - Vest (URCA)/URCA/2023) Das vidrarias citadas abaixo, quais devem ser usadas em um processo de titulação ácido-base?

- a) Proveta e pipetas graduadas
- b) Pipeta volumétrica e balão de fundo chato
- c) Balão de fundo redondo e provetas
- d) Erlenmeyer e bureta
- e) Funil de separação e dessecador

Comentários:

Letra A: incorreta. Embora estes equipamentos possam ser utilizados em laboratório, não são os mais adequados para uma titulação ácido-base devido a sua imprecisão.

Letra B: incorreta. O balão de fundo chato não é usualmente utilizado em titulação ácido-base. É usado para armazenar soluções ou reagentes líquidos e também pode ser utilizado para promover reações em seu interior.

Letra C: incorreta. Novamente, ambos os equipamentos não são comumente utilizados em uma titulação ácido-base. O balão de fundo redondo é uma vidraria muito utilizada em química orgânica em sistema de extração por refluxo. O seu formato favorece o seu encaixe em manta aquecedora.

Letra D: correta. Estes são os equipamentos ideais para uma titulação ácido-base. O erlenmeyer é usado para conter a solução a ser titulada e a bureta é usada para adicionar lentamente a solução titulante.

Letra E: incorreta. Estes equipamentos não são utilizados em uma titulação ácido-base. O funil de separação ou balão de separação é utilizado na extração seguida de separação de líquidos imiscíveis (que não se misturam). Já o dessecador é utilizado para armazenar amostras secas, evitando que elas absorvam umidade (água).

Resposta: Letra D.

4. (FUNDATEC - PEBTT - IFC - 2023) Em relação à análise química volumétrica, assinale a alternativa INCORRETA:



- a) Uma solução padrão refere-se a um reagente de concentração conhecida que é usado para se fazer uma análise volumétrica.
- b) Em uma titulação ácido base, o ponto de equivalência é aquele em que o número de mols de íons OH^- é igual ao número de mols de íons H^+ .
- c) A mudança de cor de um indicador em uma titulação ácido-base ocorre em um valor específico de pH.
- d) O ponto final de uma titulação é um ponto na titulação quando ocorre uma alteração física associada à condição de equivalência química.
- e) A retrotitulação é um processo no qual o excesso de uma solução-padrão usado para consumir o analito é determinado por uma segunda solução-padrão.

Comentários:

Letra A: correta. De fato, uma solução padrão é aquela que possui uma concentração conhecida, na qual reage com a solução de interesse (solução que contém o analito ou solução da amostra ou solução problema).

Letra B: correta. Em uma titulação ácido-base, o ponto de equivalência ocorre quando o número de mols de íons OH^- é igual ao número de mols de íons H^+ .

Letra C: correta. A mudança de cor de um indicador em uma titulação ácido-base ocorre quando atinge-se um valor específico de pH, que é o ponto de viragem do indicador.

Letra D: correta. O ponto final de uma titulação é aquele no qual ocorre uma mudança física que indica que a reação entre o analito e o titulante está completa.

Letra E: incorreta. A retrotitulação é uma técnica usada quando o analito não pode ser titulado diretamente. Ela envolve a adição de um excesso conhecido de um padrão a uma amostra do analito. O excesso de padrão é então titulado com um segundo padrão. Portanto, a afirmação da alternativa E não está correta.

Resposta: Letra E

5. FUNDATEC - Tec (IFC)/IFC - 2023) Material usado para medidas precisas de líquidos e em análises volumétricas. É também aparelho de medida de volume com precisão. A graduação é, em geral, até décimos de mililitros. É provido de torneira que permite interromper o escoamento exatamente no instante desejado, sendo por isso especialmente indicado para uso nas titulações. Aqui também o tempo de escoamento é um fator de importância básica. Qual dos materiais a seguir apresenta as características listadas?

- a) Proveta.
- b) Pisseta.
- c) Bureta.
- d) Pipeta volumétrica.
- e) Pipeta graduada.



Comentários:

Letra A: incorreta. A proveta é um instrumento de medição volumétrica, porém, não possui a precisão e nem a torneira para interromper o escoamento necessária para titulações.

Letra B: incorreta. A pisseta é um frasco utilizado para lavagens de materiais ou reagentes em laboratório, não sendo adequada para medidas precisas de volume.

Letra C: correta. A bureta é um tubo longo que possui uma torneira na parte inferior. É graduada em décimos de mililitro e usada principalmente em titulações para adicionar lentamente uma solução até que se atinja o ponto final desejado.

Letra D: incorreta. A pipeta volumétrica é utilizada para medir e transferir volume de líquidos com precisão, mas não possui torneira para controlar o escoamento.

Letra E: incorreta. A pipeta graduada permite a medição de diversos volumes, porém, não possui a precisão e nem a torneira para interromper o escoamento necessária para titulações.

Resposta: letra C

6. (FURB - Aux (SAMAE JS)/SAMAE JS/Laboratório/2023) Analise as seguintes afirmações sobre a correção das soluções tituladas:

I.A correção das soluções tituladas não é um procedimento comumente realizado em laboratório.

II.A correção das soluções tituladas é um processo que avalia a precisão de soluções padronizadas.

III.A correção das soluções tituladas está relacionada à medida de pH de uma solução.

IV.A correção das soluções tituladas não tem qualquer relação com soluções padronizadas.

É correto o que se afirma em:

a) I e III, apenas.

b) I, III e IV, apenas.

c) I, II, III e IV.

d) II e IV, apenas.

e) II, apenas.

Comentários:

Afirmativa I: incorreta. A correção das soluções tituladas é um procedimento comumente realizado em laboratório para garantir a precisão e a confiabilidade dos resultados.

Afirmativa II: correta. A correção das soluções tituladas é um processo que avalia a precisão de soluções padronizadas. Isso é feito para garantir que a concentração da solução está correta e que os resultados da titulação serão precisos.



Afirmativa III: incorreta. A correção das soluções tituladas não está necessariamente relacionada à medida de pH de uma solução. Embora a medida do pH possa ser uma parte do processo de titulação, a correção das soluções tituladas está mais diretamente relacionada à concentração da solução.

Afirmativa IV: incorreta. A correção das soluções tituladas tem relação direta com soluções padronizadas, uma vez que a correção é o processo de garantir que a solução padronizada esteja correta.

Resposta: letra E.

7. (Instituto ACCESS - Tec (UFFS)/UFFS - 2023) A titulometria é a análise quantitativa que se realiza para determinar a concentração de uma solução, permitindo dosá-la e determinar a sua quantidade por intermédio de outra solução de concentração conhecida, sendo que a solução-padrão é a que se conhece a concentração e a solução-problema é aquela cujo valor estamos procurando. Nesse contexto, assinale a afirmativa incorreta.

- a) Os equipamentos obrigatórios em uma titulação são bureta, erlenmeyer e suporte universal.
- b) As soluções envolvidas são uma básica, uma ácida e um indicador ácido-base.
- c) A alcalimetria é a determinação da concentração de uma base.
- d) O papel tornassol vermelho é um indicador que em contato com ácido se torna rosa e com base se torna azul.
- e) O indicador ácido-base fenolftaleína faz com que a solução que em meio ácido se torne vermelha e em meio básico se torne amarela.

Comentários:

Letra A: correta. Os equipamentos mencionados são fundamentais para a titulação.

Letra B: correta. Essas três soluções são geralmente usadas em uma titulação ácido-base.

Letra C: correta. A alcalimetria é um método de titulação que determina a concentração de uma base.

Letra D: correta. O papel tornassol vermelho muda de cor de acordo com o pH da solução. Em meio ácido, torna-se rosa, e em meio básico, torna-se azul.

Letra E: incorreta. O indicador ácido-base fenolftaleína não muda para vermelho em meio ácido e amarelo em meio básico. Na verdade, em meio ácido, a fenolftaleína é incolor e em meio básico (pH acima de 8,2), se torna rosa.

Resposta: letra E

8. (Instituto AOCP - Tec (IF MA)/IF MA/2023) Relacione as colunas e assinale a alternativa com a sequência correta.

Método

1. Método argentimétrico de Fajans.
2. Gravimetria por precipitação.
3. Titulação por complexação.



4. Titulação com permanganato de potássio (Permanganometria).

Aplicação

- () Determinação do índice de dureza em água potável.
- () Determinação do teor de íons cloreto em água.
- () Determinação de peróxido de hidrogênio em água oxigenada.
- () Determinação de íons cálcio em água salina, precipitando-o como oxalato de cálcio e pesando-o na forma de óxido de cálcio.

A ordem é, respectivamente,

- a) 1 - 3 - 2 - 4.
- b) 4 - 3 - 1 - 2.
- c) 1 - 2 - 4 - 3.
- d) 3 - 2 - 1 - 4.
- e) 3 - 1 - 4 - 2.

Comentários:

A **titulação por complexação** é um método adequado e comumente utilizado para determinar a dureza da água, que é majoritariamente causada pela presença de íons cálcio e magnésio. O agente complexante mais comum é o EDTA (ácido etilenodiaminotetracético), que forma complexos estáveis com os íons metálicos, permitindo a determinação da concentração desses íons na água.

O **método argentimétrico, especificamente a titulação de Fajans**, é uma técnica amplamente usada para determinar a concentração de íons cloreto em uma solução. Este método envolve a adição de um indicador que forma um complexo com íons de prata, mudando de cor na presença de excesso de prata, o que indica o ponto final da titulação. Portanto, é correto para a determinação de cloretos.

A **titulação com permanganato de potássio (KMnO_4)** é um método clássico e eficaz para determinar a concentração de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) em uma solução. O permanganato, atuando como um agente oxidante forte, reage quantitativamente com o peróxido de hidrogênio, o que permite a determinação da sua concentração.

A **gravimetria por precipitação** pode ser usada para determinar a concentração de íons cálcio, mas é menos comum do que a titulação por complexação para esta finalidade, especialmente em matrizes como a água salina, onde outros íons podem interferir na precipitação. Normalmente, para a determinação gravimétrica de cálcio, os íons cálcio são precipitados como oxalato de cálcio, que é então convertido em óxido de cálcio para a pesagem.

Resposta: letra E.

9. (Instituto AOCP - Tec (IF MA)/IF MA/2023) Dentre as substâncias listadas a seguir, assinale aquela que NÃO é considerada um reagente padrão primário.

- a) Ácido oxálico.



- b) Carbonato de sódio.
- c) Hidrogenoftalato de potássio.
- d) Hidróxido de sódio.
- e) Carbonato de cálcio.

Comentários:

O **hidróxido de sódio** não é considerado um reagente padrão primário. O NaOH é extremamente higroscópico, o que significa que absorve umidade do ar com facilidade. Essa propriedade faz com que seja difícil determinar a massa exata do NaOH, pois a quantidade de água absorvida pode variar, afetando a concentração real da solução preparada. Um bom padrão primário deve ser estável tanto na forma sólida quanto em solução. A tendência do NaOH de absorver CO_2 e umidade do ar compromete essa estabilidade, o que não é ideal para um padrão primário. Além disso, a pureza do NaOH comercial pode variar, e impurezas presentes podem afetar os resultados das titulações. Um padrão primário deve ser de pureza conhecida e muito alta para garantir resultados precisos e confiáveis.

Resposta: letra D.

10. (Instituto AOCP - Tec (IF MA)/IF MA/Laboratório/2023) No âmbito do estudo da hidrosfera, se faz necessária a avaliação dos parâmetros físicos, químicos e biológicos da água, no que diz respeito ao índice de qualidade das águas. Nesse sentido, o técnico do laboratório de análises físico-químicas de águas necessitou determinar a alcalinidade total de uma amostra de água por uma das técnicas volumétricas clássica. Diante do exposto, assinale a alternativa que corresponde à modalidade volumétrica utilizada nessa determinação.

- a) Volumetria de oxirredução.
- b) Volumetria de precipitação.
- c) Volumetria ácido-base com o titulante HCl.
- d) Volumetria ácido-base com o titulante NaOH.
- e) Volumetria de complexação.

Comentários:

A volumetria ácido-base com o titulante HCl é a técnica correta para a determinação de alcalinidade. A alcalinidade de uma amostra de água pode ser determinada através da titulação com um ácido forte, como o HCl. O ponto final da titulação, que indica a totalidade da alcalinidade, é alcançado quando todo o bicarbonato, carbonato e hidróxido presentes na água reagiram com o ácido.

Resposta: letra C

11. (Instituto Consulplan - Ana (FEPAM RS)/FEPAM RS - Químico - 2023) A titulometria inclui um grupo de métodos analíticos baseados na determinação da quantidade de um reagente de concentração conhecida que é requerida para reagir, completamente, com o analito que se



deseja determinar. A respeito de alguns termos utilizados em titulometria, analise as afirmativas a seguir.

I. Em uma padronização, a concentração de uma solução é determinada pela sua titulação contra uma quantidade cuidadosamente medida de um padrão primário.

II. O ponto de equivalência é um ponto na titulação, quando ocorre uma alteração física associada à condição de equivalência química.

III. O padrão primário é um composto ultrapuro que serve como material de referência para os métodos titulométricos de análise. Ele deve apresentar ausência de água de hidratação e massa molar razoavelmente grande.

IV. A precisão indica a proximidade da medida do valor verdadeiro, ou aceito, sendo expressa pelo erro absoluto ou erro relativo.

Está correto o que se afirma apenas em

- a) I e IV.
- b) I e III.
- c) II e IV.
- d) I, II e III.
- e) II, III e IV.

Comentários:

Afirmativa I: Verdadeira. A padronização é um processo utilizado para determinar a concentração exata de uma solução por meio de sua reação completa com uma quantidade conhecida de um padrão primário.

Afirmativa II: Falsa. A definição de ponto de equivalência está errada. O ponto de equivalência é o ponto na titulação na qual a quantidade de titulante adicionado é exatamente suficiente para reagir completamente com o analito. Isto é, o ponto de equivalência não pode ser determinado experimentalmente e está relacionado ao número de mols necessários para a reação se completar a partir dos cálculos estequiométricos baseados na reação química balanceada. Portanto, a afirmativa diz respeito ao ponto final, que se pode determinar experimentalmente quando ocorre a mudança de cor, por exemplo.

Afirmativa III: Verdadeira. **Padrões primários** devem ser de alta pureza e servem como referência em análises titulométricas para estabelecer a concentração de soluções titulantes. É preferível que padrões primários não contenham água de hidratação, pois a presença de água pode alterar a massa do padrão devido à perda ou ganho durante o armazenamento e pesagem, afetando a precisão da análise. Por fim, é desejável elevada massa molar (aumentando a massa a ser pesada, o erro dessa etapa é reduzido).

Afirmativa IV: Falsa. **Precisão** de uma medida refere-se à sua consistência, ou seja, quão repetíveis são os resultados de medições sucessivas sob as mesmas condições, independentemente de estarem próximos ao valor verdadeiro. Por outro lado, a **exatidão** indica quão próximo o resultado da medição está do valor verdadeiro ou aceito, avaliada pelos erros absoluto e relativo. Portanto, enquanto a



precisão é sobre a repetibilidade das medições, a exatidão trata da proximidade dessas medições ao valor real.

Resposta: letra B.

12. (VUNESP - Prof (SEDUC SP)/SEDUC SP/2023) Alisantes para cabelo utilizam a soda cáustica (NaOH) como princípio ativo. Para cessar a ação dessa substância no cabelo, é necessário utilizar um xampu neutralizante que contém, em sua formulação, ácido láctico e fenolftaleína. A fenolftaleína é um indicador que apresenta faixa de viragem entre os valores de pH 8,2 e 10,0. Sabendo que em meio alcalino a fenolftaleína muda de incolor para róseo, a adição desse indicador no xampu tem a função de:

- a) deixar o xampu rosado para diferenciá-lo do alisante, evitando confusão do consumidor no momento da lavagem do cabelo.
- b) indicar que a neutralização do alisante finalizou quando a espuma ficar rosada durante a lavagem do cabelo.
- c) indicar a necessidade de mais xampu quando a espuma estiver rosada durante a lavagem do cabelo.
- d) indicar a neutralização do alisante que ocorre quando a coloração do xampu muda de incolor para rosada durante a lavagem do cabelo.
- e) garantir que o pH do xampu neutralizante esteja ácido, já que nesse pH o indicador é róseo.

Comentários:

Letra A: Incorreta. A coloração do xampu não tem como propósito diferenciá-lo do alisante, mas sim indicar o pH da solução.

Letra B: Incorreta. A fenolftaleína fica rósea em meio alcalino, portanto, se a espuma ficar rosada, significa que o meio ainda está alcalino e a neutralização não foi concluída.

Letra C: Incorreta. A cor rosa indica que o meio ainda está alcalino e, portanto, a neutralização não foi completada. No entanto, isso não necessariamente indica a necessidade de mais xampu, pois pode ser que a quantidade de alisante ainda presente seja pequena.

Letra D: Correta. A fenolftaleína fica incolor em meio ácido e rósea em meio alcalino. Portanto, a mudança de cor de incolor para rosada indica que o meio passou de neutro para alcalino, demonstrando que o alisante foi neutralizado.

Letra E: Incorreta. A fenolftaleína fica incolor em meio ácido, não róseo.

Resposta: letra D.

13. (VUNESP - Téc Lab (UFABC) - UFABC - 2023) Nos procedimentos de titulação, para garantir a qualidade da análise química, a bureta é submetida a um procedimento denominado ambientação, que tem como objetivo a completa descontaminação dessa vidraria. A ambientação da bureta é feita com

- a) água bidestilada.



- b) água deionizada.
- c) solução titulante.
- d) solução de ácido clorídrico diluído.
- e) mistura de acetona e etanol.

Comentários:

Letra A: incorreta. Embora a água bidestilada seja comumente usada para a limpeza de vidrarias de laboratório, ela não é usada para a ambientação da bureta. A ambientação da bureta deve ser feita com a solução que será usada na titulação para evitar contaminação.

Letra B: incorreta. A água deionizada, semelhante à água bidestilada, é frequentemente usada para a limpeza de vidrarias de laboratório, mas não para a ambientação da bureta.

Letra C: correta. A ambientação da bureta é feita com a solução titulante que será usada na titulação. Isto é feito para garantir que não haja contaminação da solução titulante durante a titulação.

Letra D: incorreta. A solução de ácido clorídrico diluído não é usada para a ambientação da bureta. A ambientação da bureta deve ser feita com a solução que será usada na titulação para evitar contaminação.

Letra E: incorreta. A mistura de acetona e etanol não é usada para a ambientação da bureta.

Resposta: letra C.

14. (IADES - Per Cri (SPTC GO)/SPTC GO/2023) Considere hipoteticamente que um lote de cerveja foi apreendido e levado para análise. Nele foram identificados teor de álcool diferente do declarado em rótulo e presença de álcoois de cadeias longas. Com relação às técnicas analíticas realizadas, para a determinação de

- a) teor de álcool, a titulação é a técnica mais empregada.
- b) cetonas de cadeia longa, são realizados ensaios de condutimetria.
- c) álcoois de cadeia longa, são efetuados ensaios cromatográficos.
- d) teor alcoólico, recomenda-se a remoção de ácidos orgânicos e aldeídos da amostra analisada.
- e) álcoois de cadeias longas, realiza-se a decantação como pré-tratamento da amostra.

Comentários:

Letra A: incorreta. Para determinação do teor de álcool em cerveja, a técnica mais comum é a **densimetria**, que envolve a medição da densidade do líquido antes e depois da fermentação.

Letra B: incorreta. Métodos mais apropriados para a determinação de cetonas incluem técnicas espectroscópicas, como a **espectroscopia de infravermelho (IV)**, que pode identificar a presença do grupo funcional carbonila, ou técnicas cromatográficas, como a **cromatografia gasosa (GC)** ou a **cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC)**, que podem separar e quantificar cetonas específicas em uma mistura. Isto porque, a condutimetria é mais eficaz para analisar substâncias que se ionizam em solução.



Letra C: correta. A **cromatografia** é realmente uma técnica muito utilizada para a análise de álcoois de cadeia longa. Ela permite uma separação eficiente e a identificação precisa destes compostos. Portanto, essa afirmação está correta.

Letra D: incorreta. Diferentemente de técnicas como a cromatografia, em que compostos específicos podem interferir diretamente nas medições devido à sua reatividade ou à sua volatilidade, na **densimetria**, o que importa é a alteração geral na densidade da solução. Ácidos orgânicos e aldeídos têm impactos muito menores na densidade comparados à transformação de açúcares em álcool e CO₂ durante a fermentação.

Letra A: incorreta. A decantação pode ser utilizada como um pré-tratamento de amostras em algumas técnicas analíticas. No entanto, para a análise de álcoois de cadeias longas, técnicas mais sofisticadas são normalmente empregadas.

Resposta: letra C

15. (SELECON - Técnico Laboratório (EMGEPRON) - 2021) A padronização das diversas técnicas de análises utilizadas em laboratórios de química e farmácia define, dentre outros aspectos, o correto uso de equipamentos e vidrarias. A utilização de bureta de vidro para a determinação da concentração em valores específicos de uma substância desconhecida recebe o nome de:

- a) destilação
- b) maceração
- c) percolação
- d) titulação

Comentários:

Letra A: Incorreta. Na destilação não é utilizado bureta de vidro, e sim balão de fundo redondo, termômetro, condensador, manta aquecedora, junta adaptadora e saída para termômetro cabeça de destilação, tubo conectante ângulo 105° e saída para vácuo e mangueiras.

Letra B: Incorreta. Na maceração também não é utilizada a bureta, nesse caso utiliza-se o almofariz com pistilo, por exemplo.

Letra C: Incorreta. Também não se utiliza a bureta na percolação.

Letra D: Correta. A bureta de vidro é utilizada em um sistema de titulação, geralmente, constituído também por suporte universal e garras e erlenmeyer.

Resposta: letra D

16. (COMPEC - Técnico Laboratório (UFAM) - 2021) Qual das afirmações a seguir NÃO descreve adequadamente uma etapa do processo de titulação?



a) Antes que o ponto de equivalência seja alcançado, o volume de um reagente adicionado ao analito não torna a reação completa (quando há excesso de analito).

b) No ponto de equivalência, o reagente adicionado é a quantidade que é quimicamente equivalente à quantidade de substância a ser determinada (analito).

c) Após o ponto de equivalência, a quantidade de reagente adicionado é superior à quantidade de substância a ser determinada.

d) Após o ponto de equivalência, a quantidade de reagente adicionado não pode ser maior do que a quantidade de substância que está sendo determinada.

e) No início de uma titulação, o número de mols do reagente adicionado é sempre menor que a do analito presente (quando há excesso de analito).

Comentários:

Letra A: Correta. Antes do ponto de equivalência ainda há analito que não reagiu com o reagente, ou seja, o volume de um reagente que foi adicionado ao analito não torna a reação completa.

Letra B: Correta. A quantidade de reagente adicionado foi suficiente para reagir com todo o analito presente na solução, ou seja, o número de mols do reagente é quimicamente equivalente ao número de mols do analito.

Letra C: Correta. Após o ponto de equivalência todo o analito reagiu com o reagente que está em excesso, ou seja, a quantidade de reagente é maior que a quantidade de analito.

Letra D: Incorreta. Vimos isso no item C, a quantidade de reagente adicionado pode sim ser maior do que a quantidade de analito.

Letra E: Correta. No início da titulação há sempre uma maior quantidade do analito, por isso que a quantidade de reagente é sempre menor, se houver excesso do analito.

Resposta: letra D

17. (FAPEC - Perito Oficial Forense (PC MS) - 2021) Os métodos titulométricos incluem um amplo e poderoso grupo de procedimentos quantitativos, baseados na medida da quantidade de um reagente de concentração conhecida que é consumida pelo analito. A titulometria volumétrica envolve a medida de volume de uma solução de concentração conhecida necessária para reagir essencial e completamente com o analito.

(Fonte: SKOOG, Douglas A. et al. Fundamentos de Química Analítica. Tradução da 8. ed norte-americana.

São Paulo: Pioneira Thomson Learning, 2006.

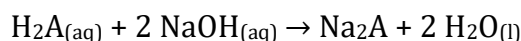
Sobre a técnica analítica citada, assinale a alternativa correta.



- a) Um laboratório de perícia criminal analisou a água de um rio que fora contaminado com o efluente de um diácido de uma determinada empresa, verificando que uma alíquota de 20,0 mL foi neutralizada com 40,0 mL de solução de hidróxido de sódio 0,1 mol.L⁻¹. Nessa situação, a concentração em quantidade de matéria do diácido no rio era de 0,1 mol.L⁻¹.
- b) Soluções de permanganato podem ser utilizadas como titulante em volumetria redox. Elas são estáveis indefinidamente e apresentam baixo custo. No entanto, sua cor não é suficientemente intensa para servir como indicador nas titulações.
- c) Uma das vantagens da titulometria de precipitação é a grande disponibilidade de agentes precipitantes que podem ser utilizados na titulação.
- d) Alguns requisitos são importantes para um padrão primário, tais como: alta pureza, estabilidade à atmosfera, solubilidade no meio reacional e massa molar pequena.
- e) O ponto de equivalência ou teórico é um ponto na titulação quando ocorre uma alteração física associada à condição de equivalência química.

Comentários:

Letra A: Correta. Inicialmente, temos que determinar a reação química balanceada resultante da titulação entre o diácido e o NaOH:



Observe que a estequiometria entre H₂A e NaOH é de 1:2, sabendo disso, vamos para os cálculos:

$$\begin{array}{r} 0,1 \text{ mol de NaOH} \quad \frac{\quad}{\quad} \quad 1000 \text{ mL} \\ \times \quad \frac{\quad}{\quad} \quad 40 \text{ mL} \\ \hline x = 4 \cdot 10^{-3} \text{ mol de NaOH} \end{array}$$

Já que a relação é de 1:2, temos 2.10⁻³ mol de H₂A, agora podemos calcular a concentração do diácido:

$$[\text{H}_2\text{A}] = \frac{n}{V} = \frac{2 \cdot 10^{-3} \text{ mol}}{20 \cdot 10^{-3} \text{ mL}} = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$$

Logo, a concentração do diácido é 0,1 mol.L⁻¹, item correto.

Letra B: Incorreta. A solução de permanganato é **instável** (validade 1 dia), ou seja, precisa ser padronizada diariamente, o que é uma grande desvantagem, além disso a sua cor é bastante intensa o que dispensa o uso de indicador.

Letra C: Incorreta. Pelo contrário, umas das desvantagens da titulometria de precipitação é a **baixa** disponibilidade de agentes precipitantes que podem ser utilizados na titulação.

Letra D: Incorreta. As características desejáveis para um padrão primário são: alta estabilidade, **elevada massa molar**; elevada solubilidade em água e reação rápida e estequiométrica com o soluto da solução.



Letra E: Incorreta. Esse é o **ponto final**, não o ponto de equivalência ou teórico. O ponto de equivalência é ao ponto da titulação em que é adicionada a quantidade de reagente padrão exatamente equivalente a quantidade de analito.

Resposta: letra A

18. (DIRPS UFU - Técnico (UFU) - 2021) A titulação é uma das técnicas mais utilizadas para a determinação da concentração de soluções e de quantidade de matéria em amostras químicas.

A descrição correta do tipo de titulação, utilizada no laboratório, está descrita como

a) titulação por precipitação: conhecida como acidimetria-alcalimetria, em que ocorre uma reação ácido-base que é perceptível pelo uso de indicador de pH.

b) titulação por complexação: formação de complexos solúveis em que o titulante mais utilizado é o EDTA, um tipo de sal dissódico do ácido etilenodiaminotetracético para determinar metais.

c) titulação por oxidação-redução: a reação entre o titulante e o titulado resulta na formação de um sólido conhecido como precipitado.

d) titulação ácido-base: as espécies envolvidas na titulação reagem por meio da transferência de elétrons, em que uma espécie irá oxidar e a outra, reduzir.

Comentários:

Letra A: Incorreta. A titulação conhecida como acidimetria-alcalimetria, em que ocorre uma reação ácido-base que é perceptível pelo uso de indicador de pH é chamada de **titulação ácido-base**

Letra B: Correta. Titulação de complexação é uma titulação que envolve reações de formação de complexos, e um dos titulantes mais utilizados é o EDTA.

Letra C: Incorreta. A **titulação por precipitação** é a titulação que envolve a reação entre o titulante e o titulado resulta na formação de um sólido conhecido como precipitado.

Letra D: Incorreta. A titulação que envolve espécies que reagem por meio da transferência de elétrons, em que uma espécie irá oxidar e a outra, reduzir é chamada de **titulação de oxirredução**.

Resposta: letra B

19. (DIRENS Aeronáutica - Engenharia Química (EAOEAR) - 2021) Os métodos titulométricos constituem um amplo e poderoso grupo de procedimentos quantitativos baseados na medida da quantidade de um reagente, de concentração conhecida, que é consumido pelo analito.

Utilizando-se da titulometria de neutralização, uma porção de 60,0mL de HNO₃ teve sua concentração determinada através da titulação com 32,0mL de solução de Ba(OH)₂ 0,025mol/L.

Informe se é verdadeiro (V) ou falso (F) o que se afirma a seguir.

() A concentração de HNO₃ na amostra analisada é 0,013 mol/L.



() Para padronização da titulante pode-se utilizar um padrão primário.

() O número de mols de Ba(OH)_2 necessários para titular 60mL de amostra corresponde à aproximadamente 8×10^{-4} .

() Um padrão primário deve possuir alta pureza, estabilidade e ser higroscópico.

A sequência correta é

a) (F); (F); (F); (V).

b) (F); (V); (V); (F).

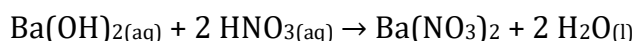
c) (V); (V); (F); (F).

d) (V); (F); (V); (V).

Comentários:

Item I: Falso.

Inicialmente, temos que determinar a reação química balanceada resultante da titulação entre o HNO_3 e o Ba(OH)_2 :



Observe que a estequiometria entre Ba(OH)_2 e HNO_3 é de 1:2, sabendo disso, vamos para os cálculos:

$$\begin{array}{r} 0,025 \text{ mol de Ba(OH)}_2 \quad \text{_____} \quad 1000 \text{ mL} \\ \times \quad \text{_____} \quad 32 \text{ mL} \\ \hline x = 8 \cdot 10^{-4} \text{ mol de Ba(OH)}_2 \end{array}$$

Já que a relação é de 1:2, temos $1,6 \cdot 10^{-3}$ mol de HNO_3 , agora podemos calcular a concentração do ácido nítrico:

$$[\text{HNO}_3] = \frac{n}{V} = \frac{1,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol}}{60 \cdot 10^{-3} \text{ mL}} = 0,027 \text{ mol.L}^{-1}$$

Logo, a concentração do ácido nítrico é $0,027 \text{ mol.L}^{-1}$.

Item II: Verdadeiro. Para padronizar uma solução titulante é utilizado um padrão primário.

Item III: Verdadeiro. Vimos no item A que o número de mols de Ba(OH)_2 necessários para titular 60mL de amostra é igual a $8 \cdot 10^{-4}$ mol.

Item IV: Falso. É correto afirmar que um padrão primário deve possuir alta pureza, estabilidade, porém não pode ser higroscópico, pois não permite que sua massa seja pesada com precisão.

Resposta: letra B



20. (Instituto AOCP - Perito Oficial Criminal (PC ES) - 2019) A respeito da titulação, técnica de análise clássica comumente utilizada em laboratórios de pesquisa, indústrias e análises forenses, assinale a alternativa correta.

- a) O método volumétrico de oxirredução (iodimetria) pode ser utilizado para quantificação de ácido ascórbico.
- b) O carbonato de sódio anidro é empregado para a padronização de solução de hidróxido de sódio.
- c) O ponto final da titulação corresponde ao momento em que a quantidade (em mol) de reagente-padrão adicionado é estequiometricamente equivalente à quantidade (em mol) de analito presente.
- d) Na titulação simultânea de íons cloreto e iodeto com solução de AgNO_3 ($K_{ps} \text{AgCl} = 1,8 \times 10^{-10}$; $K_{ps} \text{AgI} = 8,3 \times 10^{-17}$), o primeiro ponto de equivalência corresponde à precipitação dos íons Cl^- .
- e) As titulações envolvendo o quelante EDTA ocorrem na proporção 1:1 apenas com cátions de metais alcalinos.

Comentários:

Letra A: Correto. O iodo atua como agente oxidante, nesse caso a titulação é direta com o padrão de iodo.

Letra B: Incorreto. O carbonato de sódio tem caráter básico, então atua na padronização de ácidos e não de bases.

Letra C: Incorreto. O momento em que a quantidade (em mol) de reagente-padrão adicionado é estequiometricamente equivalente à quantidade (em mol) de analito presente é chamado de **ponto de equivalência**.

Letra D: Incorreto. Quanto menor o K_{ps} mais baixa é a solubilidade do sal, em questão. Como o K_{ps} do AgI é menor que do AgCl , ocorre primeiro a precipitação dos íons Cl^- em solução, ou seja, não tem a ver com o ponto de equivalência.

Letra E: Incorreto. Ocorre tanto para os metais alcalinos como os alcalinos terrosos.

Resposta: letra A

21. (Instituto AOCP - Perito Criminal (ITEP RN) - 2018) Sobre titulometria, preencha as lacunas e assinale a alternativa correta.

A Titulometria é a análise _____ que se realiza para determinar a _____ de uma solução. Mais conhecida como titulação, esta análise permite dosar uma _____ e determinar a sua quantidade por intermédio de outra _____ de concentração conhecida. A titulação é, em geral, realizada em laboratório e pode ser feita de muitas maneiras, mas a mais conhecida é a titulação _____, que é empregada em análises industriais por exemplo.



- a) quantitativa / dissolução / solução / solução / ácido-base
- b) qualitativa / concentração / solução / solução / ácido-base
- c) quantitativa / dissolução / solução / solução / ácido-ácido
- d) quantitativa / concentração / solução / solução / ácido-base
- e) qualitativa / concentração / solução / diluição / ácido-base

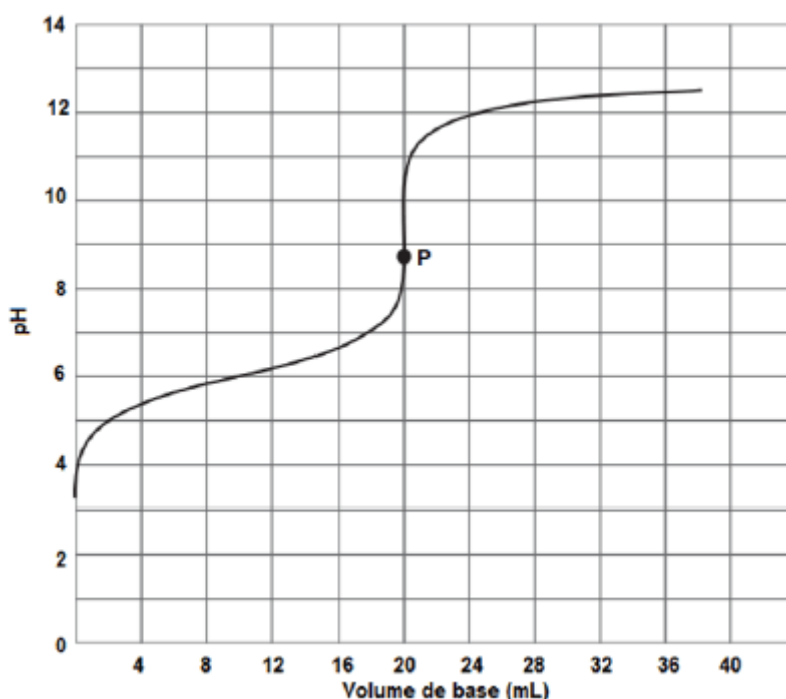
Comentários:

A titulometria é uma **análise quantitativa** que se realiza para determinar a **concentração** de uma solução. Mais conhecida como titulação, esta análise permite dosar uma **solução** e determinar a sua quantidade por intermédio de outra **solução** de concentração conhecida. A titulação é, em geral, realizada em laboratório e pode ser feita de muitas maneiras, mas a mais conhecida é a titulação **ácido-base**, que é empregada em análises industriais por exemplo.

Resposta: letra D

22. (Instituto AOCP - Perito (ITEP RN) - 2018) Considere as informações a seguir para responder à questão.

A titulação é uma técnica de determinação da concentração de um soluto e é empregada com frequência em laboratórios forenses. Na seguinte figura, é apresentada uma curva de titulação e o ponto P indica o ponto de equivalência ou de inflexão da curva de titulação que se dá com a adição de 20 mL de uma solução básica.



Vários indicadores podem ser úteis para indicar o ponto de viragem durante a titulação. A tabela a seguir apresenta alguns indicadores e sua faixa de transição:

Indicador	Faixa de transição de pH
Vermelho de cresol	0,2 - 1,8
Púrpura de cresol	1,2 - 2,8
Púrpura de bromocresol	5,2 - 6,8
Fenolftaleína	8,0 - 9,6
Tropaeolina O	11,1 - 12,7

Harris, D. C. Análise química quantitativa, LTC, 5ª edição, 2001. (Adaptado)

Dentre os indicadores apresentados, o indicador apropriado para esse tipo de titulação é o/a

- a) vermelho de cresol.
- b) púrpura de cresol.
- c) púrpura de bromocresol.
- d) fenolftaleína.
- e) tropaeolina O.

Comentários:

Observando a curva de titulação, temos que o ponto de inflexão, ponto de equivalência é próximo de pH 9, ou seja, a faixa de transição do indicador deve estar nessa situação nessa faixa. Portanto, o único indicador possível de ser utilizado é a fenolftaleína que tem faixa de transição de pH 8-9,6.

Resposta: letra D

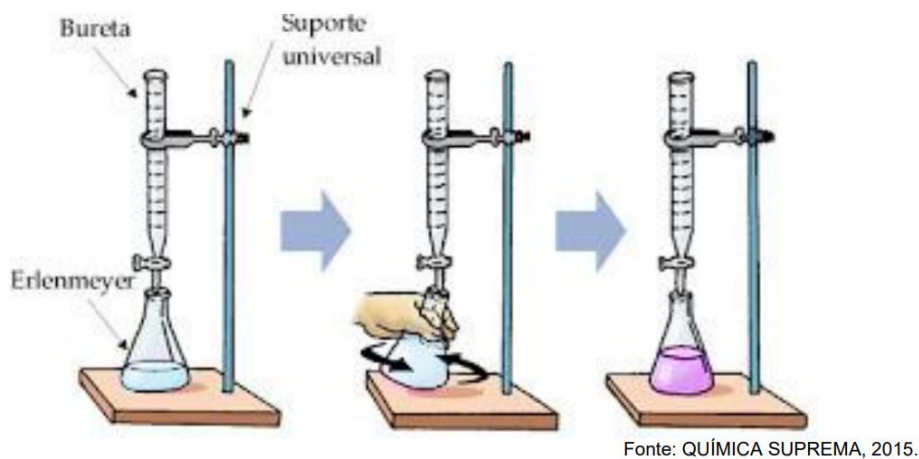


23. UEM - Químico - UEM - 2013) São vidrarias ou utensílios indicados para a realização de um procedimento de titulação simples:

- a) Suporte universal e garras, bureta e balão volumétrico.
- b) Suporte universal e garras, proveta e béquer.
- c) Suporte universal e garras, bureta e erlenmeyer.
- d) Bico de Bunsen, bureta e erlenmeyer.
- e) Suporte universal e garras, pipeta e erlenmeyer.

Comentários:

Um sistema de titulação é geralmente constituído de suporte universal e garras, bureta e erlenmeyer, conforme ilustrado na figura abaixo:



Resposta: letra C

24. (UFSC - Químico - CIDASC - 2011) A vidraria de uso volumétrico não deve ficar de molho em soluções de limpeza alcalina porque:

- a) O vidro é lentamente atacado pela base.
- b) O vidro é lentamente atacado por álcool.
- c) O vidro é violentamente atacado por álcool.
- d) Soluções alcalinas são difíceis de serem preparadas.
- e) Soluções alcalinas são muito caras.

Comentários:



O ácido fluorídrico e o **hidróxido (OH^-)**, quando presentes em alta concentração, atacam o vidro. Por isso, para essas substâncias deve se optar por vidrarias de plástico, fabricadas com polímeros de elevada resistência química como o polipropileno (PP). Portanto, a letra A é a alternativa correta.

Resposta: letra A



LISTA DE QUESTÕES - MULTIBANCAS

Introdução e classificação das titulações

1. CEBRASPE - Tec (FUB)/FUB/2023) Em uma inspeção de segurança realizada em um laboratório químico de pesquisa, foram observadas as condições descritas a seguir.

I Com relação à estrutura física, o laboratório tem piso de cimento, duas bancadas de alvenaria e duas saídas devidamente identificadas, onde estão fixados extintores de água pressurizada (água-gás). Há chuveiros lava-olhos e de emergência localizados próximos a umas das saídas, a cerca de 2 m das áreas de risco de exposição a produtos perigosos. Segundo o responsável pelo local, os chuveiros são acionados e higienizados mensalmente. Existe, também, uma capela de exaustão, ao lado da qual se encontra um cilindro pressurizado de nitrogênio, fixado à parede por correntes de aço.

II Dentro do laboratório há um armário de madeira, fixo, fechado e com prateleiras, contendo, entre outros, os reagentes acetona, ácido nítrico concentrado, ácido sulfúrico concentrado, permanganato de potássio e cloreto de ferro (III) hexa-hidratado.

III Durante a inspeção, um técnico do laboratório realizava, sobre uma das bancadas, uma titulação para dosar a concentração de ferro total em uma solução estabilizada com ácido nítrico a 2%, empregando solução padronizada de permanganato de potássio a 0,1 mol/L como titulante. Ele usava jaleco, óculos de segurança com vedação lateral e luvas tipo PVC.

Com base nas citadas condições em que se encontrava o laboratório nessa situação hipotética, julgue o item que se segue, acerca das boas práticas de segurança e técnicas de laboratório.

Para padronizar a solução titulante citada em III, é adequado o uso do dicromato de potássio como padrão primário.

2. (CEBRASPE (CESPE) - Cad (CBM TO)/CBM TO/2023) Em uma titulação ácido-base, o analito é uma solução de uma base, e o titulante, a solução de um ácido, ou vice-versa. Nesse contexto, o indicador, que é um corante solúvel em água, ajuda a detectar

- a) o ponto estequiométrico.
- b) o ponto de eletronegatividade e o raio atômico.
- c) a razão não molar das moléculas polares estacionárias.
- d) o momento dipolar e apolar do ponto de fusão.

3. (CEV URCA - Vest (URCA)/URCA/2023) Das vidrarias citadas abaixo, quais devem ser usadas em um processo de titulação ácido-base?

- a) Proveta e pipetas graduadas



- b) Pipeta volumétrica e balão de fundo chato
- c) Balão de fundo redondo e provetas
- d) Erlenmeyer e bureta
- e) Funil de separação e dessecador

4. (FUNDATEC - PEBTT - IFC – 2023) Em relação à análise química volumétrica, assinale a alternativa INCORRETA:

- a) Uma solução padrão refere-se a um reagente de concentração conhecida que é usado para se fazer uma análise volumétrica.
- b) Em uma titulação ácido base, o ponto de equivalência é aquele em que o número de mols de íons OH^- é igual ao número de mols de íons H^+ .
- c) A mudança de cor de um indicador em uma titulação ácido-base ocorre em um valor específico de pH.
- d) O ponto final de uma titulação é um ponto na titulação quando ocorre uma alteração física associada à condição de equivalência química.
- e) A retrotitulação é um processo no qual o excesso de uma solução-padrão usado para consumir o analito é determinado por uma segunda solução-padrão.

5. FUNDATEC - Tec (IFC)/IFC - 2023) Material usado para medidas precisas de líquidos e em análises volumétricas. É também aparelho de medida de volume com precisão. A graduação é, em geral, até décimos de mililitros. É provido de torneira que permite interromper o escoamento exatamente no instante desejado, sendo por isso especialmente indicado para uso nas titulações. Aqui também o tempo de escoamento é um fator de importância básica. Qual dos materiais a seguir apresenta as características listadas?

- a) Proveta.
- b) Pisseta.
- c) Bureta.
- d) Pipeta volumétrica.
- e) Pipeta graduada.

6. (FURB - Aux (SAMAE JS)/SAMAE JS/Laboratório/2023) Analise as seguintes afirmações sobre a correção das soluções tituladas:

- I.A correção das soluções tituladas não é um procedimento comumente realizado em laboratório.
- II.A correção das soluções tituladas é um processo que avalia a precisão de soluções padronizadas.
- III.A correção das soluções tituladas está relacionada à medida de pH de uma solução.
- IV.A correção das soluções tituladas não tem qualquer relação com soluções padronizadas.



É correto o que se afirma em:

- a) I e III, apenas.
- b) I, III e IV, apenas.
- c) I, II, III e IV.
- d) II e IV, apenas.
- e) II, apenas.

7. (Instituto ACCESS - Tec (UFFS)/UFFS - 2023) A titulometria é a análise quantitativa que se realiza para determinar a concentração de uma solução, permitindo dosá-la e determinar a sua quantidade por intermédio de outra solução de concentração conhecida, sendo que a solução-padrão é a que se conhece a concentração e a solução-problema é aquela cujo valor estamos procurando. Nesse contexto, assinale a afirmativa incorreta.

- a) Os equipamentos obrigatórios em uma titulação são bureta, erlenmeyer e suporte universal.
- b) As soluções envolvidas são uma básica, uma ácida e um indicador ácido-base.
- c) A alcalimetria é a determinação da concentração de uma base.
- d) O papel tornassol vermelho é um indicador que em contato com ácido se torna rosa e com base se torna azul.
- e) O indicador ácido-base fenolftaleína faz com que a solução que em meio ácido se torne vermelha e em meio básico se torne amarela.

8. (Instituto AOCP - Tec (IF MA)/IF MA/2023) Relacione as colunas e assinale a alternativa com a sequência correta.

Método

1. Método argentimétrico de Fajans.
2. Gravimetria por precipitação.
3. Titulação por complexação.
4. Titulação com permanganato de potássio (Permanganometria).

Aplicação

- () Determinação do índice de dureza em água potável.
- () Determinação do teor de íons cloreto em água.
- () Determinação de peróxido de hidrogênio em água oxigenada.
- () Determinação de íons cálcio em água salina, precipitando-o como oxalato de cálcio e pesando-o na forma de óxido de cálcio.

A ordem é, respectivamente,



- a) 1 – 3 – 2 – 4.
- b) 4 – 3 – 1 – 2.
- c) 1 – 2 – 4 – 3.
- d) 3 – 2 – 1 – 4.
- e) 3 – 1 – 4 – 2.

9. (Instituto AOCP - Tec (IF MA)/IF MA/2023) Dentre as substâncias listadas a seguir, assinale aquela que NÃO é considerada um reagente padrão primário.

- a) Ácido oxálico.
- b) Carbonato de sódio.
- c) Hidrogenoftalato de potássio.
- d) Hidróxido de sódio.
- e) Carbonato de cálcio.

10. (Instituto AOCP - Tec (IF MA)/IF MA/Laboratório/2023) No âmbito do estudo da hidrosfera, se faz necessária a avaliação dos parâmetros físicos, químicos e biológicos da água, no que diz respeito ao índice de qualidade das águas. Nesse sentido, o técnico do laboratório de análises físico-químicas de águas necessitou determinar a alcalinidade total de uma amostra de água por uma das técnicas volumétricas clássica. Diante do exposto, assinale a alternativa que corresponde à modalidade volumétrica utilizada nessa determinação.

- a) Volumetria de oxirredução.
- b) Volumetria de precipitação.
- c) Volumetria ácido-base com o titulante HCl.
- d) Volumetria ácido-base com o titulante NaOH.
- e) Volumetria de complexação.

11. (Instituto Consulplan - Ana (FEPAM RS)/FEPAM RS - Químico - 2023) A titulometria inclui um grupo de métodos analíticos baseados na determinação da quantidade de um reagente de concentração conhecida que é requerida para reagir, completamente, com o analito que se deseja determinar. A respeito de alguns termos utilizados em titulometria, analise as afirmativas a seguir.

I. Em uma padronização, a concentração de uma solução é determinada pela sua titulação contra uma quantidade cuidadosamente medida de um padrão primário.

II. O ponto de equivalência é um ponto na titulação, quando ocorre uma alteração física associada à condição de equivalência química.



III. O padrão primário é um composto ultrapuro que serve como material de referência para os métodos titulométricos de análise. Ele deve apresentar ausência de água de hidratação e massa molar razoavelmente grande.

IV. A precisão indica a proximidade da medida do valor verdadeiro, ou aceito, sendo expressa pelo erro absoluto ou erro relativo.

Está correto o que se afirma apenas em

- a) I e IV.
- b) I e III.
- c) II e IV.
- d) I, II e III.
- e) II, III e IV.

12. (VUNESP - Prof (SEDUC SP)/SEDUC SP/2023) Alisantes para cabelo utilizam a soda cáustica (NaOH) como princípio ativo. Para cessar a ação dessa substância no cabelo, é necessário utilizar um xampu neutralizante que contém, em sua formulação, ácido láctico e fenolftaleína. A fenolftaleína é um indicador que apresenta faixa de viragem entre os valores de pH 8,2 e 10,0. Sabendo que em meio alcalino a fenolftaleína muda de incolor para róseo, a adição desse indicador no xampu tem a função de:

- a) deixar o xampu rosado para diferenciá-lo do alisante, evitando confusão do consumidor no momento da lavagem do cabelo.
- b) indicar que a neutralização do alisante finalizou quando a espuma ficar rosada durante a lavagem do cabelo.
- c) indicar a necessidade de mais xampu quando a espuma estiver rosada durante a lavagem do cabelo.
- d) indicar a neutralização do alisante que ocorre quando a coloração do xampu muda de incolor para rosada durante a lavagem do cabelo.
- e) garantir que o pH do xampu neutralizante esteja ácido, já que nesse pH o indicador é róseo.

13. (VUNESP - Téc Lab (UFABC) - UFABC – 2023) Nos procedimentos de titulação, para garantir a qualidade da análise química, a bureta é submetida a um procedimento denominado ambientação, que tem como objetivo a completa descontaminação dessa vidraria. A ambientação da bureta é feita com

- a) água bidestilada.
- b) água deionizada.
- c) solução titulante.
- d) solução de ácido clorídrico diluído.
- e) mistura de acetona e etanol.



14. (IADES - Per Cri (SPTC GO)/SPTC GO/2023) Considere hipoteticamente que um lote de cerveja foi apreendido e levado para análise. Nele foram identificados teor de álcool diferente do declarado em rótulo e presença de álcoois de cadeias longas. Com relação às técnicas analíticas realizadas, para a determinação de

- a) teor de álcool, a titulação é a técnica mais empregada.
- b) cetonas de cadeia longa, são realizados ensaios de condutimetria.
- c) álcoois de cadeia longa, são efetuados ensaios cromatográficos.
- d) teor alcoólico, recomenda-se a remoção de ácidos orgânicos e aldeídos da amostra analisada.
- e) álcoois de cadeias longas, realiza-se a decantação como pré-tratamento da amostra.

15. (SELECON - Técnico Laboratório (EMGEPRON) - 2021) A padronização das diversas técnicas de análises utilizadas em laboratórios de química e farmácia define, dentre outros aspectos, o correto uso de equipamentos e vidrarias. A utilização de bureta de vidro para a determinação da concentração em valores específicos de uma substância desconhecida recebe o nome de:

- a) destilação
- b) maceração
- c) percolação
- d) titulação

16. (COMPEC - Técnico Laboratório (UFAM) - 2021) Qual das afirmações a seguir NÃO descreve adequadamente uma etapa do processo de titulação?

- a) Antes que o ponto de equivalência seja alcançado, o volume de um reagente adicionado ao analito não torna a reação completa (quando há excesso de analito).
- b) No ponto de equivalência, o reagente adicionado é a quantidade que é quimicamente equivalente à quantidade de substância a ser determinada (analito).
- c) Após o ponto de equivalência, a quantidade de reagente adicionado é superior à quantidade de substância a ser determinada.
- d) Após o ponto de equivalência, a quantidade de reagente adicionado não pode ser maior do que a quantidade de substância que está sendo determinada.
- e) No início de uma titulação, o número de mols do reagente adicionado é sempre menor que a do analito presente (quando há excesso de analito).

17. (FAPEC - Perito Oficial Forense (PC MS) - 2021) Os métodos titulométricos incluem um amplo e poderoso grupo de procedimentos quantitativos, baseados na medida da quantidade de um reagente de concentração conhecida que é consumida pelo analito. A titulometria volumétrica envolve a medida de



volume de uma solução de concentração conhecida necessária para reagir essencial e completamente com o analito.

(Fonte: SKOOG, Douglas A. et al. Fundamentos de Química Analítica. Tradução da 8. ed norte-americana.

São Paulo: Pioneira Thomson Learning, 2006.

Sobre a técnica analítica citada, assinale a alternativa correta.

- a) Um laboratório de perícia criminal analisou a água de um rio que fora contaminado com o efluente de um diácido de uma determinada empresa, verificando que uma alíquota de 20,0 mL foi neutralizada com 40,0 mL de solução de hidróxido de sódio $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. Nessa situação, a concentração em quantidade de matéria do diácido no rio era de $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.
- b) Soluções de permanganato podem ser utilizadas como titulante em volumetria redox. Elas são estáveis indefinidamente e apresentam baixo custo. No entanto, sua cor não é suficientemente intensa para servir como indicador nas titulações.
- c) Uma das vantagens da titulometria de precipitação é a grande disponibilidade de agentes precipitantes que podem ser utilizados na titulação.
- d) Alguns requisitos são importantes para um padrão primário, tais como: alta pureza, estabilidade à atmosfera, solubilidade no meio reacional e massa molar pequena.
- e) O ponto de equivalência ou teórico é um ponto na titulação quando ocorre uma alteração física associada à condição de equivalência química.

18. (DIRPS UFU - Técnico (UFU) - 2021) A titulação é uma das técnicas mais utilizadas para a determinação da concentração de soluções e de quantidade de matéria em amostras químicas.

A descrição correta do tipo de titulação, utilizada no laboratório, está descrita como

- a) titulação por precipitação: conhecida como acidimetria-alcalimetria, em que ocorre uma reação ácido-base que é perceptível pelo uso de indicador de pH.
- b) titulação por complexação: formação de complexos solúveis em que o titulante mais utilizado é o EDTA, um tipo de sal dissódico do ácido etilenodiaminotetracético para determinar metais.
- c) titulação por oxidação-redução: a reação entre o titulante e o titulado resulta na formação de um sólido conhecido como precipitado.
- d) titulação ácido-base: as espécies envolvidas na titulação reagem por meio da transferência de elétrons, em que uma espécie irá oxidar e a outra, reduzir.

19. (DIRENS Aeronáutica - Engenharia Química (EAOEAR) - 2021) Os métodos titulométricos constituem um amplo e poderoso grupo de procedimentos quantitativos baseados na medida da quantidade de um reagente, de concentração conhecida, que é consumido pelo analito.

Utilizando-se da titulometria de neutralização, uma porção de 60,0mL de HNO_3 teve sua concentração determinada através da titulação com 32,0mL de solução de Ba(OH)_2 $0,025 \text{ mol/L}$.



Informe se é verdadeiro (V) ou falso (F) o que se afirma a seguir.

- () A concentração de HNO_3 na amostra analisada é $0,013 \text{ mol/L}$.
- () Para padronização da titulante pode-se utilizar um padrão primário.
- () O número de mols de Ba(OH)_2 necessários para titular 60mL de amostra corresponde à aproximadamente 8×10^{-4} .
- () Um padrão primário deve possuir alta pureza, estabilidade e ser higroscópico.

A sequência correta é

- a) (F); (F); (F); (V).
- b) (F); (V); (V); (F).
- c) (V); (V); (F); (F).
- d) (V); (F); (V); (V).

20. (Instituto AOCP - Perito Oficial Criminal (PC ES) - 2019) A respeito da titulação, técnica de análise clássica comumente utilizada em laboratórios de pesquisa, indústrias e análises forenses, assinale a alternativa correta.

- a) O método volumétrico de oxirredução (iodimetria) pode ser utilizado para quantificação de ácido ascórbico.
- b) O carbonato de sódio anidro é empregado para a padronização de solução de hidróxido de sódio.
- c) O ponto final da titulação corresponde ao momento em que a quantidade (em mol) de reagente-padrão adicionado é estequiometricamente equivalente à quantidade (em mol) de analito presente.
- d) Na titulação simultânea de íons cloreto e iodeto com solução de AgNO_3 ($K_{ps} \text{ AgCl} = 1,8 \times 10^{-10}$; $K_{ps} \text{ AgI} = 8,3 \times 10^{-17}$), o primeiro ponto de equivalência corresponde à precipitação dos íons Cl^- .
- e) As titulações envolvendo o quelante EDTA ocorrem na proporção 1:1 apenas com cátions de metais alcalinos.

21. (Instituto AOCP - Perito Criminal (ITEP RN) - 2018) Sobre titulometria, preencha as lacunas e assinale a alternativa correta.

A Titulometria é a análise _____ que se realiza para determinar a _____ de uma solução. Mais conhecida como titulação, esta análise permite dosar uma _____ e determinar a sua quantidade por intermédio de outra _____ de concentração conhecida. A titulação é, em geral, realizada em laboratório e pode ser feita de muitas maneiras, mas a mais conhecida é a titulação _____, que é empregada em análises industriais por exemplo.

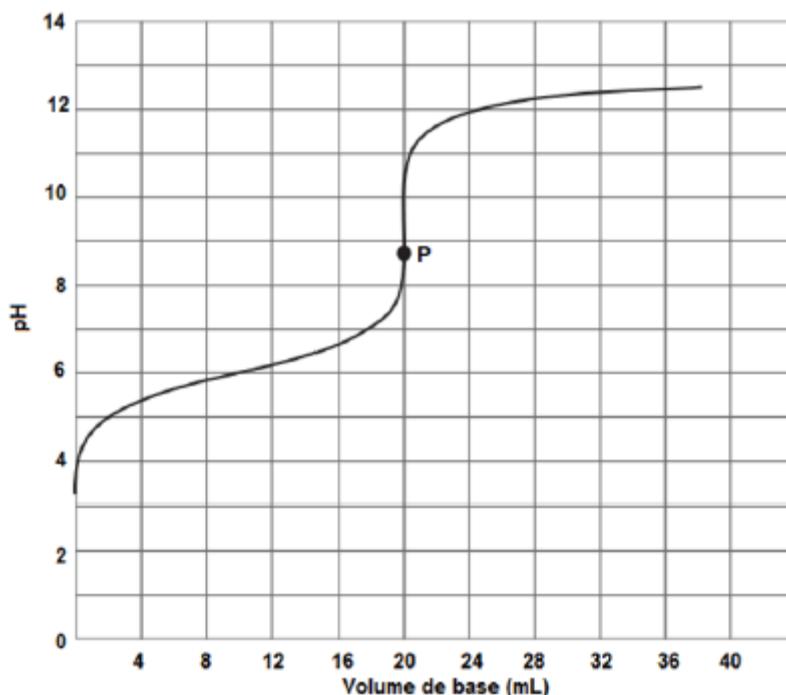
- a) quantitativa / dissolução / solução / solução / ácido-base



- b) qualitativa / concentração / solução / solução / ácido-base
- c) quantitativa / dissolução / solução / solução / ácido-ácido
- d) quantitativa / concentração / solução / solução / ácido-base
- e) qualitativa / concentração / solução / diluição / ácido-base

22. (Instituto AOCP - Perito (ITEP RN) - 2018) Considere as informações a seguir para responder à questão.

A titulação é uma técnica de determinação da concentração de um soluto e é empregada com frequência em laboratórios forenses. Na seguinte figura, é apresentada uma curva de titulação e o ponto P indica o ponto de equivalência ou de inflexão da curva de titulação que se dá com a adição de 20 mL de uma solução básica.



Vários indicadores podem ser úteis para indicar o ponto de viragem durante a titulação. A tabela a seguir apresenta alguns indicadores e sua faixa de transição:

Indicador	Faixa de transição de pH
Vermelho de cresol	0,2 – 1,8



Púrpura de cresol	1,2 – 2,8
Púrpura de bromocresol	5,2 – 6,8
Fenolftaleína	8,0 – 9,6
Tropaeolina O	11,1 – 12,7

Harris, D. C. Análise química quantitativa, LTC, 5ª edição, 2001. (Adaptado)

Dentre os indicadores apresentados, o indicador apropriado para esse tipo de titulação é o/a

- a) vermelho de cresol.
- b) púrpura de cresol.
- c) púrpura de bromocresol.
- d) fenolftaleína.
- e) tropaeolina O.

23. UEM - Químico - UEM - 2013) São vidrarias ou utensílios indicados para a realização de um procedimento de titulação simples:

- a) Suporte universal e garras, bureta e balão volumétrico.
- b) Suporte universal e garras, proveta e béquer.
- c) Suporte universal e garras, bureta e erlenmeyer.
- d) Bico de Bunsen, bureta e erlenmeyer.
- e) Suporte universal e garras, pipeta e erlenmeyer.

24. (UFSC - Químico - CIDASC - 2011) A vidraria de uso volumétrico não deve ficar de molho em soluções de limpeza alcalina porque:

- a) O vidro é lentamente atacado pela base.
- b) O vidro é lentamente atacado por álcool.



- c) O vidro é violentamente atacado por álcool.
- d) Soluções alcalinas são difíceis de serem preparadas.
- e) Soluções alcalinas são muito caras.



GABARITO

GABARITO



1	E	16	D
2	A	17	A
3	D	18	B
4	E	19	B
5	C	20	A
6	E	21	D
7	E	22	D
8	E	23	C
9	D	24	A
10	C		
11	B		
12	D		
13	C		
14	C		
15	D		



TITULAÇÃO ÁCIDO-BASE (DE NEUTRALIZAÇÃO)

Titulação entre ácido e base fortes

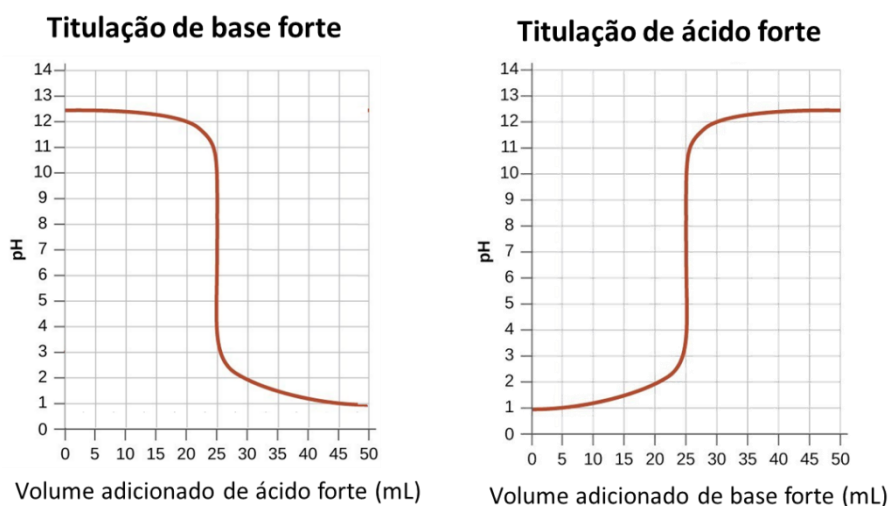
Utilizaremos nosso conhecimento adquirido, ao estudar equilíbrios químicos, para calcular as concentrações das espécies químicas em titulações ácido-base, também chamadas de titulações de neutralização. Qualquer dúvida, não deixe de revisar nossa aula sobre esse conteúdo.

De início, vamos nos familiarizar com algumas expressões, quando ler:

“Titulação de base forte”, entenda: a base forte é o titulado (está no erlenmeyer) e sua concentração é desconhecida; e o ácido é o titulante (está na bureta) e sua concentração é conhecida; e

“Titulação de ácido forte”, entenda: o ácido forte é o titulado (está no erlenmeyer) e sua concentração é desconhecida; e a base forte é o titulante (está na bureta) e sua concentração é conhecida.

Agora, preciso que você se familiarize com as **curvas de titulação** (gráfico que demonstra a variação do pH no decorrer da titulação) para essas duas possibilidades, envolvendo ácido e base fortes. Fique atento ao formato delas porque uma das espécies for fraca, o formato vai ser diferente. Observe os dois gráficos abaixo e acompanhe a discussão do parágrafo a seguir.



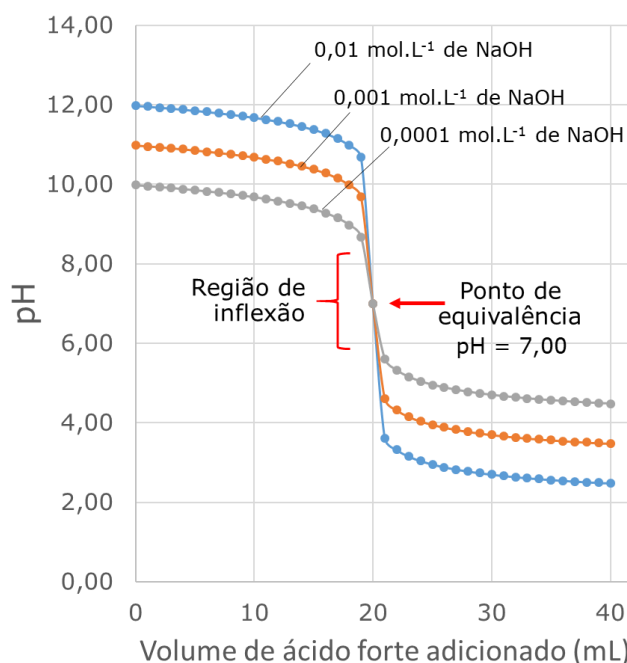
Curvas de titulação para titulações envolvendo ácido e base fortes

Para entendermos o gráfico da esquerda, suponhamos que fosse adicionado quantitativamente 20,0 mL de NaOH $0,01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ a um erlenmeyer (titulado). Em seguida, fosse realizada a titulação dessa base com HCl $0,01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (titulante), medindo o pH a cada 1,0 ml adicionado até a adição de 50,0 mL desse ácido forte. O gráfico obtido dessa titulação é a curva de titulação base forte-ácido forte. Note que acima de um volume de aproximadamente 20,0 mL, o pH reduz drasticamente, região chamada de **região de inflexão**. Por isso,



é tão importante a adição lenta e cuidadosa do titulante, pois desta forma evita-se erro na leitura do ponto final. O mesmo raciocínio pode ser usado para entendermos a curva de titulação à direita. Só que agora o ácido forte é o titulado e, por isso, o pH dentro do erlenmeyer começa ácido (baixo).

Outro aspecto a ser observado sobre o comportamento das curvas de titulação é que, **a medida em que a concentração do titulante e/ou do titulado diminuem, a região de inflexão diminui**, o que dificulta a visualização ou medição do ponto final. Perceba essa diminuição comparando as curvas azul, laranja e cinza associadas a titulantes e a titulados nas concentrações 0,01; 0,001; e 0,0001 mol·L⁻¹, respectivamente.



Curvas de titulação em um mesmo gráfico, com espécies ácidas e básicas em diferentes concentrações

Outra habilidade que você precisará no dia da prova é saber calcular o pH em qualquer momento da titulação. Em geral, por uma questão de tempo escasso de prova, é pedido o pH apenas de um dos pontos da titulação. No entanto, como não sabemos qual desses pontos podem ser cobrados, vamos, então, aprender a calcular o pH em diferentes pontos. Para tanto, vamos considerar o mesmo exemplo anterior: **20,0 mL de NaOH 0,01 mol·L⁻¹ (titulado) sendo titulado com HCl 0,01 mol·L⁻¹ (titulante).**

1) pH inicial: de início, só há NaOH no erlenmeyer, por isso o pH é alto. Como a base é forte, todo OH⁻ estará todo na forma dissociada e podemos encontrar o pH diretamente como segue:

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH}$$

$$\text{pH} = 14 + \log[\text{OH}^-]$$

$$\text{pH} = 14 + \log(0,01)$$

$$\text{pH} = 11,98$$



2) pH antes do ponto de equivalência: após a adição de algum volume de HCl, a quantidade de OH⁻ é diminuída e o pH diminui ligeiramente. Vale lembrar que a reação é completa entre ácido e base fortes. Ao adicionarmos 5,0 ml de HCl, podemos calcular o pH como demonstrado abaixo.

Número de mols de HCl adicionado:

$$n_{\text{HCl}} = C \cdot V \rightarrow n = 0,01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ L} \rightarrow n = 0,05 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

DICA: mantenha o 10⁻³ que transforma mL em L, pois mais adiante esse termo será simplificado, facilitando os cálculos

Número de mols de NaOH que sobrou (n_{NaOH}): total (n_{total}) menos o que reagiu (n_{reagiu})

Lembre-se que o volume de NaOH é 20,0 mL e que nessa reação 1 mol de HCl consome 1 mol de NaOH

$$n_{\text{NaOH}} = n_{\text{total}} - n_{\text{reagiu}}$$

$$n_{\text{NaOH}} = 0,01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 20,0 \cdot 10^{-3} \text{ L} - 0,05 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$n_{\text{NaOH}} = 0,20 \cdot 10^{-3} \text{ mol} - 0,05 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$n_{\text{NaOH}} = 0,15 \cdot 10^{-3} \text{ mol de NaOH}$$

Concentração de OH⁻: número de mols dividido pelo volume final [20mL(inicial) + 5mL(gotejado)]

$$[\text{OH}^-] = \frac{0,15 \cdot 10^{-3} \text{ mol}}{25 \cdot 10^{-3} \text{ L}} = 0,006 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Por fim,

$$\text{pH} = 14 + \log[\text{OH}^-] \rightarrow \text{pH} = 14 + \log(0,06) = 11,77$$

3) Ponto de equivalência (esse é o ponto da titulação mais cobrado em concursos públicos). Nesta reação, a base é toda consumida pelos 20,0 mL de ácido adicionados no ponto de equivalência e o pH é o próprio pH da água pura, 7,00 (**Cuidado! Isso só é verdade para titulação com ácido e base fortes. Se um deles for fraco pH ≠ 7,00**). Para justificar esse pH, basta lembrar que toda concentração [H⁺] é oriunda tão somente do equilíbrio de autoionização da água (K_w) como segue.

$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}$$

$$x \cdot x = 10^{-14}$$

$$x = 10^{-7} = [\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$$

Portanto, pH = 7,00



4) pH após o ponto de equivalência: cada mililitro de HCl adicionado após o ponto de equivalência, ou seja, acima de 20,0 mL, estará em excesso. Por exemplo, em 25,0 mL, 5,0 mL estará em excesso. Portanto, para encontrar o pH, basta encontrar o número de H⁺ em excesso por meio da fórmula $n = CV$ e, em seguida, aplicar esse resultado na fórmula $[H^+] = n/V$, em que V é o volume final (volume do titulante + volume do titulado). Por fim, calcula-se o pH.

Podemos adotar a mesma sequência de raciocínio acima para uma titulação de ácido e base fortes, em que o titulante seja a base. A diferença é que o gráfico iniciará com pH baixo e terminará com pH alto.

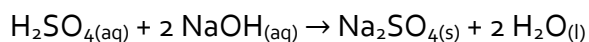


(NUCEPE - Perito Criminal - Química - PC-PI - 2018) O rótulo de um frasco encontrado em um armário velho de um laboratório indicava apenas que se tratava de uma solução de ácido sulfúrico, sem indicação da concentração. A fim de determinar a concentração desconhecida, uma amostra de 5,0 mL desta solução foi diluída a 100 mL e, em seguida, titulada com solução de hidróxido de sódio, a 0,20 mol/L. Sabendo que foram consumidos 50 mL de solução alcalina até o ponto de equivalência, indique a alternativa que apresenta a concentração da solução de ácido sulfúrico presente no referido frasco.

- a) 0,05 mol/L
- b) 0,10 mol/L
- c) 0,15 mol/L
- d) 1,00 mol/L
- e) 2,00 mol/L

Comentários:

Inicialmente, temos que determinar a reação química balanceada resultante da titulação entre o H₂SO₄ e o NaOH:



Observe que a estequiometria entre H₂SO₄ e NaOH é de 1:2, sabendo disso, vamos para os cálculos:

$$\begin{aligned} 0,2 \text{ mol de NaOH} & \quad \text{_____} \quad 1000 \text{ mL} \\ & \times \text{_____} \quad 50 \text{ mL} \\ & x = 0,01 \text{ mol de NaOH} \end{aligned}$$

Já que a relação é de 1:2, temos 0,005 mol de H₂SO₄ em 100 mL. Isto é, 0,05 mol/L. Sabendo que:

$$V_1 = 5,0 \text{ mL}$$

$$V_2 = 100 \text{ mL}$$

$$C_2 = 0,05 \text{ mol/L}$$

Podemos descobrir o C₁ pela equação da diluição:



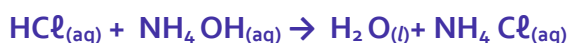
$$C_1 \cdot V_1 = C_2 \cdot V_2$$

$$C_1 = \frac{0,05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,1 \text{ L}}{0,005 \text{ L}} = 1,00 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Resposta: letra D

(CESGRANRIO - Téc. Químico - PETROBRAS) Utilizando os princípios da volumetria de neutralização em meio aquoso, adicionou-se lentamente, a partir de uma bureta, solução padrão de ácido clorídrico 0,10 mol/L em um frasco Erlenmeyer, contendo 25,00 mL de solução de hidróxido de amônio.

Metilorange foi usado como indicador do ponto final da titulação, e o volume estequiométrico da titulação foi 40 mL da solução de HCl.



A concentração da solução de hidróxido de amônio, em mol/L, é igual a

- A) 0,12
- B) 0,14
- C) 0,16
- D) 0,18
- E) 0,20

Comentários

As questões envolvendo ácidos e base fortes são relativamente simples. Nesse caso, a estequiometria entre eles é de 1:1, portanto podemos dizer:

$$n_{\text{HCl}} = n_{\text{NH}_4\text{OH}}$$

$$C_1 \cdot V_1 = C_2 \cdot V_2$$

$$40,0 \text{ mL} \cdot 0,10 \text{ mol/L} = C_2 \cdot 25,0 \text{ mL}$$

$$C_2 = 0,16 \text{ mol/L}$$

Obs: não foi necessário transformar mL em litros porque a unidade mL, de um lado da igualdade, anula do outro lado.

Resposta: letra C

Titulação ácido-base com apenas um deles fraco

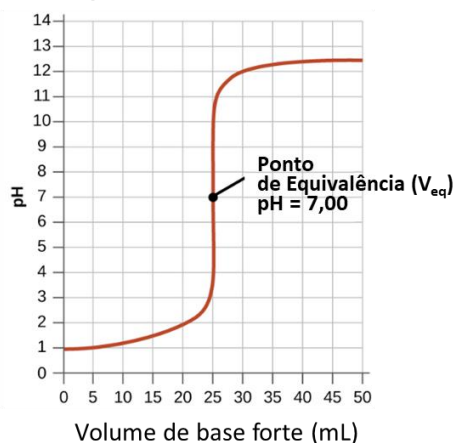
Está no título, mas nunca é demais reforçar: a titulação ácido-base só é possível se pelo menos uma das espécies envolvidas for forte. *Por que não é possível titular ácido fraco com base fraca e vice-versa?*

Porque vamos ver mais adiante que, quanto mais fraco for o ácido ou a base, menor será a região de inflexão, que é a região que permite a detecção do ponto de viragem ou ponto final. Se reagirmos um ácido fraco com uma base fraca, o ponto de viragem desaparece e inviabiliza a detecção do ponto final.

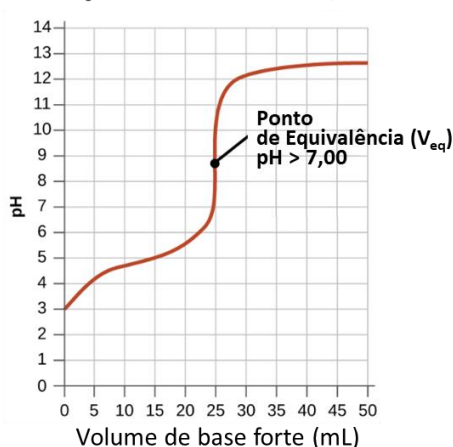


Lembra que eu pedi sua atenção para o formato da curva de titulação? Pois é, vamos agora entender as principais diferenças entre as curvas de titulação com ácido e base fortes e quando uma dessas espécies fracas, por meio dos três gráficos abaixo. Para facilitar a comparação, mantive, à esquerda, a titulação entre ácido e base fortes. Note que o ponto de equivalência é (i) 7,00 no da esquerda (ácido e base fortes); (ii) $\text{pH} > 7,00$ na titulação de ácido fraco, gráfico do meio; e (iii) $\text{pH} < 7,00$ na titulação de base fraca, gráfico da direita. Além disso, perceba que, nas curvas com ácido ou base fracos, existe uma “barriguinha” (“voltinha”) diferente que você também precisa lembrar.

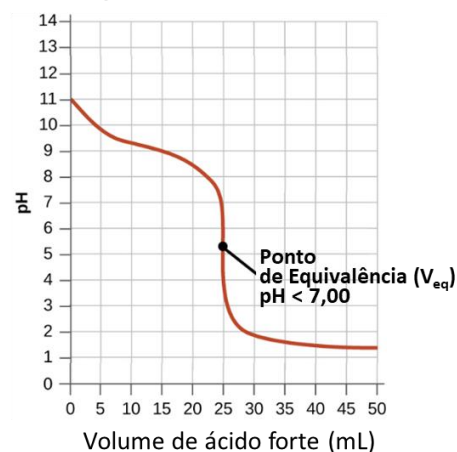
Titulação de ácido forte 0,1 M



Titulação de ácido fraco 0,1 M



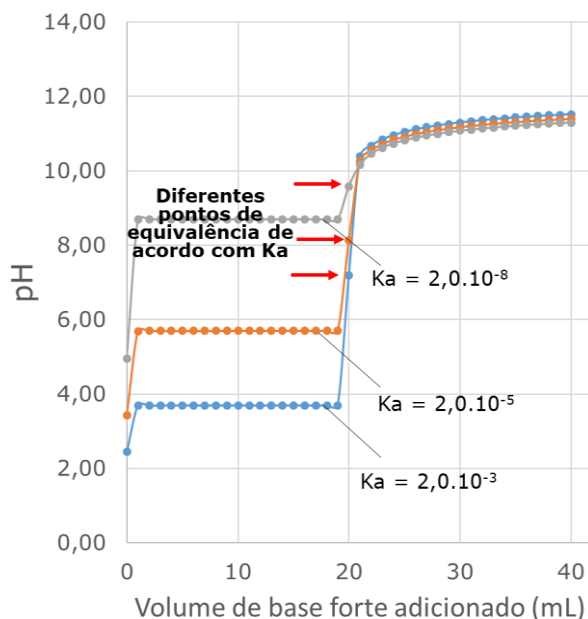
Titulação de base fraca 0,1 M



Suponhamos que fosse adicionado quantitativamente a um erlenmeyer 20,0 mL de um ácido fraco HA (representação genérica de um ácido fraco) $0,01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ cujo $K_a = 2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Em seguida, fosse realizada a titulação desse ácido com $\text{NaOH } 0,01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (titulante), medindo o pH a cada 1,0 mL adicionado até a adição de 50,0 mL dessa base. O gráfico obtido dessa titulação é a curva do meio acima. Note que, diferentemente do primeiro caso (ácido e base fortes), à esquerda, a partir da primeira adição (1,0 mL) de base forte, o pH sobe consideravelmente para um valor próximo a 5,0. Além disso, acima de um volume de aproximadamente 20,0 mL, o pH sobe drasticamente (região de inflexão). No entanto, quando uma das espécies (o ácido ou a base) é fraca, a região de inflexão é menor. Por fim, vale notar que o pH no ponto de equivalência é diferente de 7,0, sendo neste caso maior que 7,0. De forma análoga, o pH no ponto de equivalência entre uma base fraca e um ácido forte será menor que 7,0.

Comparando as curvas azul, laranja e cinza do gráfico, percebe-se que a região de inflexão diminui à medida em que o K_a do ácido fraco diminui, dificultando a visualização ou medição do ponto final. Caso o ácido seja muito fraco, poderá inviabilizar a titulação por ausência de inflexão da curva.

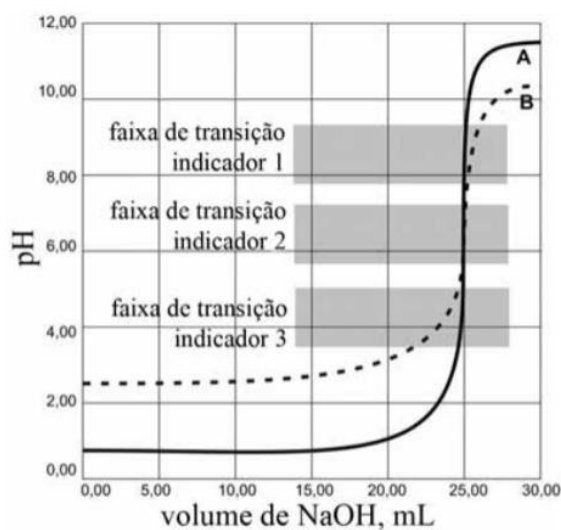




Para praticarmos nossos conhecimentos sobre curvas de titulação ácido-base e para eu convencê-lo de que é importante conhecer seus formatos e comportamentos, vamos resolver algumas questões sobre o tema com bastante atenção.



(Adaptado de CESPE - Químico - FUB)



Com base no gráfico, julgue os itens abaixo:

1- A figura mostra a titulação de um ácido fraco com uma base forte



2- Qualquer um dos três indicadores ácido base mostrados na figura podem ser usados para titulação de soluções mais diluídas.

Comentários:

Item 1- Errado. Conforme estudamos, os formatos ilustrados no enunciado são correspondentes à titulação entre ácido e base fortes. A diferença entre as curvas A e B é a concentração das espécies envolvidas: mais concentradas em A, e menos concentradas em B.

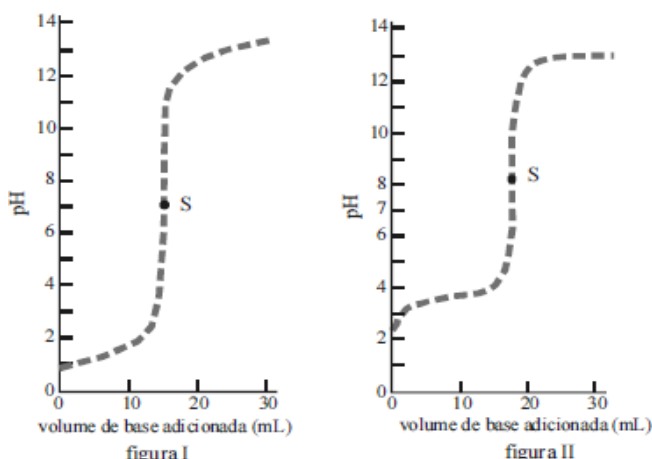
Item 2- Errado. Conforme veremos em mais detalhes adiante, o indicador deve apresentar faixa de viragem estreita, próxima ao ponto de equivalência e contida na região de inflexão. Desta forma, notamos que os três indicadores são úteis para a curva A, mais concentrada, mas apenas o indicador 2 é recomendado para a curva B, menos concentrada.

Respostas:

1 - Errado

2 - Errado

(Adaptado CESPE - Professor/Química - SEDUC-CE)



Assinale a opção correta:

- a) Gráfico I: titulação de base forte com ácido fraco e $PE=7$
- b) Gráfico II: titulação de ácido fraco com base forte e $PE<7$
- c) Gráfico II: titulação de ácido fraco com base forte e $PE>7$
- d) Gráfico I: titulação de ácido forte com base fraca e $PE=7$

Comentários:

Questão muito interessante porque estabelece o paralelo visual entre a curva envolvendo apenas espécies fortes e a curva de ácido fraco e base forte.

Vamos analisar cada um dos gráficos e a partir daí encontraremos a alternativa correta:

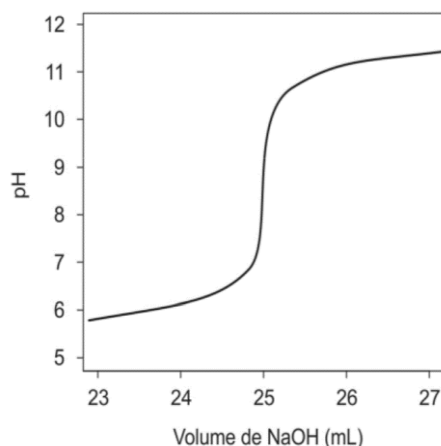
Gráfico da esquerda: titulação de ácido forte com base forte. Ponto de equivalência (PE) igual a 7,00 devido a autoionização da água.



Gráfico da direita: titulação de ácido fraco com base forte. Ponto de equivalência (PE) maior que 7,00 já que, após neutralização total do ácido fraco (HA), haverá em solução apenas a sua forma básica A⁻ que é uma base fraca.

Resposta: letra C

(FCC - Químico - SABESP - 2018) Para responder à questão, considere a curva de titulação abaixo.



O gráfico representa a titulação de:

- a) um ácido fraco com base forte.
- b) um ácido forte com base forte.
- c) um ácido fraco com base fraca.
- d) uma base fraca com ácido forte.
- e) uma base fraca com ácido fraco.

Comentários:

Essa é o tipo de questão em que o avaliador decide concentrar toda sua maldade. Olhando apenas para o formato da curva de titulação, poderíamos concluir se tratar de uma curva de ácido forte com base forte. No entanto, se olharmos em mais detalhes, vamos notar que o patamar inicial de pH é de quase 6,00, o que não é observado com ácidos fortes. Além disso, notamos também que o ponto de equivalência (metade da altura da região de inflexão) está em $\text{pH} \cong 8,5$, ou seja, $\text{pH} > 7,00$. Portanto, unindo essas duas informações, concluímos se tratar da titulação de ácido fraco. *E por que o formato se parece com o de um ácido forte?* É porque foi apresentado apenas uma parte do gráfico. Para ficar mais claro, observe que o valor do eixo x se inicia em valores próximos a 23,0 mL e não a 0,0 mL como normalmente é apresentado. Em suma, o avaliador recortou uma parte da curva de titulação ácido fraco com base forte para induzir o candidato ao erro.

Resposta: letra A

Para entender como encontrar o pH em cada região desse tipo de titulação, vamos considerar a titulação de 20,0 mL de ácido acético (HAc, um ácido fraco) a $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (titulado) com NaOH $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (titulante). Dados: $K_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$ $\text{p}K_a = 4,74$. Em geral, em exercícios de múltipla escolha, é cobrado o pH em apenas um ponto da curva. No entanto, como não sabemos em qual ponto será pedido o pH, então precisamos saber calculá-lo em qualquer ponto.



1) pH inicial: de início, só há HAc no erlenmeyer, por isso o pH é baixo. Vale lembrar que, como o ácido é fraco, nem todo ácido vai ionizar em acetato, Ac^- , e H^+ . Por isso, teremos um equilíbrio do tipo $\text{HAc} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{Ac}^-$. Podemos encontrar $[\text{H}^+]$ e conseqüentemente o pH ($= -\log[\text{H}^+]$) por meio da fórmula geral para dissociação de um ácido monoprótico (um hidrogênio ionizável), obtida a partir da fórmula da constante ácida K_a , em que F é a concentração total de ácido adicionado ou concentração formal.

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{Ac}^-]}{[\text{HAc}]}$$

$$K_a = \frac{x \cdot x}{F - x}$$

$$1,8 \cdot 10^{-5} = \frac{x \cdot x}{0,1 - x}$$

Aqui tenho um **BIZU**. Se você desenvolver a equação acima, vai obter uma equação de 2º grau e precisará resolver por Bhaskara, o que pode demandar um tempo precioso na hora da sua prova. Então, o BIZU é desconsiderar o valor de x do denominador, ou seja, $0,1 - x \cong 0,1$. Essa aproximação é sempre válida? Não, mas na maioria das vezes sim! Por isso, você precisa encontrar o valor de x e comparar com a concentração total (F). Se $100x \leq F$, ou seja, x 100 vezes menor que F, então a aproximação pode ser usada. Caso contrário, você terá que resolver por Bhaskara. Beleza? Fazendo a aproximação, notamos que é $100x$ aproximadamente o valor de F, então, a aproximação é válida.

$$x^2 = \sqrt{1,8 \cdot 10^{-5} \cdot 0,1}$$

$$x = 0,0013$$

Aplicando esse valor na fórmula do pH, temos:

$$\text{pH} = -\log[\text{H}^+]$$

$$\text{pH} = 2,87$$

2) pH antes do ponto de equivalência (5,0 ml de NaOH adicionado): após a adição de algum volume de NaOH, a quantidade de H^+ é diminuída e o pH aumenta consideravelmente por se tratar de um ácido fraco. Vale lembrar que a reação é completa entre ácido fraco e base fortes. Portanto, para n mols de OH^- adicionado, teremos a formação de n mols de A^- . Enquanto que do número total adicionado (F.V) de HA adicionado é diminuído n mols. Ora, se em solução está presente as espécies A^- e HA, espécie ácida e básica fracas, respectivamente, então estamos diante de um TAMPÃO. Devemos, por isso, utilizar a equação de equação de **Henderson-Hasselbalch** abaixo.

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{\text{número de mols de } \text{A}^-}{\text{número de mols de HA}}$$



$$\text{pH} = 4,74 + \log \frac{0,1 \text{ mol.L}^{-1} \cdot 5\text{ml}}{0,1 \text{ mol.L}^{-1} \cdot 15\text{ml}}$$

$$\text{pH} = 4,74 - 0,47$$

$$\text{pH} = 4,27$$

3) Ponto de equivalência (reforço que esse é o ponto mais cobrado em concursos públicos). Neste ponto da titulação, todo HAc foi consumido e convertido em acetato, Ac^- , que é uma base fraca. Portanto, estamos diante de uma solução de base fraca. Portanto devemos utilizar fórmula geral para dissociação de uma base monoprótica fraca (K_b).

$$K_b = \frac{x \cdot x}{F' - x}$$

Em que F' é a concentração formal corrigida para o volume do ponto de equivalência:

$$F' = F \cdot \text{fator de diluição}$$

$$F' = F \cdot \frac{V_{\text{inicial}}}{V_{\text{final}}}$$

Nesse caso temos:

$$F' = 0,01 \cdot \frac{20}{40} = 0,005$$

Como não foi fornecido o valor de K_b , vemos encontra-lo por meio da relação abaixo:

$$K_a \cdot K_b = K_w$$

$$K_b = 5,0 \cdot 10^{-12}$$

Aplicando os valores na equação abaixo:

$$K_b = \frac{x \cdot x}{F' - x}$$

Encontramos o valor de x :

$$x = 5,3 \cdot 10^{-6}$$



Nesse caso, x corresponde ao valor de OH^- , basta lembrar do comportamento (equilíbrio químico) de base fraca em água:



Por fim, encontramos o pH como segue:

$$\text{pOH} = -\log[\text{OH}^-] = 5,28$$

$$\text{Se, } \text{pH} + \text{pOH} = 14$$

$$\text{Então, } \text{pH} = 8,72$$

4) pH após o ponto de equivalência: cada mililitro de NaOH adicionado após o ponto de equivalência, ou seja, acima de 20,0mL, estará em excesso. Por exemplo, em 25,0 mL, 5,0 mL estará em excesso. Portanto, para encontrar o pH, basta encontrar o número de OH^- em excesso por meio da fórmula $n = CV$ e, em seguida, aplicar esse resultado na fórmula $[\text{OH}^-] = n/V$, em que V é o volume final (volume do titulante + volume do titulado). Por fim, calcula-se o pOH e o pH, já que $\text{pH} + \text{pOH} = 14$.

Podemos adotar a mesma sequência de raciocínio acima para uma titulação de base fraca com ácido forte, em que o titulante seja o ácido. A diferença é que o gráfico iniciará com pH alto e terminará com pH baixo. Chamo atenção para o **ponto de equivalência**, no qual estaremos diante de uma **solução de ácido fraco**, pois toda base fraca (B) terá sido consumida e transformada em seu ácido conjugado (BH^+).



(FUNDEP - Téc. Química - COPASA) Em uma titulação de 20mL de uma solução de NH_3 0,1 mol/L por uma solução de HCl 0,1 mol/L, gastou-se 10mL do titulante.

A partir dessas informações é CORRETO afirmar que o pH do meio em que ocorreu a reação de neutralização é igual a

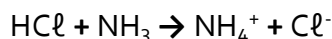
Dados: $K_b = 1,8 \times 10^{-5}$; $\log 2 = 0,3$; $\log 3 = 0,5$

- A) 4,7
- B) 6,3
- C) 9,3
- D) 12,7

Comentários:



Da interpretação do enunciado, podemos identificar que o titulante é o HCl 0,1 mol/L e que a neutralização foi parcial, já que, conforme reação abaixo, notamos que a relação entre o ácido e a base é de 1:1 e que foram adicionados 10 mL de titulante sobre os 20 mL do titulado. Só podemos chegar essa conclusão porque, além da relação 1:1, a concentração do ácido e da base é a mesma 0,1 mol/L. Portanto, 1 ml de HCl neutraliza 1 ml de NH₃. Podemos concluir ainda que exatamente a metade



Antes do ponto de equivalência, temos um sistema tampão, já que teremos tanto a forma básica NH₃ (ainda não reagida) quanto a forma ácida NH₄⁺ (oriunda da neutralização com ácido forte). Em caso de tampão, a equação mais prática para calcular o pH é a de Henderson-Hasselbalch.

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{\text{número de mols de NH}_3}{\text{número de mols de NH}_4^+}$$

O número de mols da forma ácida NH₄⁺ é exatamente o número de mols de HCl adicionado. O número de mols da forma NH₃ é que sobrou. Para facilitar, podemos pensar o seguinte: considerando que, nesse caso, 1 ml de HCl neutraliza 1 ml de NH₃, então, se foram adicionados 10 mL do ácido, 10 ml dos 20 ml totais da solução da base NH₃ foi neutralizada, ou seja, metade dela está na forma básica e metade na forma ácida, número de mols NH₃ = número de mols NH₄⁺. Ainda precisamos calcular o valor de pK_a a partir de K_b, conforme apresentado abaixo:

$$K_a \cdot K_b = K_w$$

$$K_a \cdot 1,8 \times 10^{-5} = 10^{-14}$$

$$K_a = 6,0 \cdot 10^{-10}$$

$$\text{pK}_a = -\log K_a$$

$$\text{pK}_a = 9,2$$

Considerando que: número de mols NH₃ = número de mols NH₄⁺ e aplicando o valor de pK_a na equação do tampão, temos:

$$\text{pH} = 9,2 + \log \frac{\text{número de mols de NH}_3}{\text{número de mols de NH}_4^+}$$

$$\text{pH} = 9,2$$

Resposta: letra C

Escolha de indicador para titulação ácido-base

Os **indicadores ácido-base** são substâncias que apresentam a capacidade de mudar de cor dependendo do meio em que se encontram, ou seja, apresentam uma cor característica em meio mais ácido e outra cor característica em meio mais básico. Os indicadores são muito úteis, pois, apenas observando visualmente uma substância, não é possível prever se ela é ácida ou básica.



Existem vários indicadores, alguns são produtos vegetais como o repolho roxo, ortensa e a azaleia, outros são substâncias sintéticas como a fenolftaleína, o azul de bromotimol, entre outros. Cada indicador atua em uma faixa de pH. A tabela abaixo apresenta alguns indicadores com suas respectivas cores e a faixa de pH da mudança de cor. Não se preocupe em decorar dados da tabela, pois o próprio enunciado do exercício te dará pistas sobre a cor da forma ácida, básica e neutra. Só por segurança, sugiro lembrar do comportamento (cores) da fenolftaleína e tornassol tanto em meio ácido quanto em meio básico, pois esses são bastante recorrentes em prova.

Exemplos de indicadores ácido-base¹

Indicador	Faixa de pH da mudança de cor	Cor da forma ácida (abaixo da faixa)		Cor da forma básica (acima da faixa)
Alaranjado de metila	3,2 até 4,4	Vermelho		Amarelo
Azul de bromofenol	3,0 até 4,6	Amarelo		Azul
Verde de bromocresol	3,8 até 5,4	Amarelo		Azul
Vermelho de metila	4,8 até 6,0	Vermelho		Amarelo
Tornassol ou Papel de tornassol	5,0 até 8,0	Vermelho		Azul
Azul de bromotimol	6,0 até 7,6	Amarelo		Azul
Vermelho de fenol	6,6 até 8,0	Amarelo		Vermelho
Fenolftaleína	8,2 até 10,0	Incolor		Rosa
Amarelo de alizarina R	10,1 até 12,0	Amarelo		Vermelho
alizarina	11,0 até 12,4	Vermelho		Violeta

*As cores das formas ácidas e básicas são apenas uma representação das cores verdadeiras

Mas se temos tantas opções, como escolher o mais adequado para cada titulação? Para escolher o indicador, lembre-se que é desejável que:

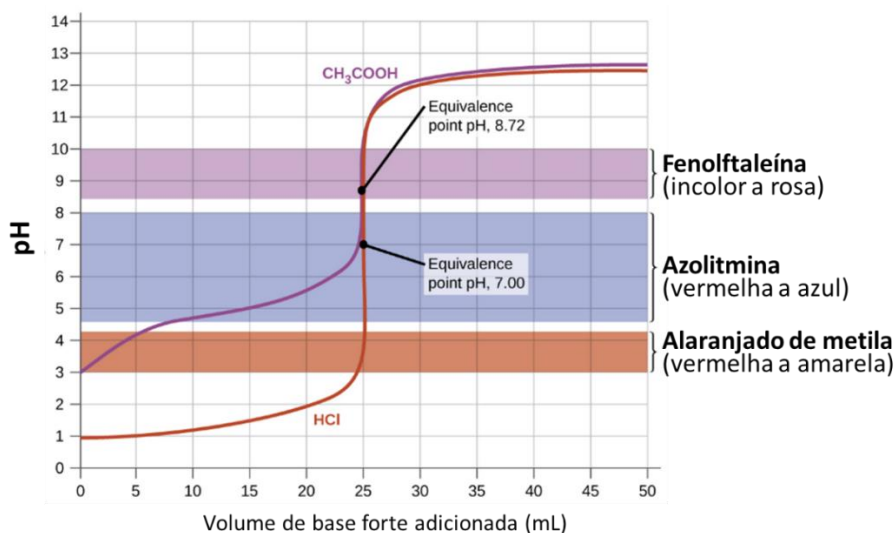
- Faixa de viragem do indicador seja estreita, o que diminui o erro da titulação;
- Faixa de viragem contida na região de inflexão da curva de titulação; e
- Ponto de equivalência seja o mais próximo possível da faixa de viragem.

Para entendermos melhor essas estratégias, vamos analisar a figura abaixo, na qual estão representadas duas curvas de titulação: (i) uma de ácido forte (HCl) com base forte, em cor marrom; (ii) uma de ácido fraco

¹ ATKINS, P.; JONES, L. Princípios de Química – Questionando a vida moderna e o meio ambiente, 3. ed. Porto Alegre: Bookman, 2006.



(CH_3COOH , ácido acético) com base forte, em cor roxa. No mesmo gráfico, foram plotados a faixa de viragem de três indicadores. Usando as estratégias acima, notamos que o indicador mais apropriado para a curva roxa, cujo pH no ponto de equivalência é 8,72, é a **fenolftaleína**. Já para a curva marrom, o mais apropriado é o indicador **azolitmina**. Em ambas titulações, o erro seria maior caso fosse o usado o alaranjado de metila como indicador, já que os pontos de equivalência estariam mais distantes da faixa de viragem desse indicador.



2

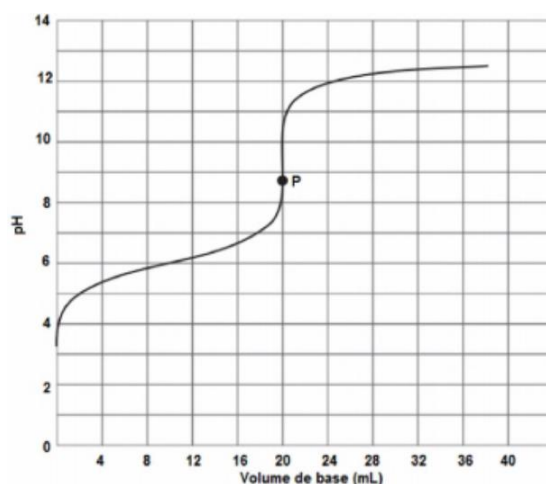


(Adaptado de AOCP - Perito Criminal - Químico - ITEP-RN - 2018) Considere as informações a seguir para responder à questão:

A titulação é uma técnica de determinação da concentração de um soluto e é empregada com frequência em laboratórios forenses. Na seguinte figura, é apresentada uma curva de titulação e o ponto P indica o ponto de equivalência ou de inflexão da curva de titulação que se dá com a adição de 20 mL de uma solução básica.

² Adaptado de courses.lumenlearning.com/chemistryformajors/chapter/acid-base-titrations-2/. Acesso em 11 set. 2019.





Vários indicadores podem ser úteis para indicar o ponto de viragem durante a titulação. A tabela a seguir apresenta alguns indicadores e sua faixa de transição:

Indicador	Faixa de transição de pH
Vermelho de cresol	0,2 – 1,8
Púrpura de cresol	1,2 – 2,8
Púrpura de bromocresol	5,2 – 6,8
Fenolftaleína	8,0 – 9,6
Tropaeolina O	11,1 – 12,7

Harris, D. C. Análise química quantitativa, LTC, 5ª edição, 2001. (Adaptado)

Quais são, respectivamente, o volume de solução básica adicionado, em mL, para se obter a capacidade-tampão máxima e o indicador, dentre os elencados na tabela, mais indicado para essa titulação?

- a) 4, púrpura de bromocresol.
- b) 6, púrpura de bromocresol.
- c) 6, fenolftaleína.
- d) 10, fenolftaleína.
- e) 10, tropaeolina O.

Comentários:

A capacidade de tamponamento é máxima quando a forma ácida está na mesma concentração que a forma básica, ou seja, $[HA]=[A^-]$. Sabendo disso, necessitamos agora encontrar essa condição no gráfico. Lembre-se que no ponto de equivalência, 20 mL, todo ácido HA foi consumido e dissociado em base A^- . Portanto, nesse caso, o ponto $[HA]=[A^-]$ será exatamente a metade do volume do ponto de equivalência, 10 mL, em que teremos $0,5.F$ de HA e $0,5.F$, em que F é a concentração formal adicionada. Portanto, apenas as alternativas D e E podem estar corretas.

Devemos escolher o indicador que apresente ponto de viragem mais próximo do pH no ponto de equivalência, que nessa titulação é aproximadamente 9,0. Além disso, é ideal que todo o intervalo de viragem do indicador esteja contido na região de inflexão, garantindo uma identificação do ponto final mais próximo do ponto de equivalência. A região de inflexão do gráfico acima situa entre pH 8 e 11, estando o intervalo da fenolftaleína contido nessa faixa.

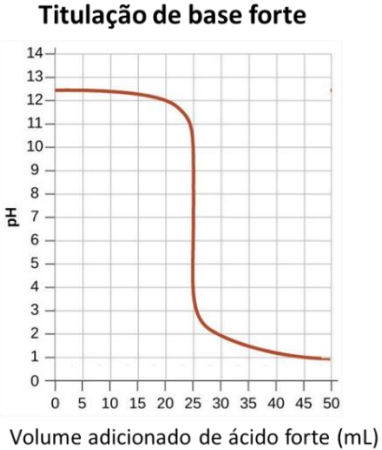
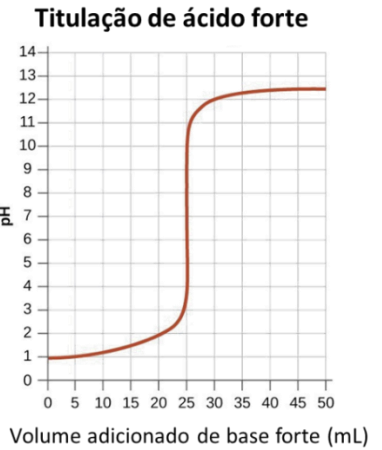
Resposta: letra D



PRINCIPAIS PONTOS DO TÓPICO

Titulações de ácido-base (de neutralização)

Ocorre uma reação de neutralização ácido-base quando titulante e titulado entram em contato. **A única exigência é que pelo menos um dos envolvidos seja forte:** ácido fraco com base forte, ácido forte com base fraca ou ácido forte com base forte. Não é possível medir o ponto final de uma titulação entre ácido e base fracos.

Titulação de base forte	Titulação de ácido forte
A base forte é o titulado (está no erlenmeyer) e sua concentração é desconhecida; e o ácido é o titulante (está na bureta) e sua concentração é conhecida; e	O ácido forte é o titulado (está no erlenmeyer) e sua concentração é desconhecida; e a base forte é o titulante (está na bureta) e sua concentração é conhecida.
	

Outra habilidade que você precisará no dia da prova é saber calcular o pH em qualquer momento da titulação. Para tanto, vamos considerar o exemplo: **20,0 mL de NaOH 0,01 mol·L⁻¹ (titulado) sendo titulado com HCl 0,01 mol·L⁻¹ (titulante).**

1) pH inicial: de início, só há NaOH no erlenmeyer, por isso o pH é alto. Como a base é forte, todo OH⁻ estará todo na forma dissociada e podemos encontrar o pH diretamente como segue: $\text{pH} = 14 + \log[\text{OH}^-]$.

2) pH antes do ponto de equivalência: após a adição de algum volume de HCl, a quantidade de OH⁻ é diminuída e o pH diminui ligeiramente. Ao adicionarmos 5,0 ml de HCl, podemos calcular o pH como demonstrado abaixo.

Número de mols de HCl adicionado: $n_{\text{HCl}} = C \cdot V \rightarrow n = 0,01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ L} \rightarrow n = 0,05 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$.

Número de mols de NaOH que sobrou (n_{NaOH}): $n_{\text{NaOH}} = n_{\text{total}} - n_{\text{reagiu}}$

Concentração de OH⁻: número de mols dividido pelo volume final [20mL(inicial) + 5mL(gotejado)]

Por fim, $\text{pH} = 14 + \log[\text{OH}^-] \rightarrow \text{pH} = 14 + \log(0,06) = 11,77$



3) Ponto de equivalência (esse é o ponto da titulação mais cobrado em concursos públicos). Nesta reação, a base é toda consumida pelos 20,0 mL de ácido adicionados no ponto de equivalência e o pH é o próprio pH da água pura, 7,00 (**Cuidado! Isso só é verdade para titulação com ácido e base fortes. Se um deles for fraco $\text{pH} \neq 7,00$**). Para justificar esse pH, basta lembrar que toda concentração $[\text{H}^+]$ é oriunda tão somente do equilíbrio de autoionização da água (K_w) como segue.

$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}$$

$$x \cdot x = 10^{-14}$$

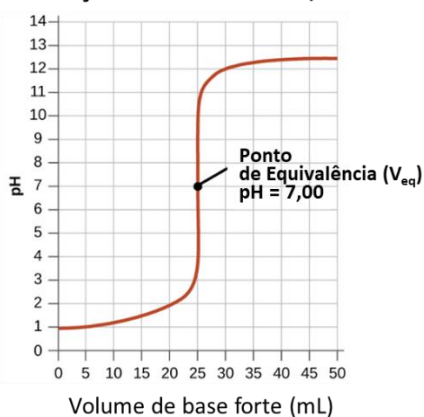
$$x = 10^{-7} = [\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$$

Portanto, $\text{pH} = 7,00$

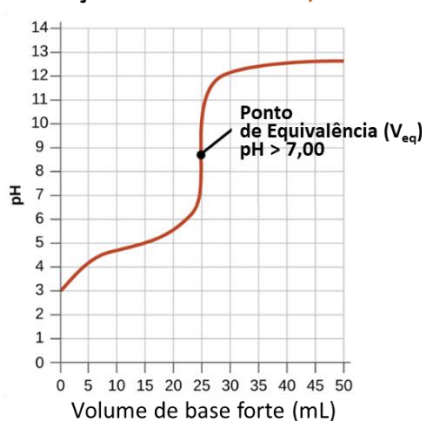
4) pH após o ponto de equivalência: cada mililitro de HCl adicionado após o ponto de equivalência, ou seja, acima de 20,0 mL, estará em excesso. Portanto, para encontrar o pH, basta encontrar o número de H^+ em excesso por meio da fórmula $n = CV$ e, em seguida, aplicar esse resultado na fórmula $[\text{H}^+] = n/V$, em que V é o volume final (volume do titulante + volume do titulado). Por fim, calcula-se o pH.

Podemos adotar a mesma sequência de raciocínio acima para uma titulação de ácido e base fortes, em que o titulante seja a base. A diferença é que o gráfico iniciará com pH baixo e terminará com pH alto.

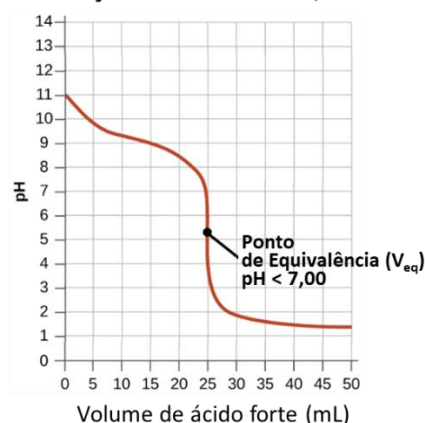
Titulação de ácido forte 0,1 M



Titulação de ácido fraco 0,1 M



Titulação de base fraca 0,1 M



Para entender como encontrar o pH em cada região desse tipo de titulação, vamos considerar a titulação de 20,0 mL de ácido acético (HAc, um ácido fraco) a $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (titulado) com NaOH $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (titulante). Dados: $K_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$ $\text{p}K_a = 4,74$. Em geral, em exercícios de múltipla escolha, é cobrado o pH em apenas um ponto da curva.

1) pH inicial: de início, só há HAc no erlenmeyer, por isso o pH é baixo. Vale lembrar que, como o ácido é fraco, nem todo ácido vai ionizar em acetato, Ac^- , e H^+ . Por isso, teremos um equilíbrio do tipo $\text{HAc} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{Ac}^-$. Podemos encontrar $[\text{H}^+]$ e conseqüentemente o pH ($= -\log[\text{H}^+]$) por meio da fórmula geral para dissociação de um ácido monoprotico (um hidrogênio ionizável), obtida a partir da fórmula da constante ácida K_a , em que F é a concentração total de ácido adicionado ou concentração formal.



$$K_a = \frac{[H^+][Ac^-]}{[HAc]}$$

$$K_a = \frac{x \cdot x}{F - x}$$

$$1,8 \cdot 10^{-5} = \frac{x \cdot x}{0,1 - x}$$

Aqui tenho um **BIZU**. Se você desenvolver a equação acima, vai obter uma equação de 2º grau e precisará resolver por Bhaskara, o que pode demandar um tempo precioso na hora da sua prova. Então, o BIZU é desconsiderar o valor de x do denominador, ou seja, $0,1 - x \cong 0,1$. Essa aproximação é sempre válida? Não, mas na maioria das vezes sim! Por isso, você precisa encontrar o valor de x e comparar com a concentração total (F). Se $100x \leq F$, ou seja, x 100 vezes menor que F , então a aproximação pode ser usada. Caso contrário, você terá que resolver por Bhaskara. Beleza? Fazendo a aproximação, notamos que é $100x$ aproximadamente o valor de F , então, a aproximação é válida.

Por fim, aplica o valor de x na fórmula do pH: $pH = -\log[H^+]$.

2) pH antes do ponto de equivalência (5,0 ml de NaOH adicionado): após a adição de algum volume de NaOH, a quantidade de H^+ é diminuída e o pH aumenta consideravelmente por se tratar de um ácido fraco. Vale lembrar que a reação é completa entre ácido fraco e base fortes. Portanto, para n mols de OH^- adicionado, teremos a formação de n mols de A^- . Enquanto que do número total adicionado ($F \cdot V$) de HA adicionado é diminuído n mols. Ora, se em solução está presente as espécies A^- e HA, espécie ácida e básica fracas, respectivamente, então estamos diante de um TAMPÃO. Devemos, por isso, utilizar a equação de Henderson-Hasselbalch abaixo.

$$pH = pK_a + \log \frac{\text{número de mols de } A^-}{\text{número de mols de HA}}$$

3) Ponto de equivalência (reforço que esse é o ponto mais cobrado em concursos públicos). Neste ponto da titulação, todo HAc foi consumido e convertido em acetato, Ac^- , que é uma base fraca. Portanto, estamos diante de uma solução de base fraca. Portanto devemos utilizar fórmula geral para dissociação de uma base monoprotica fraca (K_b).

$$K_b = \frac{x \cdot x}{F' - x}$$

Em que F' é a concentração formal corrigida para o volume do ponto de equivalência:

$$F' = F \cdot \text{fator de diluição}$$

$$F' = F \cdot \frac{V_{\text{inicial}}}{V_{\text{final}}}$$



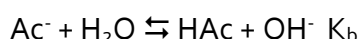
Como não foi fornecido o valor de K_b , vemos encontra-lo por meio da relação abaixo:

$$K_a \cdot K_b = K_w$$

Aplicando os valores na equação abaixo:

$$K_b = \frac{x \cdot x}{F' - x}$$

Encontramos o valor de x . Nesse caso, x corresponde ao valor de OH^- , basta lembrar do comportamento (equilíbrio químico) de base fraca em água:



Por fim, encontramos o pH como segue: $pOH = -\log[OH^-]$. Se, $pH + pOH = 14$. Então, tem-se o valor do pH.

4) pH após o ponto de equivalência: cada mililitro de NaOH adicionado após o ponto de equivalência, ou seja, acima de 20,0mL, estará em excesso. Portanto, para encontrar o pH, basta encontrar o número de OH^- em excesso por meio da fórmula $n = CV$ e, em seguida, aplicar esse resultado na fórmula $[OH^-] = n/V$, em que V é o volume final (volume do titulante + volume do titulado). Por fim, calcula-se o pOH e o pH, já que $pH + pOH = 14$.


Podemos adotar a mesma sequência de raciocínio acima para uma titulação de base fraca com ácido forte, em que o titulante seja o ácido. A diferença é que o gráfico iniciará com pH alto e terminará com pH baixo. Chamo atenção para o **ponto de equivalência**, no qual estaremos diante de uma **solução de ácido fraco**, pois toda base fraca (B) terá sido consumida e transformada em seu ácido conjugado (BH^+).

Abaixo temos os exemplos de indicadores ácido-base³:

Indicador	Faixa de pH da mudança de cor	Cor da forma ácida (abaixo da faixa)		Cor da forma básica (acima da faixa)
Alaranjado de metila	3,2 até 4,4	Vermelho		Amarelo
Azul de bromofenol	3,0 até 4,6	Amarelo		Azul
Verde de bromocresol	3,8 até 5,4	Amarelo		Azul
Vermelho de metila	4,8 até 6,0	Vermelho		Amarelo
Tornassol ou Papel de tornassol	5,0 até 8,0	Vermelho		Azul
Azul de bromotimol	6,0 até 7,6	Amarelo		Azul
Vermelho de fenol	6,6 até 8,0	Amarelo		Vermelho

³ ATKINS, P.; JONES, L. Princípios de Química – Questionando a vida moderna e o meio ambiente, 3. ed. Porto Alegre: Bookman, 2006.



Fenolftaleína	8,2 até 10,0	Incolor		Rosa
Amarelo de alizarina R	10,1 até 12,0	Amarelo		Vermelho
alizarina	11,0 até 12,4	Vermelho		Violeta

*As cores das formas ácidas e básicas são apenas uma representação das cores verdadeiras

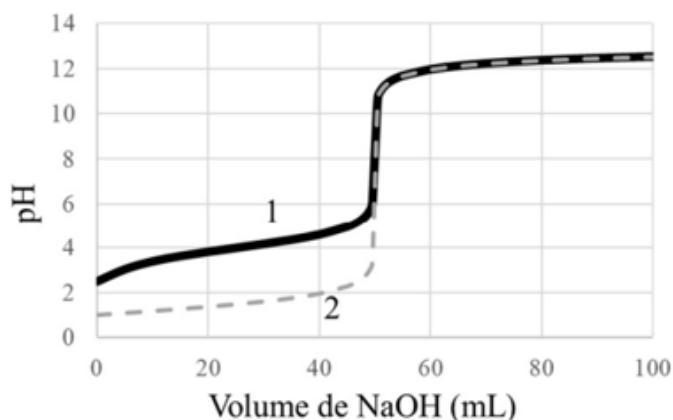


QUESTÕES COMENTADAS - CEBRASPE

Titulação ácido-base

1. (CEBRASPE - Tec - FUB - 2023) No que concerne a volumetria, gravimetria e potenciometria, julgue o item a seguir.

Situação hipotética: Dois ácidos monoproticos, um forte e um fraco, têm a mesma concentração e o mesmo volume inicial e foram titulados com uma mesma solução de NaOH. O gráfico a seguir mostra as curvas de titulação desses dois ácidos monoproticos.



Assertiva: No gráfico, a curva 1 representa a titulação do ácido fraco.

Comentários:

Em uma curva de titulação, a região próxima ao ponto final (ponto em que se adicionou quantidade suficiente de NaOH para reagir completamente com o ácido) é mais íngreme em um ácido forte em comparação a um ácido fraco. Isso ocorre porque, em um ácido forte, a quantidade de íons H^+ é alta, enquanto em um ácido fraco a quantidade de íons H^+ é relativamente baixa. Portanto, no ácido forte, uma pequena adição de NaOH causa uma grande mudança no pH (curva mais íngreme), enquanto no ácido fraco, uma quantidade similar de NaOH causa uma mudança menor no pH (curva mais suave). Dessa forma, quanto mais fraco for o ácido ou a base, menor será a região de inflexão, que é a região que permite a detecção do ponto de viragem ou ponto final.

Resposta: Certo.

2. (CEBRASPE (CESPE) - Tec (FUB)/FUB - 2023) No que concerne a volumetria, gravimetria e potenciometria, julgue o item a seguir. Situação hipotética: Para padronizar uma solução de NaOH, um químico dissolveu em água 200 mg do padrão primário biftalato de potássio ($KHC_8H_4O_4$; $M = 204,1$ g/mol), em um erlenmeyer. A solução resultante foi então titulada usando-se uma bureta e fenolftaleína como indicador. Foram consumidos 5,0 mL da solução de NaOH até o ponto final.

Assertiva: Nesse caso, a concentração da solução de NaOH era menor que 0,2 mol/L.

Comentários:



Para resolver a questão, é necessário calcular a concentração molar da solução de NaOH. O primeiro passo é determinar o número de mols de biftalato de potássio, que é usado como um padrão primário para padronização.

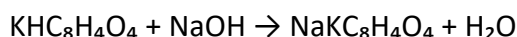
O número de moles (n) é dado pela massa (m) dividida pela massa molar (M), ou seja:

$$n = m/M$$

Sendo $m = 200 \text{ mg} = 0,2 \text{ g}$ e $M = 204,1 \text{ g/mol}$, temos:

$$n = 0,2 \text{ g} / 204,1 \text{ g/mol} = 0,00098 \text{ mol}$$

A equação da reação de titulação é:



Pela estequiometria da reação, 1 mol de $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ reage com 1 mol de NaOH.

Portanto, o número de moles de NaOH é o mesmo do biftalato de potássio, ou seja, 0,00098 mol.

A concentração molar (c) é dada pelo número de moles (n) dividido pelo volume (V), ou seja:

$$c = n/V$$

Sendo $n = 0,00098 \text{ mol}$ e $V = 5,0 \text{ mL} = 0,005 \text{ L}$ (conversão de mL para L), temos:

$$c = 0,00098 \text{ mol} / 0,005 \text{ L} = 0,196 \text{ mol/L}$$

Portanto, a concentração da solução de NaOH era menor que 0,2 mol/L, assim a assertiva está correta.

Resposta: Certo

3. (CEBRASPE (CESPE) - Tec (FUB)/FUB/Laboratório/Química/2023) Na titulação de um ácido monoprótico cuja constante de dissociação ácida seja $K_o = 1 \times 10^{-4}$, o indicador ácido-base escolhido terá o melhor rendimento se tiver $pK_a = 4$.

Comentários:

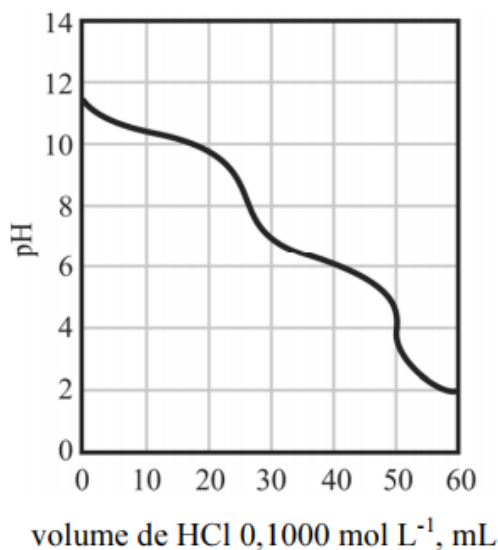
A afirmação da questão está incorreta. Na titulação, o indicador ácido-base deve ser escolhido de forma que o seu pK_a esteja próximo do ponto de equivalência da titulação, ou seja, quando a quantidade de ácido é igual à quantidade de base. No caso de um ácido monoprótico com $K_o = 1 \times 10^{-4}$, o pK_a do ácido é $-\log(1 \times 10^{-4}) = 4$. No entanto, o pK_a do indicador precisa ser próximo ao pH no ponto de equivalência, e não o mesmo que o pK_a do ácido que está sendo titulado. Portanto, o indicador ácido-base escolhido não terá o melhor rendimento se tiver $pK_a = 4$.

Resposta: Errado.

4. (CESPE - Perito Criminal (PC PB) - 2022) Uma amostra que pode conter hidróxido de sódio (NaOH), bicarbonato de sódio (NaHCO_3) e carbonato de sódio (Na_2CO_3), isoladamente ou em misturas binárias ou ternárias, foi titulada potenciométricamente com uma solução aquosa de ácido clorídrico. A curva de titulação ácido-base experimental dessa titulação é a mostrada na figura a seguir.

De acordo com o texto e o resultado da curva de titulação ácido-base, é correto afirmar que a amostra em questão contém:





- a) NaOH puro.
- b) Na₂CO₃ puro.
- c) Na₂CO₃ e NaHCO₃.
- d) NaHCO₃ puro.
- e) NaOH e Na₂CO₃

Comentários:

Observando a curva de titulação, podemos retirar várias informações como:

- O pH inicial do analito é aproximadamente 12, ou seja, tem caráter básico;

- Há a presença de duas regiões de inflexão, o que representa dois pontos de equivalência. Isso mostra que a base (ou mistura de bases) tem que possuir duas espécies de captura de hidrogênios. A partir dessa observação, já podemos concluir que não pode ser o hidróxido de sódio nem o bicarbonato (que também possui apenas 1 espécie, HCO₃⁻, capaz de receber os hidrogênios do ácido).

- A inflexão no PE de uma titulação ácido forte com base forte é muito mais acentuada, ou seja, a curva de titulação não tem as características de uma titulação de uma base forte com um ácido forte;

Após esses apontamentos a opção que mais representa a amostra é o carbonato de sódio (Na₂CO₃), pois tem caráter básico (pH 12); a proporção estequiométrica é de 1 Na₂CO₃: 2 HCl, pois há dois pontos de equivalência que são similares, consequentemente é Na₂CO₃ puro.

Resposta: letra B



5. (CESPE - Professor Química (SEDUC AL) - 2018) Considere que, para determinar a concentração de uma solução de H_2S , um químico tenha misturado uma alíquota de 20,0 mL dessa solução com 20,0 mL de uma solução-padrão de $NaOH$ (aq) 0,430 mol/L. Após a reação de neutralização, ele determinou o excesso de $NaOH$ na solução resultante por meio da titulação dessa solução com 20,0 mL de uma solução-padrão de HCl (e) 0,100 mol/L, usando fenolftaleína como indicador.

Considerando essas informações e que a viragem do indicador fenolftaleína ocorra na faixa de pH entre 8,2 e 9,8, julgue o item que se seguem.

Se, para atingir o ponto de equivalência da titulação descrita, tiverem sido gastos 16,0 mL da solução que contenha o excesso de $NaOH$, então infere-se que a concentração da solução de H_2S é igual a $9,00 \times 10^{-2}$ mol/L.

Comentários:

Segundo a questão, um químico misturou 20,0 mL de uma solução de H_2S com 20,0 mL de uma solução padrão de $NaOH$ 0,430 mol.L⁻¹, então podemos calcular o número de mols iniciais de hidróxido de sódio:

$$n_{NaOH} = 0,430 \text{ mol.L}^{-1} \times 20,0 \cdot 10^{-3} \text{ L} = 8,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol de NaOH}$$

Em seguida, podemos calcular a quantidade de $NaOH$ em excesso por meio da titulação com uma solução padrão de HCl :

$$n_{HCl} = n_{NaOH}$$
$$[HCl] \times V_{HCl} = 0,1 \text{ mol.L}^{-1} \times 20 \cdot 10^{-3} \text{ L} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

Obs: Esses 2 mmols de $NaOH$ estão contidos nos 16 mL, no entanto, precisamos calcular nos 40,0 mL que é o volume total (20,0 mL da solução de H_2S e 20,0 mL de $NaOH$), então temos:

$$\begin{array}{r} 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol de NaOH} \quad \underline{\hspace{2cm}} \quad 16 \text{ mL} \\ \times \quad \underline{\hspace{2cm}} \quad 40 \text{ mL} \\ \hline x = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol de NaOH} \end{array}$$

Agora, podemos encontrar a quantidade real de hidróxido de sódio utilizada na titulação com o ácido H_2S .

$$n_{NaOH} = 8,6 \cdot 10^{-3} - 5 \cdot 10^{-3} = 3,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

Sabendo que a proporção estequiométrica da reação é de 1 H_2S : 2 $NaOH$, temos que o número de mols do ácido H_2S é $3,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol} / 2 = 1,8 \cdot 10^{-3} \text{ mols}$. Dessa forma, podemos concluir que a concentração de H_2S é:

$$[H_2S] = \frac{n}{V} = \frac{1,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol}}{20 \cdot 10^{-3} \text{ L}} = 0,09 \text{ mol.L}^{-1}$$

Dessa forma, o item está correto.

Resposta: Certo



6. (CESPE - Química (IFF) - 2018) A figura I precedente mostra a variação do pH em função do volume de NaOH na titulação de 50,0 mL de uma solução de um ácido com uma solução de NaOH a 0,05 mol/L. A figura II mostra a segunda derivada da curva da figura I.

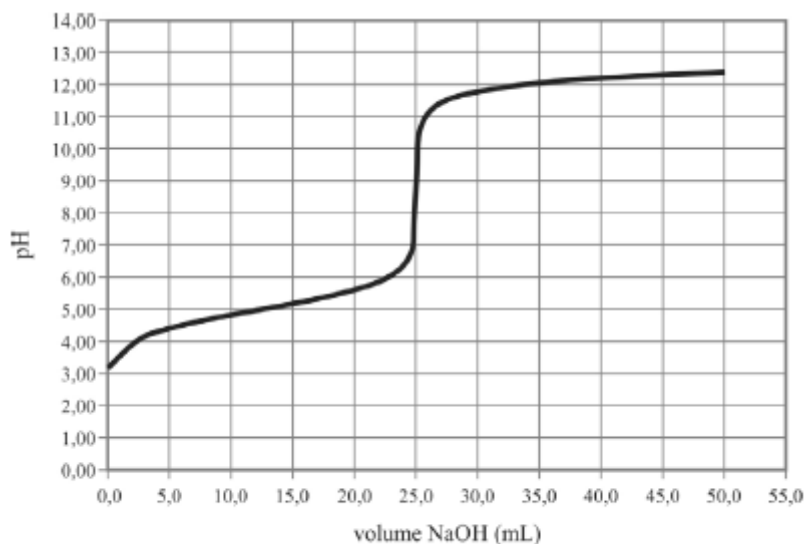


Figura I

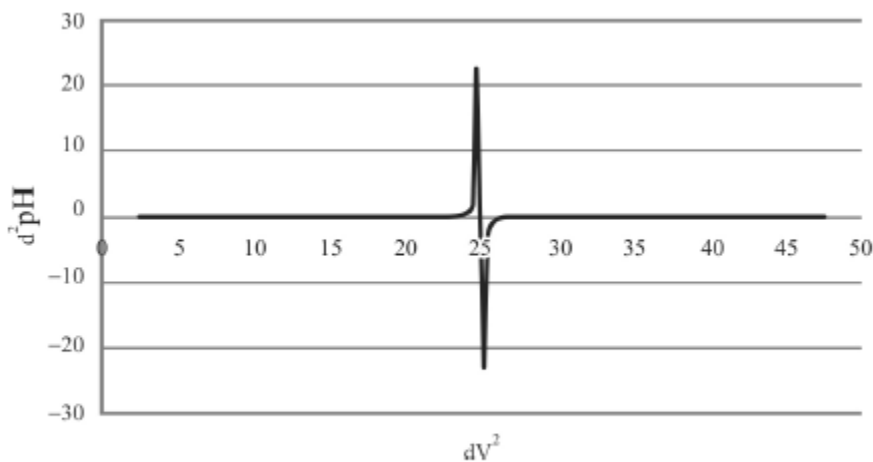


Figura II

Considerando essas informações, assinale a opção correta a respeito de volumetria e dos assuntos que esse tema suscita.

- a) A curva da figura I representa a titulação de um ácido forte.
- b) A constante de dissociação ácida do ácido titulado é 1×10^5 .
- c) O ácido titulado é um ácido diprótico.
- d) A concentração molar do ácido titulado é maior que a concentração molar da base utilizada.



e) O indicador alaranjado de metila ($pK_a = 3,46$) é eficiente para revelar corretamente o ponto final da titulação em questão.

Comentários:

Letra A: Incorreto. A curva da figura I representa a titulação de um **ácido fraco**, pois o pH no ponto de equivalência é acima de 7, se fosse um ácido forte seria exatamente 7. Além disso, o pH inicial desse ácido é acima de 3.

Letra B: Correto. Sabemos que o pH na metade do volume do ponto de equivalência tem o mesmo valor do pK_a do ácido, nesse caso o volume é igual a 12,5 mL e o pH é 5, logo o K_a do ácido é $1 \cdot 10^{-5}$.

Obs: Na questão há um erro de digitação, o certo seria 1×10^{-5} .

Letra C: Incorreto. Observe que há apenas um ponto de inflexão, por isso não se pode dizer que é um ácido diprótico, e sim **monoprótico**.

Letra D: Incorreto. A concentração da base é de $0,05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ e do ácido é de $0,025 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, ou seja, a **concentração do ácido é menor que da base**.

No ponto de equivalência:

$$\begin{aligned}n_{HX} &= n_{NaOH} \\ [HX] \times V_{HX} &= [NaOH] \times V_{NaOH} \\ [HX] \times 50\text{mL} &= 0,05 \times 25\text{mL} \\ [HX] &= 0,025 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\end{aligned}$$

Letra E: Incorreto. O **indicador alaranjado de metila não é eficiente**, pois em pH 3,46 não há ponto de inflexão.

Resposta: letra B

7. (CESPE - Professor Química - (SEDUC AL) - 2018) Considere que, para determinar a concentração de uma solução de H_2S , um químico tenha misturado uma alíquota de 20,0 mL dessa solução com 20,0 mL de uma solução-padrão de NaOH (αq) $0,430 \text{ mol/L}$. Após a reação de neutralização, ele determinou o excesso de NaOH na solução resultante por meio da titulação dessa solução com 20,0 mL de uma solução-padrão de $\text{HCl}_{(e)}$ $0,100 \text{ mol/L}$, usando fenolftaleína como indicador.

Considerando essas informações e que a viragem do indicador fenolftaleína ocorra na faixa de pH entre 8,2 e 9,8, julgue o item que se seguem.

No ponto de viragem da fenolftaleína, durante a titulação que envolve as soluções de NaOH e $\text{HCl}_{(e)}$, haverá um pequeno excesso de NaOH em relação ao $\text{HCl}_{(e)}$.

Comentários:



Pelos dados do enunciado sabemos que o ponto de viragem da fenolftaleína estar na faixa de pH 8,2 e 9,8. Em decorrência dessa faixa de viragem, o ponto final (V_f) só se dá em pH próximo a 10, ou seja, uma faixa básica, logo para que ocorra uma mudança de cor é necessário ter base em excesso. Por outro lado, o ponto de equivalência (V_{eq}) é exatamente em pH = 7,00, ponto em que todo ácido foi exatamente consumido pela base adicionada e não há ainda excesso de base.

Resposta: Certo

8. (CESPE) - Professor de Educação Básica (SEDF) - 2017) O teor de grupos funcionais básicos em um carbono ativado foi determinado por titulação ácido-base, de acordo com o seguinte procedimento: 1,000 g da amostra de carbono ativado foi agitado por 24 h com 50,0 mL de uma solução padrão de $HCl_{(aq)}$ 0,1000 mol/L. Durante a agitação, os grupos básicos do material foram neutralizados pelo ácido. Após filtração, alíquotas de 10,0 mL da solução ácida remanescente foram tituladas com uma solução padrão de NaOH 0,100 mol/L. O teor de grupos básicos no carbono ativado foi, então, determinado a partir da diferença entre as concentrações inicial e final da solução ácida, considerando-se que essa diferença se deva à neutralização completa dos grupos básicos presentes na superfície da amostra de carbono ativado.

indicador	faixa de viragem
azul de bromofenol	3,0 – 4,6
azul de bromotimol	6,0 – 7,6
fenolftaleína	8,2 – 10,0

Considerando a situação descrita e a tabela apresentada, que contém faixas de viragem de diferentes indicadores, julgue o item subsequente.

Se o volume gasto da solução padrão de NaOH tiver sido igual a 9,0 mL, então o teor de grupos funcionais básicos presentes na amostra é superior a 0,60 mmol/g.

Comentários:

Primeiramente, vamos calcular o número de mols de HCl presentes na solução inicial que foi agitada com o carbono ativado:

$$n_{HCl} = [HCl] \times V_{HCl}$$
$$n_{HCl} = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 50 \text{ mL} = 5 \text{ mmol}$$

Agora, podemos calcular o número de mols de ácido clorídrico remanescentes que foram titulados com NaOH 0,1 mol.L⁻¹, sabendo que a proporção estequiometria é de 1:1, temos:

$$n_{HCl} = n_{NaOH} = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 9 \text{ mL} = 0,9 \text{ mmol}$$



Como sabemos o número de mols presente na alíquota retirada para a titulação, podemos determinar o número de mols remanescente, que não reagiu com os grupos funcionais básicos:

$$\begin{array}{r} 0,9 \text{ mmol de HCl} \\ \times \\ \hline 10 \text{ mL} \\ \hline 50 \text{ mL} \\ \hline x = 4,5 \text{ mmol de HCl} \end{array}$$

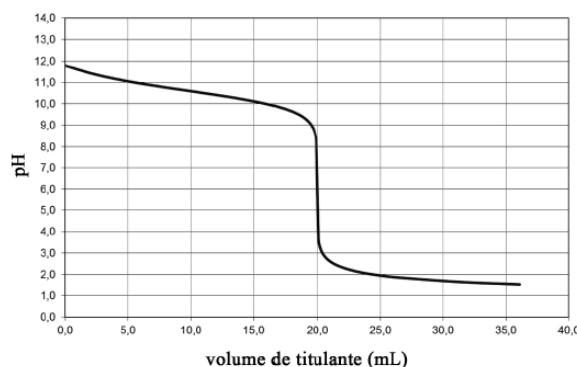
Por fim, podemos calcular o teor dos grupos básicos presentes no carvão a partir do número de mols inicial e remanescentes do ácido clorídrico:

$$\begin{aligned} n_{\text{HCl}} &= n_{\text{inicial}} - n_{\text{remanescente}} \\ n_{\text{HCl}} &= 5 \text{ mmol} - 4,5 \text{ mmol} = 0,5 \text{ mmol} \end{aligned}$$

Como a massa da amostra é de 1 g, o teor é igual a: **0,5 mmol/g**, ou seja, não é maior que 0,6mmol/g, item errado.

Resposta: Errado

9. (CEBRASPE - Perito Criminal Química (SDS/PE) - 2016)



Uma amostra de 50 mL de água recolhida de um aquário contendo dezenas de peixes mortos foi titulada com ácido clorídrico 0,01 mol/L. A curva do pH \times volume de HCR obtida para essa titulação e mostrada acima. A partir dessas informações e considerando que, nessa amostra de água, apenas uma das substâncias — para as quais os valores das constantes de dissociação ácida (K_a) ou básica (K_b) são fornecidos — está presente, assinale a opção que indica, corretamente, a substância titulada.

- a) metilamina, $K_b = 4,3 \times 10^{-4}$
- b) ácido benzóico, $K_a = 6,3 \times 10^{-5}$
- c) hidrazina, $K_b = 1,0 \times 10^{-6}$
- d) amônio, $K_a = 5,7 \times 10^{-10}$



Comentários:

O pH inicial da solução é aproximadamente 12 e, por isso, a substância presente no aquário é básica, podendo ser a substância da letra A ou da letra C.

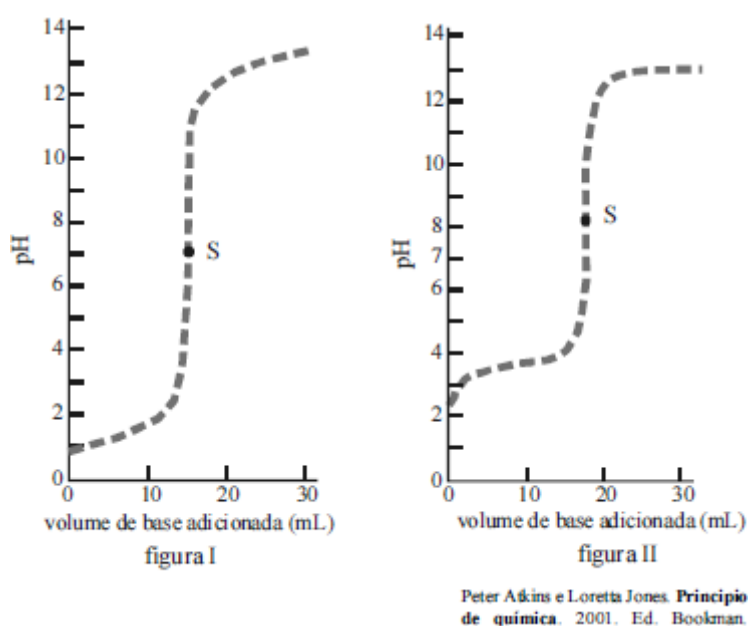
Sabemos que em 10 ml do ácido adicionado (titulante), a metade do volume do ponto de equivalência, a base presente apresenta sua capacidade máxima de tamponamento, quando $[B]=[BH^+]$. Sabemos ainda, por uma análise visual, que nesse ponto $pH \approx 10,5 = pK_a$. Portanto, podemos calcular o pK_a para as duas bases e selecionar a que possui pK_a mais próximo de 10,5 (Lembre-se que $pK_b = -\log K_b$ e que $pK_a + pK_b = 14$).

	K_b	pK_b	pK_a
a) metilamina	$4,3 \cdot 10^{-4}$	3,4	10,60
c) hidrazina	$1,0 \cdot 10^{-6}$	6,0	8,0

Analisando os resultados da tabela acima, percebe-se que a substância presente na água recolhida do aquário é ametilamina, pois seu $pK_a \approx 10,5$

Resposta: letra A

10. (CESPE - Professor/Química - SEDUC-CE – 2009)



Uma das técnicas usadas na determinação da concentração de um soluto é a titulação. Essa técnica é utilizada com frequência em laboratórios de pesquisa, indústria e laboratórios de análises clínicas e forense. Com base na técnica de titulação e nas figuras I e II acima, assinale a opção correta:

a) O gráfico da figura I representa a variação do pH na titulação de uma base forte com ácido fraco, em que o pH muda lentamente no início. No ponto estequiométrico, o valor de pH é 7

b) O gráfico da figura II representa a variação do pH na titulação de um ácido fraco com base forte. No ponto estequiométrico, o valor de pH será menor que 7



c) Os indicadores são corantes solúveis em água cuja cor depende do pH da solução. Eles são utilizados para se determinar o ponto estequiométrico da titulação, sendo que o indicador escolhido deve indicar o ponto final da titulação próximo ao ponto estequiométrico.

d) Na titulação de um ácido poliprótico, haverá somente um ponto estequiométrico, independente da quantidade de hidrogênios ácidos.

Comentários:

Letra A: incorreta. Note que o pH no início é muito baixo ($\text{pH} < 1$) e o pH no final é muito alto ($\text{pH} > 13$), típico de titulação ácido e base fortes. Com isso, a região de inflexão é maior, facilitando a visualização do ponto final.

Letra B: incorreta. Note que após um pequeno volume de base adicionada, o pH já se eleva consideravelmente para o patamar de $\text{pH} > 3,5$. Essa característica é típica da adição de base forte sobre ácido fraco.

Letra C: correta. A alternativa traz a correta definição de indicadores corantes. Além disso, é importante que o ponto final da titulação seja próximo ao ponto estequiométrico para diminuir o erro da titulação.

Letra D: incorreta. Um ácido diprótico apresentará 2 pontos estequiométricos e um ácido poliprótico, mais de 2.

Resposta: letra C

11. (CESPE - Químico - FUB) Um fertilizante de caráter ácido pode ter a sua concentração em uma amostra determinada por titulação com uma solução padrão primário de hidróxido de sódio.

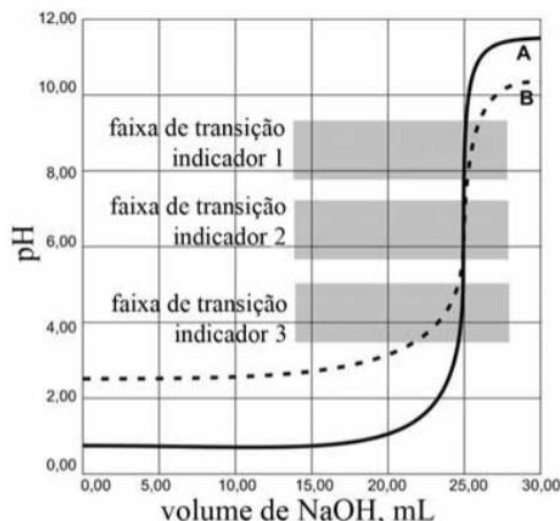
Comentários:

O erro da questão é mencionar que o hidróxido sódio pode ser utilizado como padrão primário. Para quem ainda não pesou hidróxido sódio, eu conto: essa substância é bastante higroscópica e, por isso, durante a pesagem o reagente no estado sólido vai ficando úmido por absorver a umidade presente na atmosfera. DICA: lembre-se que muitos oxidantes fortes são higroscópicos e, por isso, não podem ser utilizados como padrão primário, já que nem sua massa e nem sua concentração são estáveis ao longo do tempo.

Resposta: errado

12. (Adaptado de CESPE - Químico - FUB)





Com base no gráfico, julgue os itens abaixo:

1- A figura mostra a titulação de um ácido fraco com uma base forte

2- Qualquer um dos três indicadores ácido base mostrados na figura podem ser usados para titulação de soluções mais diluídas.

Comentários:

Item 1- Errado. Conforme estudamos, os formatos ilustrados no enunciado são correspondentes à titulação entre ácido e base fortes. A diferença entre as curvas A e B é a concentração das espécies envolvidas: mais concentradas em A, e menos concentradas em B.

Item 2- Errado. Conforme veremos em mais detalhes adiante, o indicador deve apresentar faixa de viragem estreita, próxima ao ponto de equivalência e contida na região de inflexão. Desta forma, notamos que os três indicadores são úteis para a curva A, mais concentrada, mas apenas o indicador 2 é recomendado para a curva B, menos concentrada.

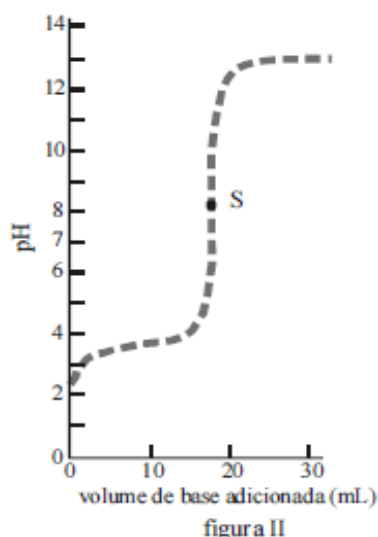
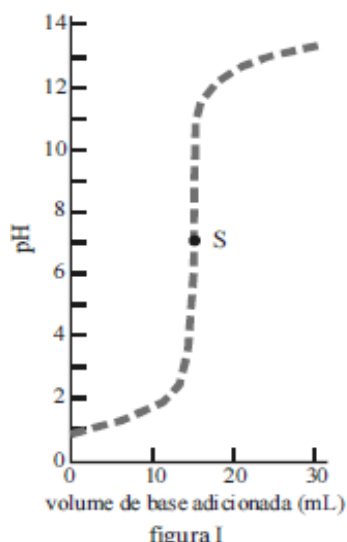
Respostas:

1 - Errado

2 - Errado

13. (Adaptado CESPE - Professor/Química - SEDUC-CE)





Assinale a opção correta:

- a) Gráfico I: titulação de base forte com ácido fraco e $PE=7$
- b) Gráfico II: titulação de ácido fraco com base forte e $PE<7$
- c) Gráfico II: titulação de ácido fraco com base forte e $PE>7$
- d) Gráfico I: titulação de ácido forte com base fraca e $PE=7$

Comentários:

Questão muito interessante porque estabelece o paralelo visual entre a curva envolvendo apenas espécies fortes e a curva de ácido fraco e base forte.

Vamos analisar cada um dos gráficos e a partir daí encontraremos a alternativa correta:

Gráfico da esquerda: titulação de ácido forte com base forte. Ponto de equivalência (PE) igual a 7,00 devido a autoionização da água.

Gráfico da direita: titulação de ácido fraco com base forte. Ponto de equivalência (PE) maior que 7,00 já que, após neutralização total do ácido fraco (HA), haverá em solução apenas a sua forma básica A^- que é uma base fraca.

Resposta: letra C



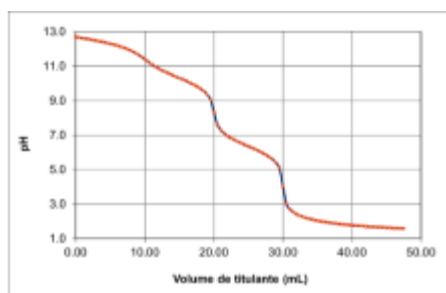


QUESTÕES COMENTADAS - FGV

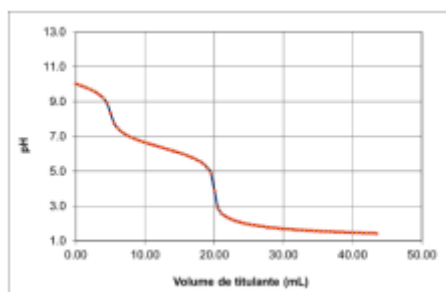
Titulação ácido-base

1. (FGV - TecGes Admin - ALEMA - 2023) A alcalinidade é um parâmetro analítico muito importante para a definição de usos e tratamentos de águas e esgotos. Uma vez que a alcalinidade de águas superficiais é principalmente uma função das concentrações de carbonatos, bicarbonatos e de hidróxidos livres, a medida é tomada como uma indicação da concentração desses constituintes. Para a análise de alcalinidade, 20,0 mL de amostra foram titulados contra HCl 0,100 mol.L⁻¹. A análise revelou que a alcalinidade da amostra é devida apenas à presença de carbonatos. A curva que melhor representa essa titulação é:

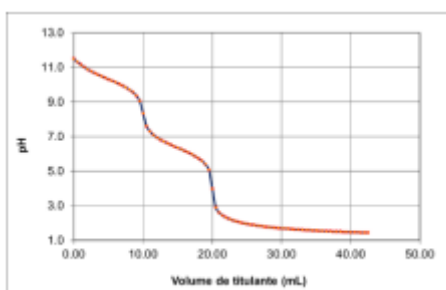
A)



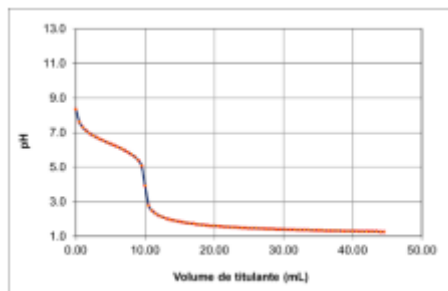
B)



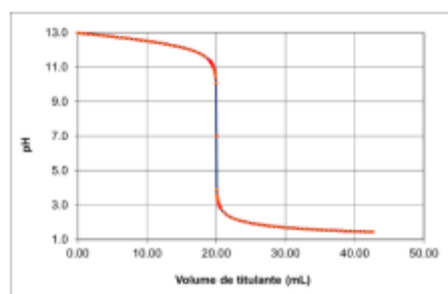
C)



D)



E)



Comentários:

Essa questão solicita a identificação do gráfico que melhor representa a titulação de uma solução contendo carbonato (CO_3^{2-}), bicarbonato (HCO_3^-) e OH^- . Inicialmente, o bicarbonato se dissocia formando H^+ e CO_3^{2-} . Nesse sentido, o gráfico deve começar com um pH em torno de 8, o que indica uma solução alcalina, mas não excessivamente alta, em razão da presença de bicarbonato.

A titulação de bicarbonatos ocorre em duas etapas. Na primeira, quando ocorre a adição do ácido clorídrico (HCl) na solução, os íons carbonato (CO_3^{2-}) reagem com esse ácido, formando bicarbonato (HCO_3^-). Na segunda etapa, o bicarbonato reage com mais HCl, formando ácido carbônico (H_2CO_3), que se dissocia quase que instantaneamente em gás carbônico (CO_2) e água (H_2O). Portanto, cada etapa de reação corresponde a um salto de pH na curva de titulação. Conclui-se que a curva que melhor representa essa titulação possui dois pontos de inflexão, que correspondem às duas etapas de reação do carbonato com o ácido, e pH inicial não é muito elevado.

Resposta: Letra B.

2. (FGV - TecGes Admin - ALEMA - 2023) O bórax ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, massa molar = $381,37 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) é um padrão primário frequentemente usado para a padronização de soluções ácidas. A equação química nesta titulação é: $\text{B}_4\text{O}_7^{2-} + 2 \text{H}^+ + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 4 \text{H}_3\text{BO}_3$. Na rotina de padronização de uma solução de ácido clorídrico, 381,4 mg de bórax foram quantitativamente transferidos para Erlenmeyer, sendo dissolvidos completamente em 100mL de água. Três gotas de alaranjado de metil foram adicionados e procedeu-se à titulação contra solução de HCl (na bureta). Na titulação, 20,0mL de solução de HCl foram consumidos. A concentração da solução de HCl, em $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, é, aproximadamente, igual a:

a) 0,025.

b) 0,050.



- c) 0,100.
- d) 0,250.
- e) 0,500.

Comentários:

A questão envolve a padronização de uma solução de ácido clorídrico com bórax. A reação ocorre em proporção de 1 mol de bórax para 2 mols de HCl, segundo a equação de titulação fornecida.

Primeiramente, é necessário calcular a quantidade de substância (em mols) de bórax usada na reação. Como o bórax é um padrão primário, a quantidade de mols pode ser calculada dividindo a massa do bórax pela sua massa molar:

$$n_{\text{bórax}} = m/m.\text{molar} = 381,4 \text{ mg} / 381,37 \text{ g.mol}^{-1} = 0,001 \text{ mol} \text{ (Observada a conversão de mg para g)}$$

Sabendo que a reação ocorre em proporção de 1:2 (bórax:HCl), então a quantidade de mols de HCl é o dobro da quantidade de mols de bórax:

$$n_{\text{HCl}} = 2x n_{\text{bórax}} = 2 \times 0,001 \text{ mol} = 0,002 \text{ mol}$$

A concentração da solução de HCl pode ser calculada dividindo a quantidade de substância (em mols) pelo volume da solução (em litros):

$$C_{\text{HCl}} = n/v = 0,002 \text{ mol} / 0,020 \text{ L} = 0,100 \text{ mol.L}^{-1}$$

Resposta: letra C.

3. (FGV - Analista de Saneamento (COMPESA) - 2018) Na utilização de carbonato de sódio como padrão primário foi pesado 2,650 g de carbonato de sódio anidro PA, previamente dessecado a 200 °C durante uma hora. Esse sólido foi dissolvido, num béquer, com água deionizada e transferido para um balão de 500 mL completando assim esse volume. 10 mL dessa solução de carbonato de sódio serão utilizados, numa titulação, para padronizar uma solução 0,1 mol.L⁻¹ de ácido clorídrico com alaranjado de metila como indicador. O volume previsto de titulado que deverá ser gasto nesse processo, considerando nenhum tipo de perda será de:

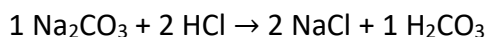
Dados: massas molares (g.mol⁻¹) C= 12; O=16; Na= 23.

- a) 5 mL.
- b) 10 mL.
- c) 30 mL.
- d) 35 mL.
- e) 40 mL.

Comentários:



Por meio dos dados apresentados no enunciado da questão, podemos deduzir a seguinte equação balanceada da titulação:



Por meio dessa equação, temos a seguinte relação:



$$\text{MM (Na}_2\text{CO}_3) = (23 \cdot 2) + 12 + (16 \cdot 3) = 106 \text{ g/mol}$$

A questão fornece a massa de carbonato de sódio, então podemos calcular a sua concentração em mol/L:

$$[\text{Na}_2\text{CO}_3] = \frac{m}{\text{MM} \times V}$$
$$[\text{Na}_2\text{CO}_3] = \frac{2,65\text{g}}{106\text{g/mol} \times 0,5\text{L}}$$
$$[\text{Na}_2\text{CO}_3] = 0,05\text{mol.L}^{-1}$$

Agora, podemos estruturar a regra de três:

$$\begin{array}{ccc} 1 \text{ mol de Na}_2\text{CO}_3 & & 2 \text{ mol de HCl} \\ 0,05 \text{ mol.L}^{-1} \times 10 \text{ mL} & \xleftrightarrow{\hspace{10em}} & 0,1 \text{ mol.L}^{-1} \times V_{\text{HCl}} \\ & \xleftarrow{\hspace{10em}} & \\ & V_{\text{HCl}} = 10 \text{ mL de HCl} & \end{array}$$

Resposta: letra B

4. (FGV - Analista de Saneamento (COMPESA) - 2016) Para padronizar uma solução de ácido clorídrico, um analista pesou 0,764 g de bórax e transferiu quantitativamente para um erlenmeyer, dissolvendo em 50 mL de água destilada. Esta solução foi titulada até coloração rosa com o ácido clorídrico em presença de três gotas do indicador vermelho de metila consumindo 40,00 mL do ácido clorídrico.

A concentração do ácido titulado (em mol.L⁻¹) é igual a

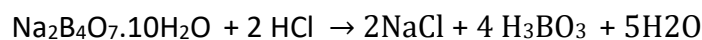
Dados: Massa molar do bórax (Na₂B₄O₇·10H₂O) = 382g.mol⁻¹

- a) 0,0300.
- b) 0,0800.
- c) 0,100.
- d) 0,150.
- e) 0,200.



Comentários:

Novamente, por meio da equação balanceada, temos a seguinte relação:

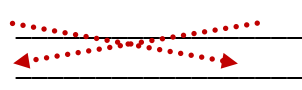


1 mol de $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ _____ 2 mols de HCl

A questão fornece a massa de boráx, então podemos calcular o seu número de mols:

$$n_{\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}} = \frac{m}{\text{MM}}$$
$$n_{\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}} = \frac{0,764 \text{ g}}{382 \text{ g/mol}}$$
$$n_{\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}} = 0,002 \text{ mol}$$

Agora, podemos estruturar a regra de três:

1 mol de $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$		2 mol de HCl
0,002 mol		x mol de HCl
	$x = 0,004 \text{ mol de HCl}$	

Sabendo que concentração molar é a razão entre o número de mols e volume, temos:

$$[\text{HCl}] = \frac{n}{V}$$
$$[\text{HCl}] = \frac{0,004 \text{ mol}}{40 \cdot 10^{-3} \text{ L}} = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Resposta: letra C

5. (FGV - Assistente de Saneamento e Gestão (COMPESA) - 2016) Na determinação da concentração de uma solução de ácido sulfúrico foi transferida uma alíquota de 25,00 mL da solução ácida para um erlenmeyer e posteriormente foram adicionadas 5 gotas de vermelho de metila. Com a utilização de uma bureta contendo uma solução $0,100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ de hidróxido de sódio, a solução ácida foi titulada gastando-se nessa titulação 24,00 mL da solução alcalina. O valor da concentração, em $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, da solução de ácido sulfúrico é

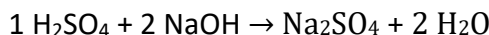
- a) 0,192.
- b) 0,096.
- c) 0,074.
- d) 0,048.



e) 0,037.

Comentários:

Por meio da equação balanceada, temos a seguinte relação:



1 mol de H_2SO_4 _____ 2 mols de NaOH

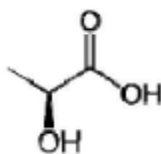
Desta forma, encontraremos a solução por meio da resolução de apenas 1 regra de três, como se vê abaixo.

$$\begin{array}{ccc} 1 \text{ mol de } \text{H}_2\text{SO}_4 & \xrightarrow{\hspace{2cm}} & 2 \text{ mols de NaOH} \\ (C \times 25 \cdot 10^{-3} \text{ L}) \text{ de } \text{H}_2\text{SO}_4 & & (0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 24 \cdot 10^{-3} \text{ L}) \text{ de NaOH} \\ & & C = 0,048 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ de } \text{H}_2\text{SO}_4 \end{array}$$

Resposta: letra D

6. (FGV - Professor (SEDUC AM) - 2014) A determinação da acidez do leite é uma das medidas mais usadas no controle da matéria-prima pela indústria leiteira. O teste é usado para classificar o leite e também como um guia para controle da manufatura de produtos como o queijo.

A acidez titulável é expressa em porcentagem (massa/volume) de ácido láctico, representado pela fórmula estrutural a seguir:



Em um ensaio, uma alíquota de 10 mL de amostra de leite foi colocada em um erlenmeyer e adicionou-se duas gotas de fenolftaleína. A titulação da amostra consumiu 1,68 mL de solução de NaOH 0,100 mol.L.

A acidez do leite na amostra, expressa em porcentagem, (massa/volume) é de

Dados: Massas molares: H= 1 g.mol⁻¹; C= 12 g.mol⁻¹; O= 16 g.mol⁻¹.

a) 0,076 %.

b) 0,15 %.

c) 0,30 %.

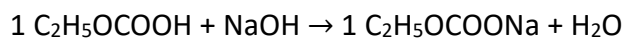
d) 1,5 %.

e) 7,6%.



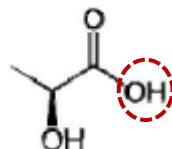
Comentários:

Novamente, por meio da equação balanceada, temos a seguinte relação:



1 mol de ácido láctico _____ 1 mols de NaOH

Note que na representação estrutural do ácido láctico, temos um hidrogênio ionizável do ácido carboxílico, a qual é o mais ácido da molécula.



Estruturando as seguintes regra de três, conseguimos determinar a massa de ácido láctico em 100 mL:

$$\begin{array}{ccc} 1 \text{ mol de ácido láctico} & \xrightarrow{\hspace{2cm}} & 1 \text{ mols de NaOH} \\ (C \times 10 \cdot 10^{-3} \text{ L}) \text{ de ácido láctico} & & (0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 1,68 \cdot 10^{-3} \text{ L}) \text{ de NaOH} \\ & & C = 0,0168 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ de ácido láctico} \end{array}$$

$$\begin{array}{ccc} 1 \text{ mol de ácido láctico} & \xrightarrow{\hspace{2cm}} & 90 \text{ g de ácido láctico} \\ 0,0168 \text{ mol de ácido láctico} & & x \text{ g de ácido láctico} \\ & & x = 1,51 \text{ g de ácido láctico} \end{array}$$

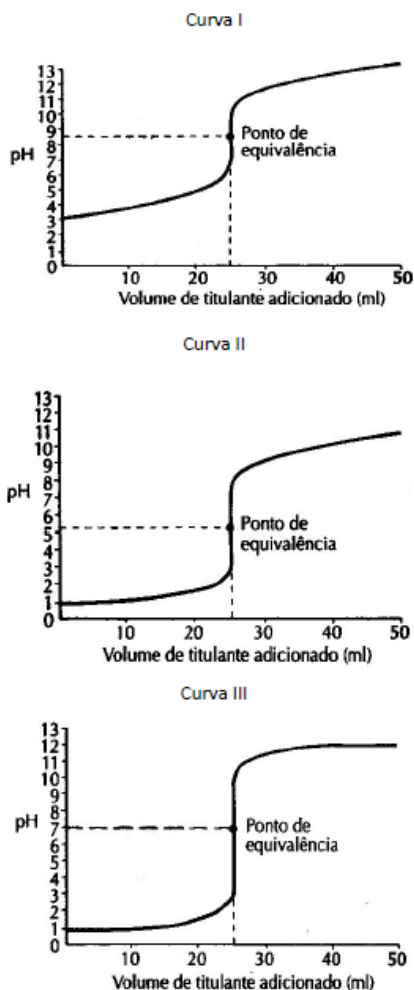
$$\begin{array}{ccc} 1,51 \text{ g de ácido láctico} & \xrightarrow{\hspace{2cm}} & 1000 \text{ mL} \\ m & & 100 \text{ mL} \\ & & x = 0,151 \text{ g} / 100 \text{ mL de ácido láctico} \end{array}$$

Logo, a porcentagem de ácido láctico (m/v) é 0,15%.

Resposta: letra B

7. (FGV - Técnico (SUSAM) - 2014) As curvas de pH a seguir representam titulações ácido-base com diferentes pontos de equivalência, nas quais o titulante corresponde à solução de concentração conhecida que é adicionada ao analito.





A partir da análise desses gráficos, assinale a afirmativa correta.

- a) A curva I representa a titulação de uma solução cujo analito é uma base fraca e o titulante é um ácido forte.
- b) A curva I representa a titulação de uma solução cujo analito é um ácido fraco e o titulante é uma base forte.
- c) A curva II representa a titulação de uma solução cujo analito é uma base forte e o titulante é um ácido forte.
- d) A curva III representa a titulação de uma solução cujo analito é uma base forte e o titulante é um ácido fraco.
- e) A curva III representa a titulação de uma solução cujo analito é ácido forte e o titulante é uma base fraca.

Comentários:

Letra A: Incorreta. Observamos que a curva I de titulação começa com pH do ácido, ou seja, **o analito é um ácido e o titulante é uma base**. Olhando para o ponto de equivalência, temos pH acima de 7, ou seja, trata-



se de um ácido fraco titulado com uma base forte, ou seja, após neutralização total do ácido fraco (HA), haverá em solução apenas a sua forma básica A^- que é uma base fraca.

Letra B: Correta. Como foi respondido no item A, temos uma titulação de um analito que é um ácido fraco e um titulante que é uma base forte.

Letra C: Incorreta. Na curva II podemos observar que o pH inicial é ácido, então o analito é um ácido e o titulante uma base. Observamos, no ponto de equivalência, que o pH é abaixo de 7, então temos **um ácido forte titulado com uma base fraca.**

Letra D: Incorreta. A curva III é bem típica de uma titulação de um **ácido forte e uma base forte** com ponto de equivalência igual a 7.

Letra E: Incorreta. Mesma resposta do item D.

Resposta: letra B



QUESTÕES COMENTADAS - IDECAN

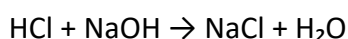
Titulação ácido-base

1. (IDECAN - Per Crim (COGERP SE)/COGERP SE/Área 7/2023) Uma solução de ácido clorídrico foi utilizada para a neutralização de 50g de soda cáustica (NaOH) com pureza de 90%. Para tal reação de neutralização foi consumido exatamente 500 ml de solução. Assinale a alternativa que contém a concentração de HCl da solução utilizada na neutralização:

- a) 0,563 mol /L.
- b) 1,125 mol/L.
- c) 1,250 mol/L.
- d) 2,250 mol/L.
- e) 2,500 mol/L.

Comentários:

A reação de neutralização entre o ácido clorídrico (HCl) e o hidróxido de sódio (NaOH) é dada pela equação:



Observa-se que a estequiometria entre HCl e NaOH é 1:1, assim o número de mols de HCl é igual ao número de mols de NaOH.

A massa molar do NaOH é 40 g/mol, então, 50g de NaOH contém $(50/40) = 1,25$ mol.

Porém, foi informado que a NaOH tem pureza de 90%, então, o número de mols de NaOH na amostra é $(1,25 \text{ mol} \times 0,90) = 1,125$ mol.

A concentração (C) é dada por $C = n/V$, onde n é o número de mols e V é o volume em litros. Como o volume é 500 ml, isso equivale a 0,5 L.

Portanto, a concentração de HCl é $(1,125 \text{ mol} / 0,5 \text{ L}) = 2,250 \text{ mol/L}$.

Resposta: letra D.

2. (IDECAN - Técnico em Laboratório (IF PB) - 2019) O ponto final de uma titulação de 5mL de uma solução de NaOH com HCl ($0,2 \text{ mol.L}^{-1}$) foi observado quando foram adicionados 20mL de HCl. Assinale a alternativa que indica corretamente a concentração obtida durante a titulação da solução de NaOH.

- a) $0,08 \text{ mol.L}^{-1}$
- b) $0,4 \text{ mol.L}^{-1}$
- c) $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$



d) $0,8 \text{ mol.L}^{-1}$

e) $0,004 \text{ mol.L}^{-1}$

Comentários:

Essa questão envolve titulação de ácidos e bases fortes, dessa forma, sabendo que a estequiometria entre eles é de 1:1, podemos dizer que:

$$n_{\text{HCl}} = n_{\text{NaOH}}$$

$$\begin{aligned} [\text{NaOH}] \times V_{\text{NaOH}} &= [\text{HCl}] \times V_{\text{HCl}} \\ [\text{NaOH}] \times 5\text{mL} &= 0,2\text{mol.L}^{-1} \times 20\text{mL} \\ [\text{NaOH}] &= 0,8\text{mol.L}^{-1} \end{aligned}$$

Obs: não foi necessário transformar mL em litros porque a unidade mL, de um lado da igualdade, anula do outro lado.

Resposta: letra D

3. (IDECAN - Técnico de Nível Superior (UERN) - 2016) As titulações de neutralização são largamente empregadas para determinar as quantidades de ácidos e bases. Além disso, podem ser utilizadas para monitorar o progresso das reações que produzem ou consomem íons hidrogênio. Em química clínica, por exemplo, a pancreatite pode ser diagnosticada pela medida da atividade da lipase sérica. Sobre titulação de neutralização, analise as afirmativas a seguir.

I. O ácido nítrico é raramente utilizado como solução padrão, em virtude de suas propriedades oxidantes que o potencializam a promover reações laterais indesejáveis.

II. O pH, durante a titulação de 50 mL de NaOH $0,0500 \text{ mol/L}$ com HCl $0,1000 \text{ mol/L}$ após a adição de 24,50 mL de reagente, é 6,93. (Dados: $\log 1,49 = 0,17$.)

III. Em geral, os aminoácidos não podem ser quantitativamente determinados pela titulação direta porque o ponto final para a completa protonação ou desprotonação do *zwitterion* é frequentemente difícil de ser observado.

Está(ão) correta(s) apenas a(s) afirmativa(s)

a) III.

b) I e II.

c) I e III.

d) II e III.

Comentários:



Item I: Correto. As soluções padrão de ácido nítrico são raramente utilizadas em virtude de suas propriedades oxidantes.

Item II: Incorreto. Da interpretação do enunciado, podemos identificar que o titulante é o HCl 0,1 mol/L e que a neutralização foi parcial, já que, conforme reação abaixo, notamos que a relação entre o ácido e a base é de 1:1 e que foram adicionados 24,5 mL de titulante sobre os 50 mL do titulado (NaOH). Sabendo da relação estequiométrica entre o ácido e a base é 1:1, podemos calcular o número de mols de cada um:

$$\begin{aligned}n_{\text{NaOH}} &= [\text{NaOH}] \times V_{\text{NaOH}} \\n_{\text{NaOH}} &= 0,05 \text{ mol.L}^{-1} \times 50 = 2,5 \text{ mmol} \\n_{\text{HCl}} &= [\text{HCl}] \times V_{\text{HCl}} \\n_{\text{HCl}} &= 0,1 \text{ mol.L}^{-1} \times 24,5 = 2,45 \text{ mmol}\end{aligned}$$

Agora, podemos calcular o pH da solução (antes do ponto de equivalência) utilizando a concentração remanescente de hidróxido de sódio, já que temos uma titulação de ácido forte e base forte:

$$n_{\text{NaOH}} (\text{que não reagiu}) = 2,5 \text{ mmol} - 2,45 \text{ mmol} = 0,05 \text{ mmol}$$

Logo, a concentração de OH^- que não reagiu consiste no número de mols dividido pelo volume final [50 mL (inicial) + 24,5 mL (gotejado)].

$$[\text{NaOH}] = \frac{n}{V} = \frac{0,05 \text{ mmol}}{74,5 \text{ mL}} = 6,7 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$$

Sabendo que $[\text{NaOH}] = [\text{OH}^-] = 6,7 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, podemos encontrar o pH da solução:

$$\begin{aligned}\text{pOH} &= -\log [\text{OH}^-] \\ \text{pOH} &= -\log 6,7 \cdot 10^{-4} \\ \text{pOH} &= 3,2 \\ \text{pH} + \text{pOH} &= 14 \\ \text{pH} &= 10,8\end{aligned}$$

Item III: Correto. É realmente raro utilizar a titulação direta na quantificação de aminoácidos, pois é bastante difícil conseguir observar o ponto final da titulação na completa protonação ou desprotonação do zwitterion que é um íon dipolar - um composto químico neutro, porém com cargas opostas em diferentes átomos.

Resposta: letra C

4. (IDECAN - Colégio Pedro II - 2015) Foi realizada uma titulação de 50 mL de uma solução de um diácido fraco de concentração 0,1 mol/L. Como titulante foi utilizada solução de NaOH a 0,1 mol/L. O volume gasto para atingir o ponto de equivalência nessa titulação foi de 50 mL. Escolha, dentre as opções, o indicador (dada a faixa de viragem) menos apropriado para a titulação, considerando um erro de 1%.

(Dados para o diácido: $\text{pK}_{a1} = 3$ e $\text{pK}_{a2} = 8$.)



- a) Indicador A (2 – 4).
- b) Indicador B (4,5 – 5)
- c) Indicador C (3,2 – 5,5).
- d) Indicador D (5 – 6).

Comentários:

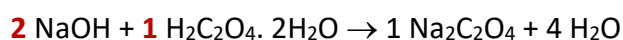
Devemos escolher o indicador que apresente ponto de viragem mais próximo do pH no ponto de equivalência. Além disso, é ideal que todo o intervalo de viragem do indicador esteja contido na região de inflexão, garantindo uma identificação do ponto final mais próximo do ponto de equivalência. E, na questão temos dois pontos de equivalência, pois é um diácido, com $pK_{a1} = 3$ e $pK_{a2} = 8$. Então, sabendo que a mudança de cor do indicador será percebida quando $pH = pK_{ind} \pm 1$, podemos concluir que apenas o **indicador A** não é apropriado para a titulação, pois sua faixa de viragem não compreende os valores de pH do ponto de equivalência.

Resposta: letra A

5. (IDECAN - Técnico em Química (CNEN) - 2014) Um analista recebeu uma solução de NaOH 0,5 mol/L (NaOH – MM = 40 g/mol) para ser padronizada. Nesta padronização, foi usado, adequadamente como padrão primário, o ácido oxálico dihidratado ($H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ – MM = 126,07 g/mol) convenientemente preparado. O analista mediu uma massa equivalente a 0,8303 g de ácido oxálico dihidratado e a diluiu em 100 mL de água em um *Erlenmeyer*, adicionando algumas gotas de fenolftaleína. O analista encheu uma bureta de 50 mL com a solução de NaOH e iniciou a titulação dos 100 mL da solução de ácido oxálico. O ponto de viragem, em que a fenolftaleína tornou-se violeta, foi alcançado quando o volume NaOH da bureta era de 27,3 mL e a titulação parou. Assinale a alternativa que apresenta o valor da concentração padrão de NaOH.

- a) 0,4435 mol/L.
- b) 0,4762 mol/L.
- c) 0,5001 mol/L.
- d) 0,5123 mol/L.
- e) 0,5674 mol/L.

Comentários:



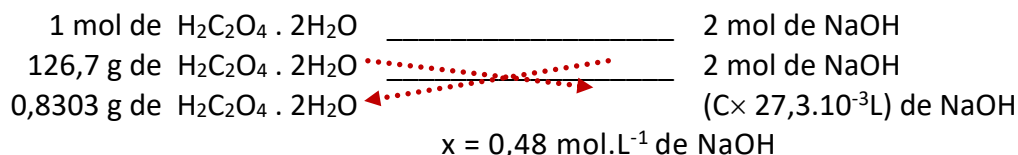
Por meio da equação balanceada acima, temos a seguinte relação:



É conveniente reescrevermos a relação acima, substituindo 1 mol de $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ por 126,07 g, como segue:



Agora, podemos estruturar a regra de três:



O item mais próximo da resposta é o B.

Resposta: letra B

6. (IDECAN - Perito Criminal - PEFOCE - 2021) Preparou-se uma solução aquosa a partir da solubilização de 0,5g de fertilizante fosfatado. O íon PO_4^{3-} foi precipitado como Ag_3PO_4 a partir da adição de 20mL de AgNO_3 $0,4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. O excesso de AgNO_3 foi retrotitulado com 5,2 mL de KSCN $0,17 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. A porcentagem aproximada de fósforo na amostra de fertilizante é

[Ma(u)Ag=108;K=39;S=32;P=31;O=16;N=14;C=12]

- a) 1,8%.
- b) 14,7%.
- c) 16,5%.
- d) 44,1%.
- e) 49,6%.

Comentários:

Primeiramente devemos estruturar e balancear as duas equações envolvidas na questão, como segue:



O próximo passo é determinar a quantidade de mols de nitrato de prata que realmente reagiu com íons PO_4^{3-} , para isto, devemos calcular a quantidade de mols de nitrato de prata adicionado para precipitar PO_4^{3-} e a quantidade de mols de nitrato de prata que não reagiu com os íons PO_4^{3-} (excesso).

$$n_{\text{adicionado}} = n_{\text{reagiu}} + n_{\text{excesso}}$$

Número de mols de nitrato de prata adicionado na solução:



$$\text{AgNO}_3 \ n = C.V \rightarrow n = 0,4 \text{ mol/L} \times 0,02 \text{ L} = 0,008 \text{ mol}$$

Número de mols de nitrato de prata adicionado em excesso:

$$\text{AgNO}_3 \ n = C.V \rightarrow n = 0,17 \text{ mol/L} \times 0,0052 \text{ L} = 0,000884 \text{ mol}$$

Note que no segundo cálculo, como 1 mol de AgNO_3 está para 1 mol de KSCN , então a quantidade de mols de KSCN adicionada será igual a quantidade de mols de AgNO_3 que reagiu, uma vez que a proporção é 1:1.

Número de mols de nitrato de para que reagiu:

$$n_{\text{reagiu}} = n_{\text{adicionada}} - n_{\text{excesso}}$$

$$n_{\text{reagiu}} = 0,008 \text{ mol} - 0,000884 \text{ mol}$$

$$n_{\text{reagiu}} = 0,007116 \text{ mol de AgNO}_3$$

Conforme a equação de precipitação balanceada, sabemos que a proporção é de 3 mols de AgNO_3 para 1 mol de PO_4^{-3} , logo podemos estrutura a seguinte regra de três:

3 mols de AgNO_3		1 mol de PO_4^{-3}
3 mols		1 mol
0,007116 mol		x g
	x = 0,00237 mol de PO_4^{-3}	

Agora, vamos obter da seguinte forma o percentual de P na amostra:

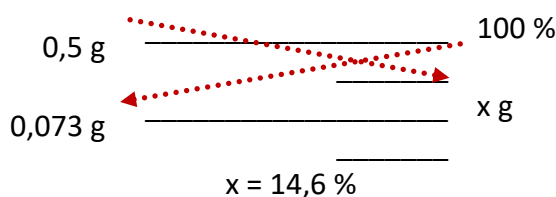


$$M = 31 + (16 \times 4) = 95 \text{ g/mol}$$

1 mol		95 g
0,00237 mol		x
	x = 0,225 g de PO_4^{-3}	

PO_4^{-3}		P
95g		31g
0,225 g		x g
	x = 0,073 g de P	





Resposta: letra B

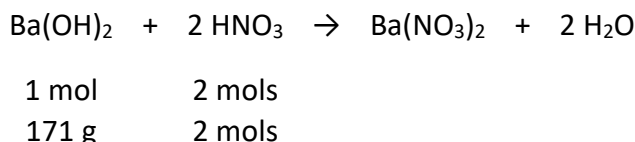
7. (IDECAN - Auxiliar de Perícia de 1ª Classe - PEFOCE - 2021) Uma solução com excesso de hidróxido de bário ($\text{Ba}(\text{OH})_2$) foi titulada com 25mL de HNO_3 $0,012 \text{ mol L}^{-1}$. A massa de hidróxido de bário neutralizada no processo foi de aproximadamente:

[Ma(u):Ba=137;O=16;N=14;H=1]

- a) 17 mg.
- b) 26 mg.
- c) 51 mg.
- d) 78 mg.
- e) 103 mg.

Comentários:

Primeiramente, precisamos descobrir qual é a proporção da reação entre o hidróxido de bário e o ácido nítrico. Assim, conseguimos concluir que duas moléculas de ácido são necessárias para reagir com uma molécula do hidróxido. A massa molar do $\text{Ba}(\text{OH})_2$ é 171 g/mol, por isso 171 gramas de hidróxido reagem com 2 mols de ácido.



Agora, basta encontrarmos qual o número de mols de ácido nítrico gasto na neutralização.

$$n_{\text{HNO}_3} = 25 \times 10^{-3} \text{ L} \times 0,012 \text{ mol/L} = 3 \times 10^{-4} \text{ mol de HNO}_3$$

Então, podemos construir uma regra de três, para saber qual a massa de hidróxido consumida.

$$\begin{array}{ccc} 171 \text{ g Ba}(\text{OH})_2 & & 2 \text{ mols HNO}_3 \\ x & & 3 \times 10^{-4} \text{ mol HNO}_3 \\ x = 25,65 \text{ mg Ba}(\text{OH})_2 & & \end{array}$$

Portanto, foram neutralizados, aproximadamente, 26 mg de hidróxido de bário, e a **alternativa B** é a correta.

Resposta: letra B

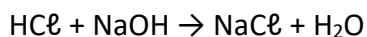


8. (IDECAN - Técnico de Laboratório - IFPB - 2019) O ponto final de uma titulação de 5mL de uma solução de NaOH com HCl (0,2 mol.L⁻¹) foi observado quando foram adicionados 20mL de HCl. Assinale a alternativa que indica corretamente a concentração obtida durante a titulação da solução de NaOH.

- a) 0,08 mol.L⁻¹
- b) 0,4 mol.L⁻¹
- c) 0,2 mol.L⁻¹
- d) 0,8 mol.L⁻¹
- e) 0,004 mol.L⁻¹

Comentários:

Primeiramente, é preciso entender qual é a reação que está acontecendo.



Isso nos mostra que a reação é 1:1, ou seja, para cada 1 mol de HCl são gastos 1 mol de NaOH. Agora, basta calcular quantos mols de HCl foram gastos.

$$\begin{aligned}n &= C \cdot V \\n &= \frac{0,2 \text{ mol}}{1 \text{ L}} \times 0,020 \text{ L} \\n &= 0,004 \text{ mol}\end{aligned}$$

Como foram gastos 0,004 mol de HCl, então também havia 0,004 mol de NaOH na solução. Mas a solução de NaOH era de apenas 5 mL. Sendo assim, basta calcular agora a concentração da solução de NaOH.

$$\begin{aligned}C &= \frac{n}{V} \\C &= \frac{0,004 \text{ mol}}{0,005 \text{ L}} \\C &= 0,8 \text{ mol.L}^{-1}\end{aligned}$$

Portanto, a **alternativa D** é a correta.

Resposta: letra D





QUESTÕES COMENTADAS - VUNESP

Titulação ácido-base

1. (VUNESP - CFO/QC (EsFCEX) - 2023) Sabendo que o HCl concentrado (pró-análise.) tem densidade $1,18 \text{ g.cm}^{-3}$ e concentração de 37% em massa, a neutralização de $1,0 \text{ kg}$ de $\text{Mg(OH)}_2(\text{s})$ vai consumir um volume de HCl concentrado de, aproximadamente,

- a) 1,8 L.
- b) 3,6 L.
- c) 1,2 L.
- d) 2,3 L.
- e) 2,9 L.

Comentários:

Para resolver essa questão, primeiro precisamos encontrar a quantidade em mols de Mg(OH)_2 . Sabendo que a massa molar de Mg(OH)_2 é 58 g.mol^{-1} , temos:

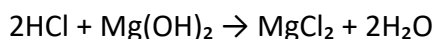
$$1,0 \text{ kg} = 1000 \text{ g}$$

$$n = m/M$$

$$n = 1000 \text{ g} / 58 \text{ g.mol}^{-1}$$

$$n \approx 17,24 \text{ mol de Mg(OH)}_2$$

A reação de neutralização entre o HCl e o Mg(OH)_2 é dada por:



Pela estequiometria da reação, sabemos que para cada mol de Mg(OH)_2 , são necessários 2 mols de HCl. Portanto, precisaremos de aproximadamente $2 * 17,24 \text{ mol} = 34,48 \text{ mol}$ de HCl.

Agora, precisamos converter a concentração de HCl de % em massa para mols/L. Sabendo que a concentração é 37% em massa e a densidade é $1,18 \text{ g.cm}^{-3}$, temos:

$$1,18 \text{ g.cm}^{-3} = 1180 \text{ g/L}$$

$$37\% \text{ de } 1180 \text{ g/L} = 436,6 \text{ g/L}$$

$$m = n.M$$

$$436,6 \text{ g/L} = n \times 36,5 \text{ g.mol}^{-1}$$

$$n \approx 11,97 \text{ mol/L}$$



Por fim, para encontrar o volume necessário, usamos a relação $n = C.V$, onde n é a quantidade em mols, C é a concentração e V é o volume. Rearranjando a equação, temos $V = n/C$:

$$V = 34,48 \text{ mol} / 11,97 \text{ mol/L}$$

$$V \approx 2,88 \text{ L}$$

Portanto, o volume aproximado de HCl concentrado necessário para neutralizar 1,0 kg de Mg(OH)_2 é de 2,88 L.

Resposta: letra E.

2. (VUNESP - Perito Criminal (PC SP) - 2014) Na determinação volumétrica de ácido fosfórico em um medicamento fortificante e antianêmico, foram anotados os seguintes dados:

– alíquota da amostra analisada = 20,0 mL;

– volume de NaOH, $0,100 \text{ mol.L}^{-1}$ gasto na titulação da amostra = 9,0 mL;

– reação envolvida: $\text{H}_3\text{PO}_4 + 3\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_3\text{PO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$.

De acordo com os dados da análise, a concentração, em mol.L^{-1} , de ácido fosfórico no medicamento é de

a) $6,3 \times 10^{-2}$

b) $1,5 \times 10^{-2}$

c) $1,8 \times 10^{-1}$

d) $3,4 \times 10^{-1}$

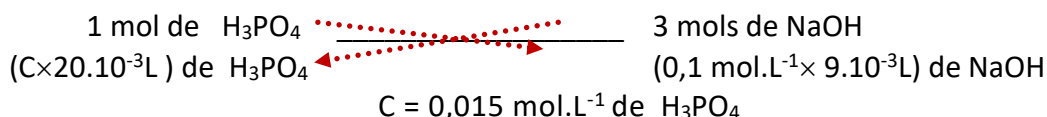
e) $6,9 \times 10^{-1}$

Comentários:

Por meio da equação balanceada, temos a seguinte relação:



Desta forma, encontraremos a solução por meio da resolução de apenas 1 regra de três, como se vê abaixo.



Resposta: letra B



3. (VUNESP - Assistente de Laboratório (UFTM) - 2013) Um assistente de laboratório queria saber a concentração em mol/L de uma solução ácida. Para isso, colocou 10,0 mL da solução ácida em um erlenmeyer e acrescentou o indicador azul de bromotimol. A seguir, colocou 200 mL de NaOH na concentração de 4 mol/L em uma bureta e realizou a titulação. A mudança de cor ocorreu quando foram consumidos 6 mL de NaOH.

Sabendo-se que os reagentes reagem na proporção de 1:1, a concentração da solução ácida é

- a) 0,1 mol/L.
- b) 0,24 mol/L.
- c) 1,2 mol/L.
- d) 2,0 mol/L.
- e) 2,4 mol/L.

Comentários:

Essa questão envolve titulação de ácidos e base, dessa forma, sabendo que a estequiometria entre eles é de 1:1, podemos dizer que:

$$n_{\text{HX}} = n_{\text{NaOH}}$$

$$\begin{aligned} [\text{NaOH}] \times V_{\text{NaOH}} &= [\text{HA}] \times V_{\text{HX}} \\ 4 \text{ mol.L}^{-1} \times 6 \text{ mL} &= [\text{HA}] \text{ mol.L}^{-1} \times 10 \text{ mL} \\ [\text{HA}] &= 2,4 \text{ mol.L}^{-1} \end{aligned}$$

Resposta: letra E

4. (VUNESP - Professor (Pref Sorocaba) - 2012) A padronização de uma solução aquosa de NaOH envolve a reação química dessa base com hidrogenoftalato ácido de potássio (FAP):



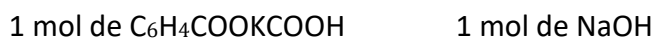
Na titulação de uma amostra de 2,04 g de FAP, foram gastos 40,0 mL de solução aquosa de NaOH. Assim, a concentração em mol. L⁻¹ dessa solução é

- a) 0,050.
- b) 0,10.
- c) 0,15.
- d) 0,20.
- e) 0,25.

Comentários:



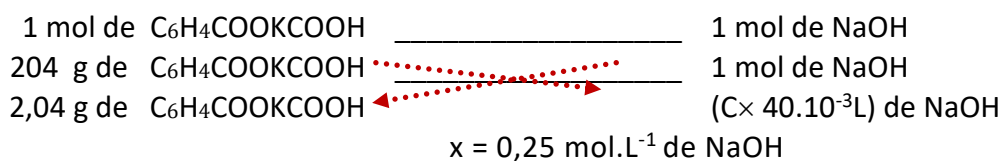
Por meio da equação balanceada, temos a seguinte relação:



Calculando a massa molar do hidrogenoftalato de ácido de potássio, $MM_{\text{C}_6\text{H}_4\text{COOKCOOH}} = (12 \cdot 8) + (5 \cdot 1) + 39 + (16 \cdot 4) = 204 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, é conveniente reescrevermos a relação acima, substituindo 1 mol de $\text{C}_6\text{H}_4\text{COOKCOOH}$ por 204 g, como segue:



Agora, podemos estruturar a regra de três:



Resposta: letra E





QUESTÕES COMENTADAS - AACP

Titulação ácido-base

1. Instituto AACP - Tec (IF MA)/IF MA/Laboratório/2023) O técnico do laboratório de química analítica realizou a titulação de 25,00 mL de solução padrão HCl 0,100 mol/L com uma solução padrão de NaOH 0,1000 mol/L, para se avaliar o erro dessa titulação. O volume gasto de NaOH para concluir a reação (ponto final), sinalizado pelo indicador fenolftaleína, foi de 25,35 mL. Diante dessa informação, assinale a alternativa que apresenta o erro dessa titulação.

- a) – 0,05 mL
- b) + 0,35 mL
- c) – 0,35 mL
- d) + 0,05 mL
- e) + 3,5 mL

Comentários:

A titulação entre HCl e NaOH é uma reação que ocorre na proporção estequiométrica 1:1. Portanto, o volume esperado de NaOH para reagir completamente com o HCl seria igual ao volume de HCl, já que ambos possuem a mesma concentração. Neste caso, o volume de HCl é 25,00 mL.

No entanto, o volume de NaOH consumido foi de 25,35 mL, o que é 0,35 mL maior do que o volume esperado. Este é considerado o erro da titulação.

Resposta: letra B

2. (INSTITUTO AACP - 2019 - Técnico de Laboratório (UFPB) - 2019) A determinação da acidez de um alimento pode ser mensurada utilizando-se técnicas titulométricas. Com o intuito de determinar a acidez no vinho, 25 mL da amostra foram tituladas com NaOH 0,1 mol/L. Na titulação, foram gastos 18 mL da base. Sabendo-se que o teor de ácido em vinhos é expresso em teor de ácido tartárico, calcule a acidez do vinho e assinale a alternativa com o correto valor. A reação entre o ácido tartárico e a base é mostrada a seguir:



Dados: massa molar do H=1g/mol, O=16g/mol, C=12g/mol e Na=23 g/mol.

- a) 3,3 g/L.
- b) 4,8 g/L.
- c) 5,4 g/L.



d) 6,5 g/L.

e) 8,9 g/L.

Comentários:

O próprio enunciado forneceu a estequiometria da reação. Sendo assim note que a estequiometria entre ácido tartárico e NaOH é de 1:2, sabendo disso, vamos para os cálculos:

$$n_{\text{NaOH}} = [\text{NaOH}] \times V_{\text{NaOH}}$$
$$n_{\text{NaOH}} = 0,1 \text{ mol.L}^{-1} \times 18 = 1,8 \text{ mmol}$$

Já que a relação é de 1:2, temos $1,8 \text{ mmol} / 2 = 0,9 \text{ mmol}$ de ácido tartárico em 25 mL. Então, a concentração de ácido tartárico é:

$$[\text{Ácido tartárico}] = \frac{n}{V} = \frac{0,9 \text{ mmol}}{25 \text{ mL}} = 0,036 \text{ mol.L}^{-1}$$

Em g/L é :

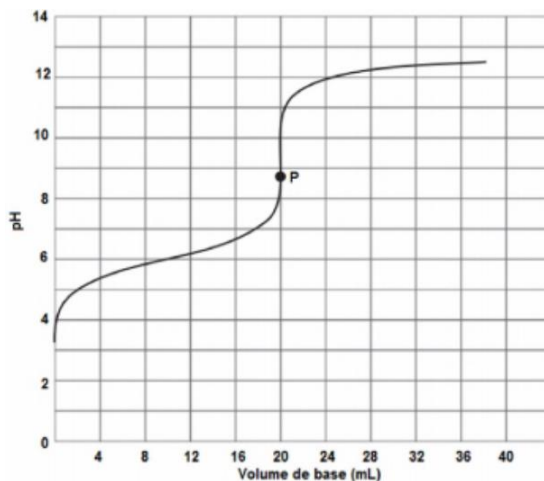
$$MM_{\text{ácido tartárico}} = (12 \times 4) + (6 \times 1) + (16 \times 6) = 150 \text{ g/mol}$$

$$0,036 \text{ mol/L} \times 150 \text{ g/mol} = 5,4 \text{ g/L}$$

Resposta: letra C

3. (Adaptado de AOCP - Perito Criminal Químico (ITEP-RN) - 2018) Considere as informações a seguir para responder à questão:

A titulação é uma técnica de determinação da concentração de um soluto e é empregada com frequência em laboratórios forenses. Na seguinte figura, é apresentada uma curva de titulação e o ponto P indica o ponto de equivalência ou de inflexão da curva de titulação que se dá com a adição de 20 mL de uma solução básica.



Vários indicadores podem ser úteis para indicar o ponto de viragem durante a titulação. A tabela a seguir apresenta alguns indicadores e sua faixa de transição:

Indicador	Faixa de transição de pH
Vermelho de cresol	0,2 – 1,8
Púrpura de cresol	1,2 – 2,8
Púrpura de bromocresol	5,2 – 6,8
Fenolftaleína	8,0 – 9,6
Tropaeolina O	11,1 – 12,7

Harris, D. C. Análise química quantitativa, LTC, 5ª edição, 2001. (Adaptado)

Quais são, respectivamente, o volume de solução básica adicionado, em mL, para se obter a capacidade-tampão máxima e o indicador, dentre os elencados na tabela, mais indicado para essa titulação?

- a) 4, púrpura de bromocresol.
- b) 6, púrpura de bromocresol.
- c) 6, fenolftaleína.
- d) 10, fenolftaleína.
- e) 10, tropaeolina O.

Comentários:

A capacidade de tamponamento é máxima quando a forma ácida está na mesma concentração que a forma básica, ou seja, $[HA]=[A^-]$. Sabendo disso, necessitamos agora encontrar essa condição no gráfico. Lembre-se que no ponto de equivalência, 20 mL, todo ácido HA foi consumido e dissociado em base A^- . Portanto, nesse caso, o ponto $[HA]=[A^-]$ será exatamente a metade do volume do ponto de equivalência, 10 mL, em que teremos 0,5.F de HA e 0,5.F, em que F é a concentração formal adicionada. Portanto, apenas as alternativas D e E podem estar corretas.

Devemos escolher o indicador que apresente ponto de viragem mais próximo do pH no ponto de equivalência, que nessa titulação é aproximadamente 9,0. Além disso, é ideal que todo o intervalo de viragem do indicador esteja contido na região de inflexão, garantindo uma identificação do ponto final mais próximo do ponto de equivalência. A região de inflexão do gráfico acima situa entre pH 8 e 11, estando o intervalo da fenolftaleína contido nessa faixa.

Resposta: letra D

4. (INSTITUTO AOCP - Técnico em Química (UFFS) - 2016) Em uma titulação por acidimetria, 20 mL de ácido sulfúrico (H_2SO_4) foram neutralizados totalmente, gastando-se 40 mL de hidróxido de sódio (NaOH) 0,2 mol/L. Nesse caso, a concentração molar do ácido sulfúrico foi

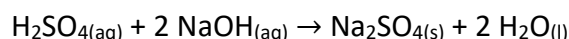
- a) 0,1 mol/L.
- b) 0,20 mol/L.



- c) 0,25 mol/L.
- d) 0,30 mol/L.
- e) 0,40 mol/L.

Comentários:

Inicialmente, temos que determinar a reação química balanceada resultante da titulação entre o H_2SO_4 e o NaOH :



Observe que a estequiometria entre H_2SO_4 e NaOH é de 1:2, sabendo disso, vamos para os cálculos:

$$\begin{aligned} n_{\text{NaOH}} &= [\text{NaOH}] \times V_{\text{NaOH}} \\ n_{\text{NaOH}} &= 0,2 \text{ mol.L}^{-1} \times 40 \text{ mL} = 8 \text{ mmol} \end{aligned}$$

Já que a relação é de 1:2, temos $8 \text{ mmol} / 2 = 4 \text{ mmol}$ de ácido sulfúrico em 20 mL. Então, a concentração de ácido sulfúrico é:

$$[\text{H}_2\text{SO}_4] = \frac{n}{V} = \frac{4 \text{ mmol}}{20 \text{ mL}} = 0,2 \text{ mol.L}^{-1}$$

Resposta: letra B

5. (INSTITUTO AOCP - Técnico de Laboratório - 2016) Sobre a titulação de um ácido forte por uma base forte, assinale a alternativa correta.

- a) Antes de iniciar a titulação, o pH da solução será determinado pela dissociação da base forte e será um pH baixo.
- b) Após o ponto de equivalência, há um excesso de ácido, portanto o pH é alto e determinado pela dissociação do ácido.
- c) Após o ponto de equivalência, não existirá a presença da base forte, pois esta foi consumida na reação.
- d) Após o ponto de equivalência, os produtos presentes na reação serão água e óxidos de bases fortes.
- e) No ponto de equivalência, a quantidade de base forte adicionada foi suficiente para reagir com todo o ácido forte presente na solução.

Comentários:

Letra A: Incorreta. Antes da titulação, a solução contém apenas ácido forte e água, logo o pH será determinado pela **dissociação do ácido forte**.



Letra B: Incorreta. Antes do ponto de equivalência ainda há ácido forte que não reagiu com a base, e o pH será determinado pela dissociação do ácido forte remanescente, logo o **pH é baixo**.

Letra C: Incorreta. Após o ponto de equivalência, **há excesso de base forte** adicionada a solução.

Letra D: Incorreta. Após o ponto de equivalência há excesso de base, **sal formado** pela reação do ácido forte e da base forte e água.

Letra E: Correta. Isso mesmo que ocorre, toda a base adicionada reagiu com todo o ácido forte presente na solução.

Resposta: letra E

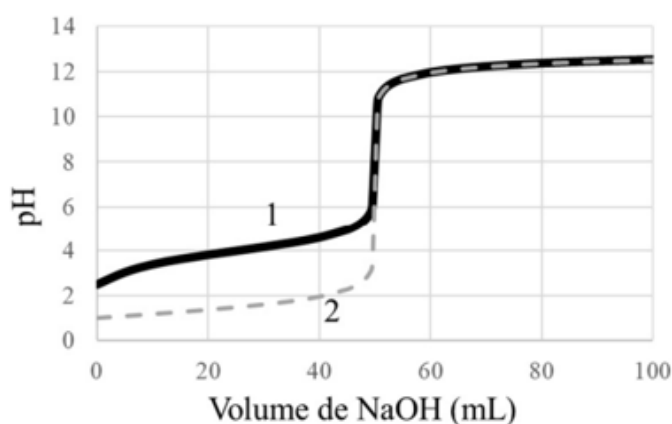


QUESTÕES COMENTADAS

Titulação ácido-base

1. (CEBRASPE - Tec - FUB - 2023) No que concerne a volumetria, gravimetria e potenciometria, julgue o item a seguir.

Situação hipotética: Dois ácidos monoproticos, um forte e um fraco, têm a mesma concentração e o mesmo volume inicial e foram titulados com uma mesma solução de NaOH. O gráfico a seguir mostra as curvas de titulação desses dois ácidos monoproticos.



Assertiva: No gráfico, a curva 1 representa a titulação do ácido fraco.

Comentários:

Em uma curva de titulação, a região próxima ao ponto final (ponto em que se adicionou quantidade suficiente de NaOH para reagir completamente com o ácido) é mais íngreme em um ácido forte em comparação a um ácido fraco. Isso ocorre porque, em um ácido forte, a quantidade de íons H^+ é alta, enquanto em um ácido fraco a quantidade de íons H^+ é relativamente baixa. Portanto, no ácido forte, uma pequena adição de NaOH causa uma grande mudança no pH (curva mais íngreme), enquanto no ácido fraco, uma quantidade similar de NaOH causa uma mudança menor no pH (curva mais suave). Dessa forma, quanto mais fraco for o ácido ou a base, menor será a região de inflexão, que é a região que permite a detecção do ponto de viragem ou ponto final.

Resposta: Certo.

2. (CEBRASPE (CESPE) - Tec (FUB)/FUB - 2023) No que concerne a volumetria, gravimetria e potenciometria, julgue o item a seguir. Situação hipotética: Para padronizar uma solução de NaOH, um químico dissolveu em água 200 mg do padrão primário biftalato de potássio ($KHC_8H_4O_4$; $M = 204,1$ g/mol), em um erlenmeyer. A solução resultante foi então titulada usando-se uma bureta e fenolftaleína como indicador. Foram consumidos 5,0 mL da solução de NaOH até o ponto final.

Assertiva: Nesse caso, a concentração da solução de NaOH era menor que 0,2 mol/L.



Comentários:

Para resolver a questão, é necessário calcular a concentração molar da solução de NaOH. O primeiro passo é determinar o número de mols de biftalato de potássio, que é usado como um padrão primário para padronização.

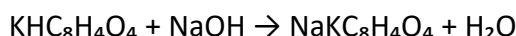
O número de moles (n) é dado pela massa (m) dividida pela massa molar (M), ou seja:

$$n = m/M$$

Sendo $m = 200 \text{ mg} = 0,2 \text{ g}$ e $M = 204,1 \text{ g/mol}$, temos:

$$n = 0,2 \text{ g} / 204,1 \text{ g/mol} = 0,00098 \text{ mol}$$

A equação da reação de titulação é:



Pela estequiometria da reação, 1 mol de $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ reage com 1 mol de NaOH.

Portanto, o número de moles de NaOH é o mesmo do biftalato de potássio, ou seja, 0,00098 mol.

A concentração molar (c) é dada pelo número de moles (n) dividido pelo volume (V), ou seja:

$$c = n/V$$

Sendo $n = 0,00098 \text{ mol}$ e $V = 5,0 \text{ mL} = 0,005 \text{ L}$ (conversão de mL para L), temos:

$$c = 0,00098 \text{ mol} / 0,005 \text{ L} = 0,196 \text{ mol/L}$$

Portanto, a concentração da solução de NaOH era menor que 0,2 mol/L, assim a assertiva está correta.

Resposta: Certo

3. (CEBRASPE (CESPE) - Tec (FUB)/FUB/Laboratório/Química/2023) Na titulação de um ácido monoprotico cuja constante de dissociação ácida seja $K_o = 1 \times 10^{-4}$, o indicador ácido-base escolhido terá o melhor rendimento se tiver $pK_a = 4$.

Comentários:

A afirmação da questão está incorreta. Na titulação, o indicador ácido-base deve ser escolhido de forma que o seu pK_a esteja próximo do ponto de equivalência da titulação, ou seja, quando a quantidade de ácido é igual à quantidade de base. No caso de um ácido monoprotico com $K_o = 1 \times 10^{-4}$, o pK_a do ácido é $-\log(1 \times 10^{-4}) = 4$. No entanto, o pK_a do indicador precisa ser próximo ao pH no ponto de equivalência, e não o mesmo que o pK_a do ácido que está sendo titulado. Portanto, o indicador ácido-base escolhido não terá o melhor rendimento se tiver $pK_a = 4$.

Resposta: Errado.

4. (COCP IFMT - PEBTT - IF MT – 2023) Um estudante, em laboratório, e utilizando corretamente equipamentos de proteção individual, organizou todos os reagentes e vidrarias necessários para realizar uma titulação. Em um Erlenmeyer, ele adicionou 25 mL de uma solução de ácido oxálico, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, que possui dois hidrogênios ionizáveis. Na bureta, o titulante por ele utilizado foi o NaOH(aq) com concentração 0,1

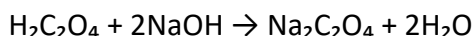


mol.L⁻¹. Ao realizar, cuidadosamente, a titulação, o ponto estequiométrico foi atingido após a adição de 38 mL da solução básica. Portanto, a concentração em mol.L⁻¹ do ácido oxálico é:

- a) $7,6 \cdot 10^{-2}$
- b) $1,9 \cdot 10^{-3}$
- c) $3,8 \cdot 10^{-3}$
- d) $7,6 \cdot 10^{-3}$
- e) $1,9 \cdot 10^{-2}$

Comentários:

O ácido oxálico (H₂C₂O₄) é um ácido diprótico, ou seja, possui dois hidrogênios ionizáveis. Portanto, a reação entre o ácido oxálico e a base hidróxido de sódio (NaOH) ocorre na proporção de 1:2, de acordo com a reação:



O volume de NaOH adicionado foi de 38 mL, e a concentração de NaOH é de 0,1 mol/L. Assim, podemos calcular a quantidade de NaOH (n_{NaOH}) utilizando a fórmula $n = C \cdot V$, em que C é a concentração e V é o volume:

$$n_{\text{NaOH}} = 0,1 \text{ mol/L} \times 0,038 \text{ L} = 0,0038 \text{ mol}$$

Como a proporção de NaOH para H₂C₂O₄ na reação é de 2:1, a quantidade de H₂C₂O₄ (n_{H₂C₂O₄}) é a metade da quantidade de NaOH:

$$n_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} = 0,0038 \text{ mol} / 2 = 0,0019 \text{ mol}$$

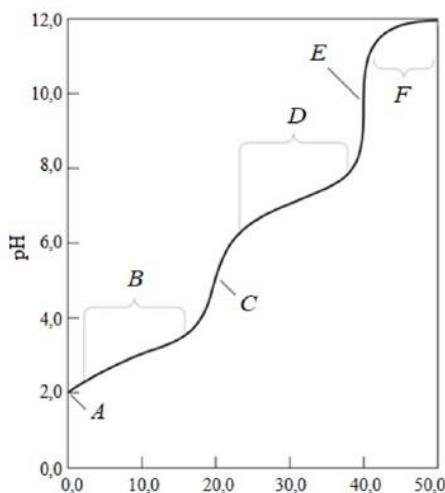
A concentração de H₂C₂O₄ pode ser calculada a partir da fórmula $C = n / V$, como segue:

$$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 = 0,0019 \text{ mol} / 25 \text{ mL} = 0,000076 \text{ mol/mL} = 7,6 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$$

Resposta: letra A

5. (COMPERVE - Químico - UFRN - 2023) A figura a seguir apresenta a titulação, com NaOH 0,1000 mol L⁻¹, de 20,0 mL de uma solução 0,1000 mol L⁻¹ de um ácido fraco do tipo H₂A, que apresenta as constantes de equilíbrio: $K_{a1} = 1,00 \times 10^{-3}$ e $K_{a2} = 1,00 \times 10^{-7}$. As letras na figura indicam pontos e regiões na curva caracterizados pelas soluções obtidas de acordo com a adição do titulante. No caso, essas letras indicam solução de:





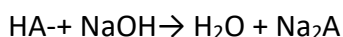
Volume de NaOH 0,100 mol L⁻¹ / mL

Adaptado de Skoog, West, Holler, Crouch

- a) NaHA em C.
- b) HA⁻ + A²⁻ em B.
- c) H₂A + A⁻ em D.
- d) Na₂A + NaOH em E.

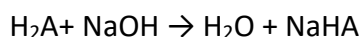
Comentários:

Na titulação do ácido fraco H₂A por NaOH, a espécie química que estará presente em maior quantidade na solução dependerá da quantidade de NaOH adicionada.



A imagem apresenta uma curva de titulação de um ácido fraco dibásico, H₂A, com NaOH. As letras marcadas na curva indicam diferentes pontos que correspondem a diversas espécies químicas presentes durante a titulação. Com base nos pontos marcados e nas informações fornecidas, podemos inferir o seguinte:

- O ponto A corresponde ao início da titulação, em que há apenas o ácido H₂A na solução;
- O ponto B indica a formação do primeiro sal, NaHA, e a primeira neutralização parcial do ácido. Estão presentes nesse ponto as seguintes espécies químicas: H₂A, NaHA e H₂O;



- O ponto C corresponde ao primeiro ponto de equivalência, em que o primeiro hidrogênio ionizável foi consumido pela base, ou seja, todo ácido H₂A foi convertido para HA⁻, restando, portanto, na solução apenas as espécies HA⁻; H₂O; e Na⁺.
- O ponto D indica a formação do segundo sal, Na₂A, e a segunda neutralização do ácido. Nesse ponto, estão presentes na solução as espécies HA⁻; H₂O; A²⁻ e Na⁺.





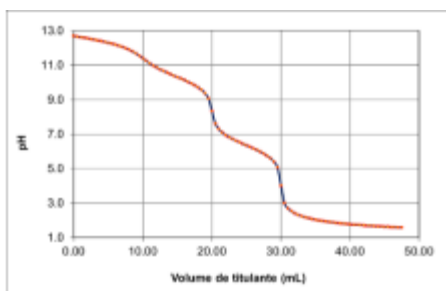
- O ponto E corresponde ao segundo ponto de equivalência, em que todo ácido HA foi convertido para A²⁻. Nesse caso, resta na solução apenas as espécies A²⁻; H₂O; e Na⁺. Vale ressaltar, que não há excesso de NaOH.
- O ponto F corresponde ao ponto em que todo ácido foi consumido pela base e resta apenas na solução o excesso de NaOH, e o íon A²⁻ proveniente do ácido diprotico.

Com base nessas descrições, a alternativa correta é a letra A.

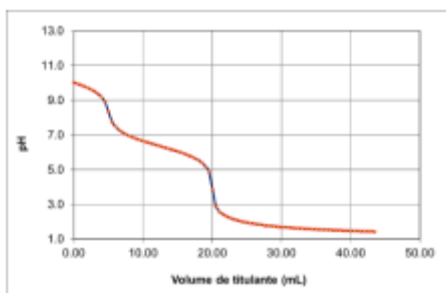
Resposta: letra A.

6. (FGV - TecGes Admin - ALEMA - 2023) A alcalinidade é um parâmetro analítico muito importante para a definição de usos e tratamentos de águas e esgotos. Uma vez que a alcalinidade de águas superficiais é principalmente uma função das concentrações de carbonatos, bicarbonatos e de hidróxidos livres, a medida é tomada como uma indicação da concentração desses constituintes. Para a análise de alcalinidade, 20,0 mL de amostra foram titulados contra HCl 0,100 mol.L⁻¹. A análise revelou que a alcalinidade da amostra é devida apenas à presença de carbonatos. A curva que melhor representa essa titulação é:

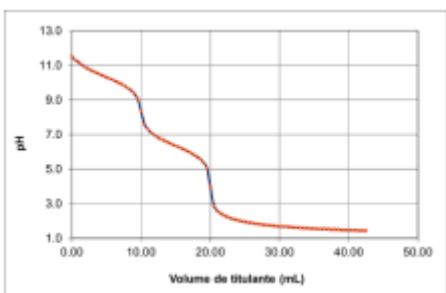
A)



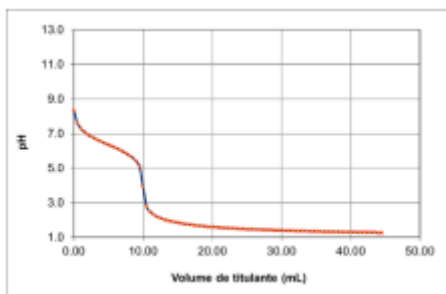
B)



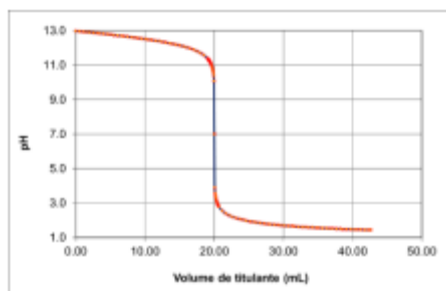
C)



D)



E)



Comentários:

Essa questão solicita a identificação do gráfico que melhor representa a titulação de uma solução contendo carbonato (CO_3^{2-}), bicarbonato (HCO_3^-) e OH^- . Inicialmente, o bicarbonato se dissocia formando H^+ e CO_3^{2-} . Nesse sentido, o gráfico deve começar com um pH em torno de 8, o que indica uma solução alcalina, mas não excessivamente alta, em razão da presença de bicarbonato.

A titulação de bicarbonatos ocorre em duas etapas. Na primeira, quando ocorre a adição do ácido clorídrico (HCl) na solução, os íons carbonato (CO_3^{2-}) reagem com esse ácido, formando bicarbonato (HCO_3^-). Na segunda etapa, o bicarbonato reage com mais HCl, formando ácido carbônico (H_2CO_3), que se dissocia quase que instantaneamente em gás carbônico (CO_2) e água (H_2O). Portanto, cada etapa de reação corresponde a um salto de pH na curva de titulação. Conclui-se que a curva que melhor representa essa titulação possui dois pontos de inflexão, que correspondem às duas etapas de reação do carbonato com o ácido, e pH inicial não é muito elevado.

Resposta: Letra B.

7. (FGV - TecGes Admin - ALEMA - 2023) O bórax ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, massa molar = $381,37 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) é um padrão primário frequentemente usado para a padronização de soluções ácidas. A equação química nesta titulação é: $\text{B}_4\text{O}_7^{2-} + 2 \text{H}^+ + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 4 \text{H}_3\text{BO}_3$. Na rotina de padronização de uma solução de ácido clorídrico, 381,4 mg de bórax foram quantitativamente transferidos para Erlenmeyer, sendo dissolvidos completamente em 100mL de água. Três gotas de alaranjado de metil foram adicionados e procedeu-se à titulação contra solução de HCl (na bureta). Na titulação, 20,0mL de solução de HCl foram consumidos. A concentração da solução de HCl, em $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, é, aproximadamente, igual a:

- a) 0,025.
- b) 0,050.
- c) 0,100.



- d) 0,250.
- e) 0,500.

Comentários:

A questão envolve a padronização de uma solução de ácido clorídrico com bórax. A reação ocorre em proporção de 1 mol de bórax para 2 mols de HCl, segundo a equação de titulação fornecida.

Primeiramente, é necessário calcular a quantidade de substância (em mols) de bórax usada na reação. Como o bórax é um padrão primário, a quantidade de mols pode ser calculada dividindo a massa do bórax pela sua massa molar:

$$n_{\text{bórax}} = m/m.\text{molar} = 381,4 \text{ mg} / 381,37 \text{ g}.\text{mol}^{-1} = 0,001 \text{ mol} \text{ (Observada a conversão de mg para g)}$$

Sabendo que a reação ocorre em proporção de 1:2 (bórax:HCl), então a quantidade de mols de HCl é o dobro da quantidade de mols de bórax:

$$n_{\text{HCl}} = 2 \times n_{\text{bórax}} = 2 \times 0,001 \text{ mol} = 0,002 \text{ mol}$$

A concentração da solução de HCl pode ser calculada dividindo a quantidade de substância (em mols) pelo volume da solução (em litros):

$$C_{\text{HCl}} = n/v = 0,002 \text{ mol} / 0,020 \text{ L} = 0,100 \text{ mol}.\text{L}^{-1}$$

Resposta: letra C.

8. (FUMARC - Tec (SJ Del Rei)/Pref SJ Del Rei/Farmácia/2023) As reações envolvendo ácidos e bases são denominadas reações de neutralização. A reação entre o ácido clorídrico (HCl) e o hidróxido de sódio (NaOH) é um exemplo de neutralização, conforme mostrado a seguir:



Misturando-se 300 mL de uma solução de ácido clorídrico (HCl) 0,2M com 100 mL de uma solução de hidróxido de sódio (NaOH) 0,5M, pode-se afirmar que:

- a) A solução resultante será ácida.
- b) A solução resultante será alcalina.
- c) A solução terá um pH > 7.
- d) Ocorrerá completa neutralização dos ácidos e bases em solução.

Comentários:

A reação entre o ácido clorídrico (HCl) e o hidróxido de sódio (NaOH) é uma reação de neutralização, em que um ácido reage com uma base para formar sal e água. O número de mols de cada uma das substâncias pode ser calculado por meio da relação $M = n/V$.

Para o HCl, temos: $0,2 \text{ mol/L} = n/300 \text{ mL}$. Portanto, $n = 0,2 \text{ mol/L} \times 300 \text{ mL} = 60 \text{ mmol}$ de HCl.

Para o NaOH, temos: $0,5 \text{ mol/L} = n/100 \text{ mL}$. Portanto, $n = 0,5 \text{ mol/L} \times 100 \text{ mL} = 50 \text{ mmol}$ de NaOH.



A reação é uma reação 1:1, ou seja, um mol de HCl reage com um mol de NaOH. Contudo, vemos que há um excesso de HCl na solução, pois temos 60 mmol de HCl para 50 mmol de NaOH. Isso significa que, após a reação, ainda restará HCl na solução, tornando a solução ácida.

Resposta: letra A.

9. (FUNDATEC - Tec (IFC)/IFC/Laboratório - 2023) A reação de neutralização do hidróxido de sódio com ácido clorídrico é expressa pela equação:



Determine o volume de HCl, na concentração $0,05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, necessário para neutralizar 10 mL de solução $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de NaOH. Dados: Cl = $35,5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; Na = $23 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; O = $16 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; H = $1 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

- a) 5 mL.
- b) 10 mL.
- c) 15 mL.
- d) 20 mL.
- e) 30 mL.

Comentários:

A reação de neutralização entre o HCl e o NaOH ocorre na proporção 1:1, conforme a equação química fornecida. Assim, sabendo a quantidade em mol de uma das substâncias, podemos determinar a quantidade correspondente da outra substância.

Primeiro, precisamos determinar a quantidade em mol de NaOH na solução. Para isso, utilizamos a fórmula:

$$M = n/V$$

$$0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} = n/10 \text{ mL}$$

$$n_{\text{NaOH}} = 1 \text{ mmol}$$

Como a reação ocorre na proporção 1:1, a quantidade em mol de HCl necessária para a reação também será 1 mmol. Sendo assim, agora podemos determinar o volume de HCl necessário utilizando novamente a fórmula $M = n/V$, agora resolvendo para V:

$$V = n/M \rightarrow V = 1 \text{ mmol} / 0,05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} = 20 \text{ mL}$$

Resposta: Letra D.

10. (IDECAN - Per Crim (COGERP SE)/COGERP SE/Área 7/2023) Uma solução de ácido clorídrico foi utilizada para a neutralização de 50g de soda cáustica (NaOH) com pureza de 90%. Para tal reação de neutralização foi consumido exatamente 500 ml de solução. Assinale a alternativa que contém a concentração de HCl da solução utilizada na neutralização:

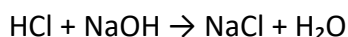
- a) 0,563 mol /L.
- b) 1,125 mol/L.



- c) 1,250 mol/L.
- d) 2,250 mol/L.
- e) 2,500 mol/L.

Comentários:

A reação de neutralização entre o ácido clorídrico (HCl) e o hidróxido de sódio (NaOH) é dada pela equação:



Observa-se que a estequiometria entre HCl e NaOH é 1:1, assim o número de mols de HCl é igual ao número de mols de NaOH.

A massa molar do NaOH é 40 g/mol, então, 50g de NaOH contém $(50/40) = 1,25$ mol.

Porém, foi informado que a NaOH tem pureza de 90%, então, o número de mols de NaOH na amostra é $(1,25 \text{ mol} \times 0,90) = 1,125$ mol.

A concentração (C) é dada por $C = n/V$, onde n é o número de mols e V é o volume em litros. Como o volume é 500 ml, isso equivale a 0,5 L.

Portanto, a concentração de HCl é $(1,125 \text{ mol} / 0,5 \text{ L}) = 2,250 \text{ mol/L}$.

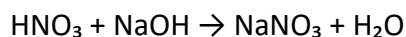
Resposta: letra D.

11. (Instituto ACCESS - Tec - UFFS – 2023) Uma solução de 0,4 g de ácido nítrico é titulada com uma solução de NaOH 0,25 mol/L. Nesse processo, a quantidade de solução básica necessária para neutralizar completamente o ácido é de (Dados: massas molares: $\text{HNO}_3 = 63 \text{ g/mol}$ e $\text{NaOH} = 40 \text{ g/mol}$).

- a) 16 mL.
- b) 20 mL.
- c) 24 mL.
- d) 25 mL.
- e) 28 mL.

Comentários:

A equação de reação do ácido nítrico e a base de hidróxido de sódio é dada por:



Observa-se que a relação estequiométrica entre o ácido e a base é 1:1.

Primeiro, precisamos encontrar a quantidade em mols do ácido. Para isso, dividimos a massa do ácido pela sua massa molar:

$$n(\text{HNO}_3) = 0,4 \text{ g} / 63 \text{ g/mol} = 0,006 \text{ mol}$$



Visto que a relação estequiométrica entre o ácido e a base é 1:1, a quantidade em mols da base é a mesma que a do ácido.

Agora, precisamos determinar a quantidade de solução de NaOH necessária. Sabemos que a concentração da base é de 0,25 mol/L, então podemos usar a fórmula da concentração molar para encontrar o volume:

$$C = n/V$$

$$V = n/C$$

$$V = 0,006 \text{ mol} / 0,25 \text{ mol/L}$$

$$V = 0,024 \text{ L}$$

Para transformar o volume em mL, multiplicamos por 1000:

$$V = 0,024 \text{ L} \times 1000 = 24 \text{ mL}$$

Resposta: letra C

12. (Instituto ACCESS - Tec (UFFS)/UFFS - 2023) Em um laboratório de química, em um trabalho experimental, há a necessidade de neutralizar completamente 200 mL de solução 0,5 mol/L de KOH. Supondo-se utilizar para tal uma solução 0,1 mol/L de HCl, será necessário o volume de

- a) 100 mL.
- b) 200 mL.
- c) 500 mL.
- d) 1000 mL.
- e) 1200 mL.

Comentários:

Nesta questão, estamos lidando com uma reação de neutralização entre KOH (uma base) e HCl (um ácido). A estequiometria entre eles é de 1:1. Então, podemos usar a relação $n_1 \cdot V_1 = n_2 \cdot V_2$ para encontrar o volume necessário da solução de HCl. Os termos n_1 e V_1 correspondem à concentração e volume da solução de KOH, respectivamente, enquanto n_2 e V_2 correspondem à concentração e volume da solução de HCl, respectivamente.

Aplicando os dados fornecidos no problema, temos:

$$0,5 \text{ mol/L} \times 200 \text{ mL} = 0,1 \text{ mol/L} \times V_2$$

Resolvendo para V_2 , obtemos:

$$V_2 = (0,5 \text{ mol/L} \times 200 \text{ mL}) / 0,1 \text{ mol/L} = 1000 \text{ mL}$$

Portanto, serão necessários 1000 mL da solução de HCl para neutralizar completamente a solução de KOH.

Resposta: letra D.



13. Instituto AOCP - Tec (IF MA)/IF MA/Laboratório/2023) O técnico do laboratório de química analítica realizou a titulação de 25,00 mL de solução padrão HCl 0,100 mol/L com uma solução padrão de NaOH 0,1000 mol/L, para se avaliar o erro dessa titulação. O volume gasto de NaOH para concluir a reação (ponto final), sinalizado pelo indicador fenolftaleína, foi de 25,35 mL. Diante dessa informação, assinale a alternativa que apresenta o erro dessa titulação.

- a) – 0,05 mL
- b) + 0,35 mL
- c) – 0,35 mL
- d) + 0,05 mL
- e) + 3,5 mL

Comentários:

A titulação entre HCl e NaOH é uma reação que ocorre na proporção estequiométrica 1:1. Portanto, o volume esperado de NaOH para reagir completamente com o HCl seria igual ao volume de HCl, já que ambos possuem a mesma concentração. Neste caso, o volume de HCl é 25,00 mL.

No entanto, o volume de NaOH consumido foi de 25,35 mL, o que é 0,35 mL maior do que o volume esperado. Este é considerado o erro da titulação.

Resposta: letra B

14. (Instituto Consulplan - Químico - FEPAM RS - 2023) Uma solução de NaOH 0,1 M foi preparada e, em seguida, padronizada utilizando o biftalato de potássio (BFK – $C_8H_5KO_4$). Inicialmente, o técnico de laboratório transferiu amostras de BFK de mesma massa (0,4 g) para 3 erlenmeyers, contendo água destilada e duas gotas de fenolftaleínas. O volume médio de titulante gasto foi 19,5 mL. Assinale a alternativa que apresenta, respectivamente, o valor da concentração real e o fator de correção da solução de NaOH.

- a) 0,090 mol/L; 0,900.
- b) 0,100 mol/L; 1,000.
- c) 0,104 mol/L; 1,040.
- d) 0,108 mol/L; 1,080.
- e) 0,110 mol/L; 1,100.

Comentários:

Primeiramente, precisamos determinar a quantidade, em mols, de BFK que estava presente nos erlenmeyers. Isso pode ser feito através da seguinte fórmula:

$$n = m/M$$

$$n = 0,4 \text{ g} / 204,22 \text{ g/mol}$$



$$n = 0,00196 \text{ mol}$$

Conforme a reação de neutralização: $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4 + \text{NaOH} \rightarrow \text{KNaC}_8\text{H}_4\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$, o BFK reage na proporção de 1:1 com o hidróxido de sódio. Logo, podemos determinar a concentração real da solução de NaOH por meio da seguinte fórmula, considerando que o volume médio de titulante gasto foi 19,5 mL (ou 0,0195 L).

$$C = n/V$$

$$C = 0,00196 \text{ mol} / 0,0195 \text{ L}$$

$$C = 0,100 \text{ mol/L}$$

Por fim, o fator de correção é a relação entre a concentração real e a concentração nominal (a que foi informada inicialmente). Assim, temos:

$$\text{fator de correção} = C \text{ real} / C \text{ nominal}$$

$$\text{fator de correção} = 0,100 \text{ mol/L} / 0,100 \text{ mol/L}$$

$$\text{fator de correção} = 1,000$$

Resposta: letra B.

15. (Instituto Consulplan - Tec - IF PA - 2023) Após denúncias, alguns lotes de vinagre foram recolhidos para análise química, pois suspeitavam que a concentração de ácido acético (CH_3COOH) extrapolava o teor estabelecido pela legislação brasileira (4% m/v, segundo a Embrapa). Após titular 5 mL de vinagre com solução padronizada de NaOH, o técnico de laboratório constatou que, nesse volume de amostra, há 0,705 ± 0,001 g (média ± desvio padrão) de CH_3COOH . Considerando o exposto, assinale a afirmativa correta.

- a) Os valores de acidez total estiveram entre 4,0 e 5,8 % m/v, considerando o desvio padrão obtido.
- b) A acidez total do vinagre foi de 14% m/v, ou seja, a amostra está fora dos padrões estabelecidos pela Embrapa.
- c) Os resultados atestaram que as amostras analisadas estão de acordo com a legislação brasileira, uma vez que o teor de acidez total < 4% m/v.
- d) Com os dados fornecidos não é possível determinar o teor de acidez, pois não foi indicado o volume de água destilada adicionada no Erlenmeyer para a titulação de 5 mL de vinagre, já que o volume de amostra é pequeno.

Comentários:

A acidez total do vinagre pode ser calculada usando a relação entre a massa do ácido acético presente na solução (0,705 g) e o volume total da solução (5 mL). O valor encontrado deve ser convertido para % m/v, ou seja, massa do soluto por volume da solução x 100.

$$0,705 \text{ g} / 5 \text{ mL} = 0,141 \text{ g/mL}$$

$$0,141 \text{ g/mL} \times 100 = 14,1\% \text{ m/v}$$

Portanto, a acidez total calculada foi de 14,1 % m/v, ou seja, a amostra está fora dos padrões estabelecidos pela Embrapa.



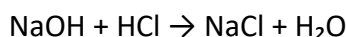
Resposta: letra B.

16. (Instituto Consulplan - Tec (IF PA)/IF PA - 2023) Ao preparar os reagentes para aula de química geral experimental, o técnico de laboratório precisou determinar a concentração real de uma solução de soda cáustica. Para isso, o profissional adicionou 10 mL de amostra no Erlenmeyer, 10 mL de água destilada, duas gotas de fenolftaleína e titulou utilizando solução padronizada de HCl 1,01 mol/L. O volume médio gasto de HCl para alcançar o ponto final da titulação foi de 20,0 mL. Considerando os dados fornecidos, a concentração real da soda cáustica será de:

- a) 0,51 mol/L.
- b) 1,01 mol/L.
- c) 2,02 mol/L.
- d) 3,01 mol/L.

Comentários:

A reação de neutralização entre a soda cáustica (NaOH) e o ácido clorídrico (HCl) é dada pela equação:



Como a relação estequiométrica é 1:1, podemos dizer que número de mols de NaOH é igual ao número de mols de HCl. Para encontrar a quantidade de matéria (n) do HCl, utilizamos a fórmula $n = C \cdot V$. Assim, temos:

$$n_{\text{HCl}} = 1,01 \text{ mol/L} \times 20,0 \times 10^{-3} \text{ L} = 0,0202 \text{ mol.}$$

Como a quantidade de matéria é igual para NaOH e HCl, $n_{\text{NaOH}} = 0,0202 \text{ mol}$. Finalmente, para encontrar a concentração da soda cáustica, usamos novamente $C = n/V$, em que o volume é o da amostra de NaOH. Logo,

$$C_{\text{NaOH}} = 0,0202 \text{ mol} / 10 \times 10^{-3} \text{ L} = 2,02 \text{ mol/L.}$$

Resposta: letra C.

17. (VUNESP - CFO/QC (EsFCEEx) - 2023) Sabendo que o HCl concentrado (pró-análise.) tem densidade 1,18 g.cm³ e concentração de 37% em massa, a neutralização de 1,0 kg de Mg(OH)₂(s) vai consumir um volume de HCl concentrado de, aproximadamente,

- a) 1,8 L.
- b) 3,6 L.
- c) 1,2 L.
- d) 2,3 L.
- e) 2,9 L.

Comentários:

Para resolver essa questão, primeiro precisamos encontrar a quantidade em mols de Mg(OH)₂. Sabendo que a massa molar de Mg(OH)₂ é 58 g.mol⁻¹, temos:



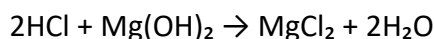
$$1,0 \text{ kg} = 1000 \text{ g}$$

$$n = m/M$$

$$n = 1000 \text{ g} / 58 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$n \approx 17,24 \text{ mol de Mg(OH)}_2$$

A reação de neutralização entre o HCl e o Mg(OH)_2 é dada por:



Pela estequiometria da reação, sabemos que para cada mol de Mg(OH)_2 , são necessários 2 mols de HCl. Portanto, precisaremos de aproximadamente $2 * 17,24 \text{ mol} = 34,48 \text{ mol}$ de HCl.

Agora, precisamos converter a concentração de HCl de % em massa para mols/L. Sabendo que a concentração é 37% em massa e a densidade é $1,18 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, temos:

$$1,18 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} = 1180 \text{ g/L}$$

$$37\% \text{ de } 1180 \text{ g/L} = 436,6 \text{ g/L}$$

$$m = n \cdot M$$

$$436,6 \text{ g/L} = n \times 36,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$n \approx 11,97 \text{ mol/L}$$

Por fim, para encontrar o volume necessário, usamos a relação $n = C \cdot V$, onde n é a quantidade em mols, C é a concentração e V é o volume. Rearranjando a equação, temos $V = n/C$:

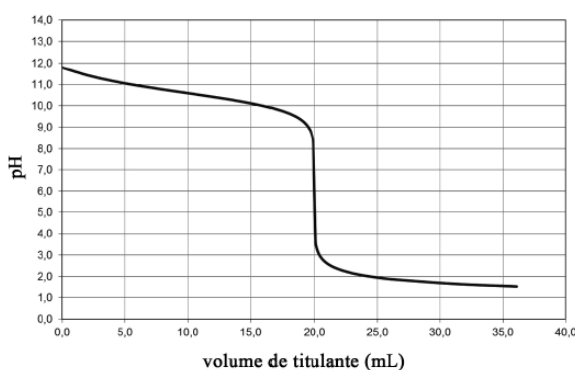
$$V = 34,48 \text{ mol} / 11,97 \text{ mol/L}$$

$$V \approx 2,88 \text{ L}$$

Portanto, o volume aproximado de HCl concentrado necessário para neutralizar 1,0 kg de Mg(OH)_2 é de 2,88 L.

Resposta: letra E.

18. (CESPE | CEBRASPE - Perito Criminal/Química - SDS/PE - 2016)



Uma amostra de 50 mL de água recolhida de um aquário contendo dezenas de peixes mortos foi titulada com ácido clorídrico 0,01 mol/L. A curva do pH × volume de HCR obtida para essa titulação e mostrada acima. A partir dessas informações e considerando que, nessa amostra de água, apenas uma das substâncias — para as quais os valores das constantes de dissociação ácida (K_a) ou básica (K_b) são fornecidos — está presente, assinale a opção que indica, corretamente, a substância titulada.

- a) metilamina, $K_b = 4,3 \times 10^{-4}$
- b) ácido benzóico, $K_a = 6,3 \times 10^{-5}$
- c) hidrazina, $K_b = 1,0 \times 10^{-6}$
- d) amônio, $K_a = 5,7 \times 10^{-10}$

Comentários:

O pH inicial da solução é aproximadamente 12 e, por isso, a substância presente no aquário é básica, podendo ser a substância da letra A ou da letra C.

Sabemos que em 10 ml do ácido adicionado (titulante), a metade do volume do ponto de equivalência, a base presente apresenta sua capacidade máxima de tamponamento, quando $[B]=[BH^+]$. Sabemos ainda, por uma análise visual, que nesse ponto $pH \approx 10,5 = pK_a$. Portanto, podemos calcular o pK_a para as duas bases e selecionar a que possui pK_a mais próximo de 10,5 (Lembre-se que $pK_b = -\log K_b$ e que $pK_a + pK_b = 14$).

	K_b	pK_b	pK_a
a) metilamina	$4,3 \cdot 10^{-4}$	3,4	10,60
c) hidrazina	$1,0 \cdot 10^{-6}$	6,0	8,0

Analisando os resultados da tabela acima, percebe-se que a substância presente na água recolhida do aquário é ametilamina, pois seu $pK_a \approx 10,5$

Resposta: letra A

19. (UEPI - Perito Criminal da PC-PI - 2008) Carbonato de sódio é um padrão primário que reage com ácido clorídrico, como segue:



Se 40,37 mL de uma solução HCl foi necessária para titular a solução contendo 221,4 mg de padrão primário Na_2CO_3 , calcule a concentração molar da solução de HCl em mol L^{-1} .

Dados: Massa molar de $Na_2CO_3 = 106,0 \text{ g mol}^{-1}$

- a) 0,051
- b) 0,287
- c) 0,324



d) 0,511

e) 0,103

Comentários:

Por meio da equação balanceada, temos a seguinte relação:

1 mol de Na_2CO_3 _____ 2 mols de HCl

Já que o enunciado nos fornece a massa de padrão primário, é conveniente reescrevermos a relação acima, substituindo 1 mol de Na_2CO_3 por 106,0 g, como segue:

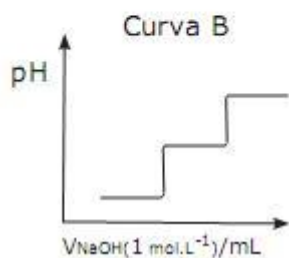
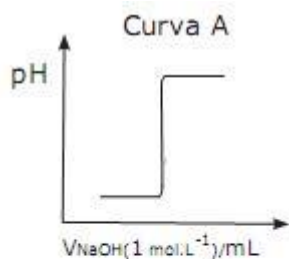
106,0 g de Na_2CO_3 _____ 2 mol de HCl

Antes de estruturarmos a regra de três, sugiro substituímos 221,4 mg em 0,2214 g de Na_2CO_3 e escrevermos C.V em substituição ao número de mols de HCl, sendo que $V = 40,37 \text{ mL} = 0,04037 \text{ L}$. Desta forma, encontraremos a solução por meio da resolução de apenas 1 regra de três, como se vê abaixo.

$$\begin{array}{l} 106,0 \text{ g de } \text{Na}_2\text{CO}_3 \quad \text{_____} \quad 2 \text{ mol de HCl} \\ 0,2214 \text{ g de } \text{Na}_2\text{CO}_3 \quad \text{_____} \quad (C \cdot 0,04037 \text{ L}) \text{ de HCl} \\ C = 0,103 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \end{array}$$

Resposta: letra E

20.(ESAF - Químico - MI - 2012) Cada um dos dois gráficos apresentados abaixo corresponde à curva de titulação de uma solução ácida com concentração $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ com uma solução aquosa de NaOH com concentração $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.



Curva A e Curva B correspondem respectivamente à titulação ácido/base de soluções dos ácidos

a) H_2SO_4 e H_3PO_4 .



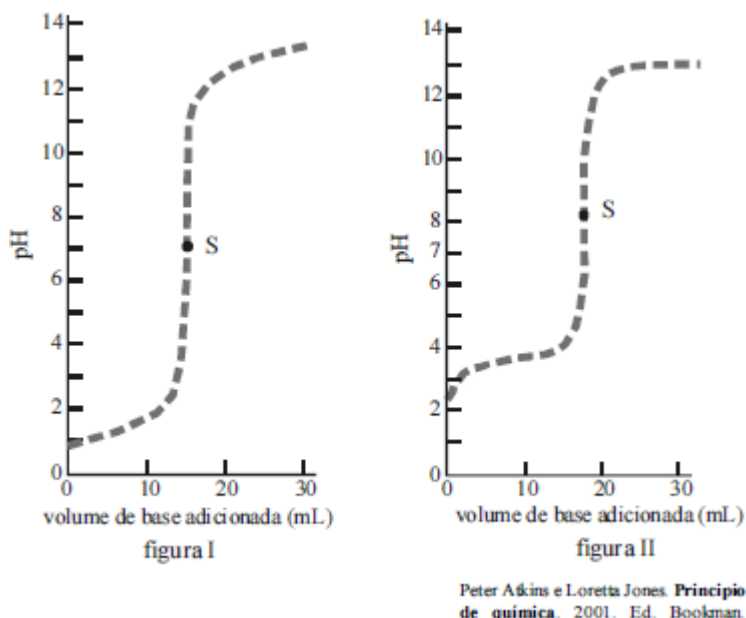
- b) HNO_3 e H_2SO_4 .
- c) H_2SO_4 e HCl .
- d) H_3PO_4 e HCl .
- e) HCl e H_3PO_4 .

Comentários:

A curva A corresponde a um ácido monoprotico, podendo ser, dentre os ácidos apresentados, HNO_3 e HCl . A curva B apresenta duas inflexões e conseqüentemente dois pontos de equivalência, sendo, portanto, um ácido diprotico. Resposta correta: HNO_3 e H_2SO_4 .

Resposta: letra B

21. (CESPE - Professor/Química - SEDUC-CE – 2009)



Uma das técnicas usadas na determinação da concentração de um soluto é a titulação. Essa técnica é utilizada com frequência em laboratórios de pesquisa, indústria e laboratórios de análises clínicas e forense. Com base na técnica de titulação e nas figuras I e II acima, assinale a opção correta:

- a) O gráfico da figura I representa a variação do pH na titulação de uma base forte com ácido fraco, em que o pH muda lentamente no início. No ponto estequiométrico, o valor de pH é 7
- b) O gráfico da figura II representa a variação do pH na titulação de um ácido fraco com base forte. No ponto estequiométrico, o valor de pH será menor que 7
- c) Os indicadores são corantes solúveis em água cuja cor depende do pH da solução. Eles são utilizados para se determinar o ponto estequiométrico da titulação, sendo que o indicador escolhido deve indicar o ponto final da titulação próximo ao ponto estequiométrico.



d) Na titulação de um ácido poliprótico, haverá somente um ponto estequiométrico, independente da quantidade de hidrogênios ácidos.

Comentários:

Letra A: incorreta. Note que o pH no início é muito baixo ($\text{pH} < 1$) e o pH no final é muito alto ($\text{pH} > 13$), típico de titulação ácido e base fortes. Com isso, a região de inflexão é maior, facilitando a visualização do ponto final.

Letra B: incorreta. Note que após um pequeno volume de base adicionada, o pH já se eleva consideravelmente para o patamar de $\text{pH} > 3,5$. Essa característica é típica da adição de base forte sobre ácido fraco.

Letra C: correta. A alternativa traz a correta definição de indicadores corantes. Além disso, **é importante que o ponto final da titulação seja próximo ao ponto estequiométrico para diminuir o erro da titulação.**

Letra D: incorreta. Um ácido diprótico apresentará 2 pontos estequiométricos e um ácido poliprótico, mais de 2.

Resposta: letra C

22. (IADES - Perito Criminal/Química - PCDF - 2016) A massa de biftalato de potássio ($204,22 \text{ g mol}^{-1}$), necessária para titular $15,17 \text{ mL}$ de uma solução de $\text{NaOH } 0,1543 \text{ M}$, é

a seguinte:

- a) $9,50 \times 10^{-1} \text{ g}$.
- b) $4,77 \times 10^{-3} \text{ g}$.
- c) $4,77 \times 10^{-1} \text{ g}$.
- d) $2,34 \times 10^{-3} \text{ g}$.
- e) $1,19 \times 10^{-1} \text{ g}$.

Comentários:

O biftalato de potássio se comporta como um ácido monoprótico (HA), pois possui um hidrogênio ionizável. A reação entre um ácido fraco e uma base forte é completa.

Podemos encontrar o número de mols de NaOH como segue:

$$\text{NaOH: } n = C \cdot V \rightarrow n = 0,1543 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,01517 \text{ L} = 0,00234 \text{ mol}$$

Como o ácido e a base são monopróticos, então será necessária a mesma quantidade de biftalato. Podemos, então, encontrar a massa de biftalato de potássio necessária.

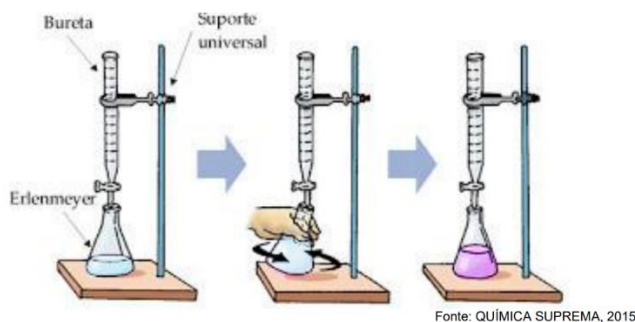
$$\begin{array}{rcl} 1 \text{ mol} & \underline{\hspace{2cm}} & 204,22 \text{ g} \\ 0,00234 \text{ mol} & \underline{\hspace{2cm}} & x \end{array}$$



$$x = 0,478 \text{ g} = 4,8 \cdot 10^{-1} \text{ de biftalato de potássio}$$

Resposta: letra C

23. (MÁXIMA - Controlador de Qualidade de Água/Esgoto - SAAE de Aimorés-MG - 2016) As soluções de hidróxido de sódio são muito utilizadas em diversas análises via-úmida. Sabendo que o NaOH não é um padrão primário e precisa ser padronizado, considere a padronização deste composto utilizando biftalato de potássio e fenolftaleína, como indicado na figura abaixo e assinale a alternativa INCORRETA:



Fonte: QUÍMICA SUPREMA, 2015.

- a) O hidróxido de sódio não é um padrão primário, pois sempre contém uma quantidade indeterminada de água e carbonato de sódio absorvida no sólido.
- b) A fenolftaleína tem a função de indicar quando a reação do hidróxido de sódio com o biftalato de potássio foi completada, sendo que não existe outro indicador que poderia ser utilizado além deste.
- c) O cálculo do fator de correção é dado pela razão entre a concentração real e a teórica.
- d) A quantidade de água adicionada juntamente com o sal não precisa ser medida com exatidão, pois a função da água destilada é apenas facilitar a reação.

Comentários:

Letra A: correta. O NaOH é um composto muito higroscópico, o que não permite que sua massa seja pesada com precisão. Além disso, pode apresentar contaminação significativa por carbonato de sódio.

Letra B: incorreta. A alternativa peca apenas ao afirmar que só a fenolftaleína poderia ser utilizada como indicador nessa reação ácido-base. Existem vários outros indicadores ácido-base que poderiam ser utilizados para indicar o ponto final da reação entre hidróxido de sódio e biftalato de potássio.

Letra C: correta. É exatamente esse o conceito de fator de correção.

Letra D: correta. Essa é uma informação muito importante, pois confunde muitos candidatos (**Fique atento!**). O que importa para os cálculos da titulação é o número de mols adicionados ao erlenmeyer, que pode ser mensurado por meio do volume medido em uma pipeta volumétrica ou por meio da massa de um padrão primário. É de praxe, após essa adição quantitativa de um determinado número de mols ao erlenmeyer, adicionar um volume de água maior, e de forma aproximada, apenas para acelerar a reação e facilitar a visualização do ponto de viragem, o qual é acusado pelo indicador. Portanto, a quantidade de água adicionada juntamente com o sal não precisa ser medida com exatidão.



Resposta: letra B

24. (CESPE - Químico - FUB) Um fertilizante de caráter ácido pode ter a sua concentração em uma amostra determinada por titulação com uma solução padrão primário de hidróxido de sódio.

Comentários:

O erro da questão é mencionar que o hidróxido sódio pode ser utilizado como padrão primário. Para quem ainda não pesou hidróxido sódio, eu conto: essa substância é bastante higroscópica e, por isso, durante a pesagem o reagente no estado sólido vai ficando úmido por absorver a umidade presente na atmosfera. DICA: lembre-se que muitos oxidantes fortes são higroscópicos e, por isso, não podem ser utilizados como padrão primário, já que nem sua massa e nem sua concentração são estáveis ao longo do tempo.

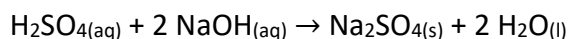
Resposta: errado

25. (NUCEPE - Perito Criminal - Química - PC-PI - 2018) O rótulo de um frasco encontrado em um armário velho de um laboratório indicava apenas que se tratava de uma solução de ácido sulfúrico, sem indicação da concentração. A fim de determinar a concentração desconhecida, uma amostra de 5,0 mL desta solução foi diluída a 100 mL e, em seguida, titulada com solução de hidróxido de sódio, a 0,20 mol/L. Sabendo que foram consumidos 50 mL de solução alcalina até o ponto de equivalência, indique a alternativa que apresenta a concentração da solução de ácido sulfúrico presente no referido frasco.

- a) 0,05 mol/L
- b) 0,10 mol/L
- c) 0,15 mol/L
- d) 1,00 mol/L
- e) 2,00 mol/L

Comentários:

Inicialmente, temos que determinar a reação química balanceada resultante da titulação entre o H_2SO_4 e o NaOH :



Observe que a estequiometria entre H_2SO_4 e NaOH é de 1:2, sabendo disso, vamos para os cálculos:

$$0,2 \text{ mol de NaOH} \quad \underline{\hspace{2cm}} \quad 1000 \text{ mL}$$

$$x \quad \underline{\hspace{2cm}} \quad 50 \text{ mL}$$

$$x = 0,01 \text{ mol de NaOH}$$



Já que a relação é de 1:2, temos 0,005 mol de H_2SO_4 em 100 mL. Isto é, 0,05 mol/L. Sabendo que:

$$V_1 = 5,0 \text{ mL}$$

$$V_2 = 100 \text{ mL}$$

$$C_2 = 0,05 \text{ mol/L}$$

Podemos descobrir o C_1 pela equação da diluição:

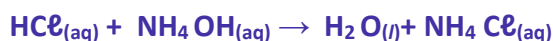
$$C_1 \cdot V_1 = C_2 \cdot V_2$$

$$C_1 = \frac{0,05 \text{ mol.L}^{-1} \cdot 0,1 \text{ L}}{0,005 \text{ L}} = 1,00 \text{ mol.L}^{-1}$$

Resposta: letra D

26. (CESGRANRIO - Téc. Químico - PETROBRAS) Utilizando os princípios da volumetria de neutralização em meio aquoso, adicionou-se lentamente, a partir de uma bureta, solução padrão de ácido clorídrico 0,10 mol/L em um frasco Erlenmeyer, contendo 25,00 mL de solução de hidróxido de amônio.

Metilorange foi usado como indicador do ponto final da titulação, e o volume estequiométrico da titulação foi 40 mL da solução de HCl.



A concentração da solução de hidróxido de amônio, em mol/L, é igual a

A) 0,12

B) 0,14

C) 0,16

D) 0,18

E) 0,20

Comentários:

As questões envolvendo ácidos e base fortes são relativamente simples. Nesse caso, a estequiometria entre eles é de 1:1, portanto podemos dizer:

$$n_{\text{HCl}} = n_{\text{NH}_4\text{OH}}$$

$$C_1 \cdot V_1 = C_2 \cdot V_2$$



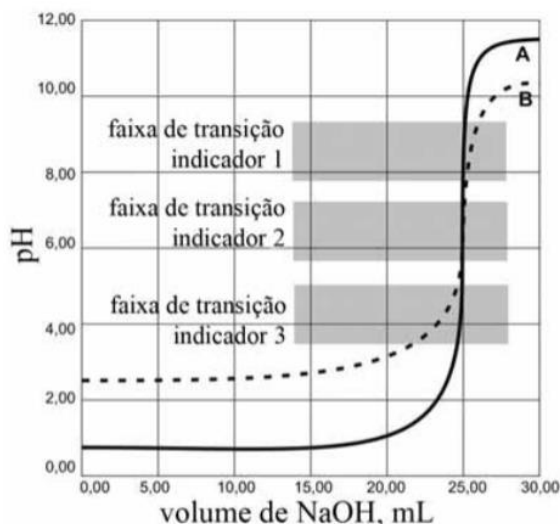
$$40,0 \text{ mL} \cdot 0,10 \text{ mol/L} = C_2 \cdot 25,0 \text{ mL}$$

$$C_2 = 0,16 \text{ mol/L}$$

Obs: não foi necessário transformar mL em litros porque a unidade mL, de um lado da igualdade, anula do outro lado.

Resposta: letra C

27. (Adaptado de CESPE - Químico - FUB)



Com base no gráfico, julgue os itens abaixo:

1- A figura mostra a titulação de um ácido fraco com uma base forte

2- Qualquer um dos três indicadores ácido base mostrados na figura podem ser usados para titulação de soluções mais diluídas.

Comentários:

Item 1- Errado. Conforme estudamos, os formatos ilustrados no enunciado são correspondentes à titulação entre ácido e base fortes. A diferença entre as curvas A e B é a concentração das espécies envolvidas: mais concentradas em A, e menos concentradas em B.

Item 2- Errado. Conforme veremos em mais detalhes adiante, o indicador deve apresentar faixa de viragem estreita, próxima ao ponto de equivalência e contida na região de inflexão. Desta forma, notamos que os três indicadores são úteis para a curva A, mais concentrada, mas apenas o indicador 2 é recomendado para a curva B, menos concentrada.

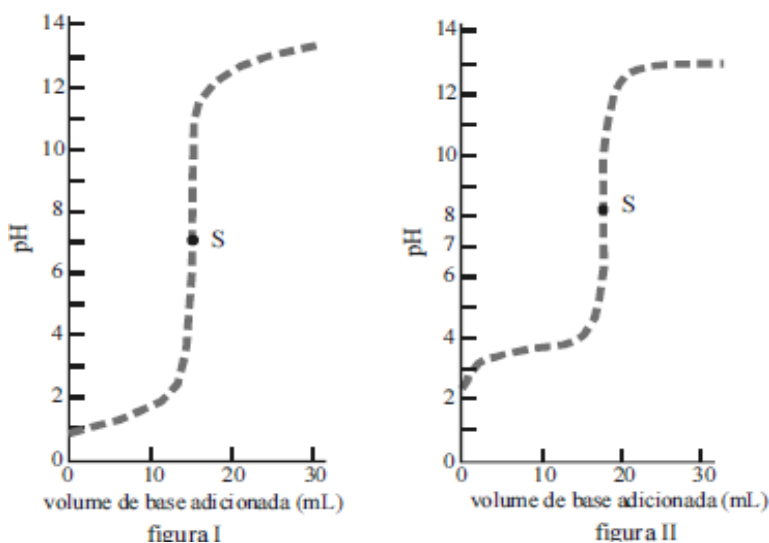
Respostas:

1 - Errado



2 - Errado

28. (Adaptado CESPE - Professor/Química - SEDUC-CE)



Assinale a opção correta:

- a) Gráfico I: titulação de base forte com ácido fraco e $PE=7$
- b) Gráfico II: titulação de ácido fraco com base forte e $PE < 7$
- c) Gráfico II: titulação de ácido fraco com base forte e $PE > 7$
- d) Gráfico I: titulação de ácido forte com base fraca e $PE=7$

Comentários:

Questão muito interessante porque estabelece o paralelo visual entre a curva envolvendo apenas espécies fortes e a curva de ácido fraco e base forte.

Vamos analisar cada um dos gráficos e a partir daí encontraremos a alternativa correta:

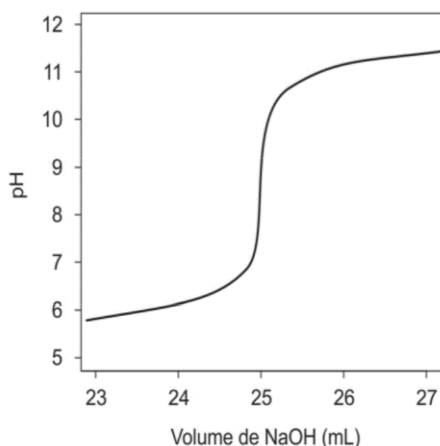
Gráfico da esquerda: titulação de ácido forte com base forte. Ponto de equivalência (PE) igual a 7,00 devido a autoionização da água.

Gráfico da direita: titulação de ácido fraco com base forte. Ponto de equivalência (PE) maior que 7,00 já que, após neutralização total do ácido fraco (HA), haverá em solução apenas a sua forma básica A⁻ que é uma base fraca.

Resposta: letra C

29. (FCC - Químico - SABESP - 2018) Para responder à questão, considere a curva de titulação abaixo.





O gráfico representa a titulação de:

- a) um ácido fraco com base forte.
- b) um ácido forte com base forte.
- c) um ácido fraco com base fraca.
- d) uma base fraca com ácido forte.
- e) uma base fraca com ácido fraco.

Comentários:

Essa é o tipo de questão em que o avaliador decide concentrar toda sua maldade. Olhando apenas para o formato da curva de titulação, poderíamos concluir se tratar de uma curva de ácido forte com base forte. No entanto, se olharmos em mais detalhes, vamos notar que o patamar inicial de pH é de quase 6,00, o que não é observado com ácidos fortes. Além disso, notamos também que o ponto de equivalência (metade da altura da região de inflexão) está em $\text{pH} \cong 8,5$, ou seja, $\text{pH} > 7,00$. Portanto, unindo essas duas informações, concluímos se tratar da titulação de ácido fraco. *E por que o formato se parece com o de um ácido forte?* É porque foi apresentado apenas uma parte do gráfico. Para ficar mais claro, observe que o valor do eixo x se inicia em valores próximos a 23,0 mL e não a 0,0 mL como normalmente é apresentado. Em suma, o avaliador recortou uma parte da curva de titulação ácido fraco com base forte para induzir o candidato ao erro.

Resposta: letra A

30. (FUNDEP - Téc. Química - COPASA) Em uma titulação de 20mL de uma solução de NH_3 0,1 mol/L por uma solução de HCl 0,1 mol/L, gastou-se 10mL do titulante.

A partir dessas informações é CORRETO afirmar que o pH do meio em que ocorreu a reação de neutralização é igual a

Dados: $K_b = 1,8 \times 10^{-5}$; $\log 2 = 0,3$; $\log 3 = 0,5$

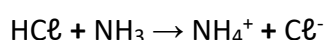
A) 4,7



- B) 6,3
C) 9,3
D) 12,7

Comentários:

Da interpretação do enunciado, podemos identificar que o titulante é o HCl 0,1 mol/L e que a neutralização foi parcial, já que, conforme reação abaixo, notamos que a relação entre o ácido e a base é de 1:1 e que foram adicionados 10 mL de titulante sobre os 20 mL do titulado. Só podemos chegar essa conclusão porque, além da relação 1:1, a concentração do ácido e da base é a mesma 0,1 mol/L. Portanto, 1 ml de HCl neutraliza 1 ml de NH₃. Podemos concluir ainda que exatamente a metade



Antes do ponto de equivalência, temos um sistema tampão, já que teremos tanto a forma básica NH₃ (ainda não reagida) quanto a forma ácida NH₄⁺ (oriunda da neutralização com ácido forte). Em caso de tampão, a equação mais prática para calcular o pH é a de Henderson-Hasselbalch.

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{\text{número de mols de NH}_3}{\text{número de mols de NH}_4^+}$$

O número de mols da forma ácida NH₄⁺ é exatamente o número de mols de HCl adicionado. O número de mols da forma NH₃ é que sobrou. Para facilitar, podemos pensar o seguinte: considerando que, nesse caso, 1 ml de HCl neutraliza 1 ml de NH₃, então, se foram adicionados 10 mL do ácido, 10 ml dos 20 ml totais da solução da base NH₃ foi neutralizada, ou seja, metade dela está na forma básica e metade na forma ácida, número de mols NH₃ = número de mols NH₄⁺. Ainda precisamos calcular o valor de pK_a a partir de K_b, conforme apresentado abaixo:

$$K_a \cdot K_b = K_w$$

$$K_a \cdot 1,8 \times 10^{-5} = 10^{-14}$$

$$K_a = 6,0 \cdot 10^{-10}$$

$$\text{pK}_a = -\log K_a$$

$$\text{pK}_a = 9,2$$

Considerando que: número de mols NH₃ = número de mols NH₄⁺ e aplicando o valor de pK_a na equação do tampão, temos:

$$\text{pH} = 9,2 + \log \frac{\text{número de mols de NH}_3}{\text{número de mols de NH}_4^+}$$

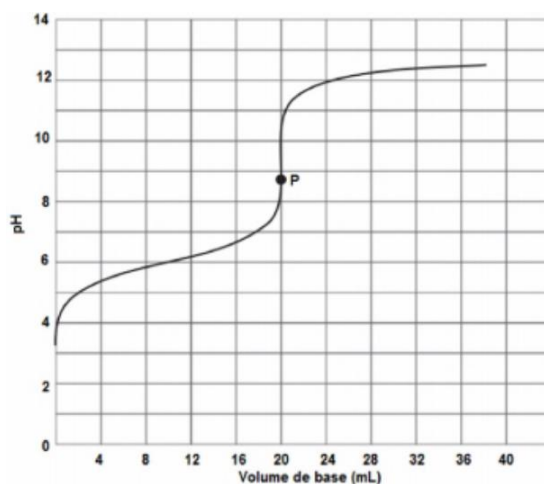


$$\text{pH} = 9,2$$

Resposta: letra C

31. (Adaptado de AOCP - Perito Criminal - Químico - ITEP-RN - 2018) Considere as informações a seguir para responder à questão:

A titulação é uma técnica de determinação da concentração de um soluto e é empregada com frequência em laboratórios forenses. Na seguinte figura, é apresentada uma curva de titulação e o ponto P indica o ponto de equivalência ou de inflexão da curva de titulação que se dá com a adição de 20 mL de uma solução básica.



Vários indicadores podem ser úteis para indicar o ponto de viragem durante a titulação. A tabela a seguir apresenta alguns indicadores e sua faixa de transição:

Indicador	Faixa de transição de pH
Vermelho de cresol	0,2 – 1,8
Púrpura de cresol	1,2 – 2,8
Púrpura de bromocresol	5,2 – 6,8
Fenolftaleína	8,0 – 9,6
Tropaeolina O	11,1 – 12,7

Harris, D. C. Análise química quantitativa, LTC, 5ª edição, 2001. (Adaptado)

Quais são, respectivamente, o volume de solução básica adicionado, em mL, para se obter a capacidade-tampão máxima e o indicador, dentre os elencados na tabela, mais indicado para essa titulação?

- a) 4, púrpura de bromocresol.
- b) 6, púrpura de bromocresol.
- c) 6, fenolftaleína.
- d) 10, fenolftaleína.
- e) 10, tropaeolina O.



Comentários:

A capacidade de tamponamento é máxima quando a forma ácida está na mesma concentração que a forma básica, ou seja, $[HA]=[A^-]$. Sabendo disso, necessitamos agora encontrar essa condição no gráfico. Lembre-se que no ponto de equivalência, 20 mL, todo ácido HA foi consumido e dissociado em base A^- . Portanto, nesse caso, o ponto $[HA]=[A^-]$ será exatamente a metade do volume do ponto de equivalência, 10 mL, em que teremos 0,5.F de HA e 0,5.F, em que F é a concentração formal adicionada. Portanto, apenas as alternativas D e E podem estar corretas.

Devemos escolher o indicador que apresente ponto de viragem mais próximo do pH no ponto de equivalência, que nessa titulação é aproximadamente 9,0. Além disso, é ideal que todo o intervalo de viragem do indicador esteja contido na região de inflexão, garantindo uma identificação do ponto final mais próximo do ponto de equivalência. A região de inflexão do gráfico acima situa entre pH 8 e 11, estando o intervalo da fenolftaleína contido nessa faixa.

Resposta: letra D

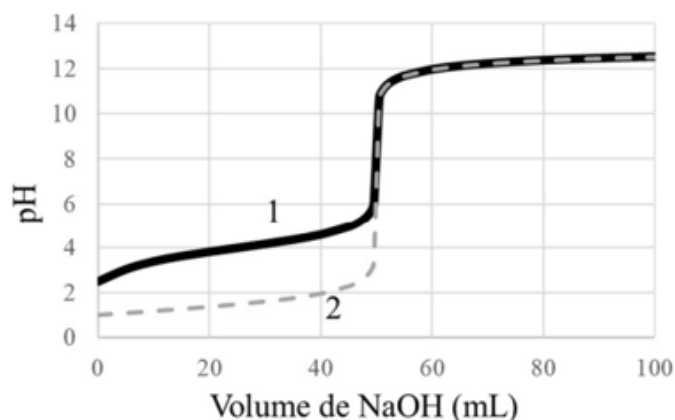


LISTA DE QUESTÕES - CEBRASPE

Titulação ácido-base

1. (CEBRASPE - Tec - FUB - 2023) No que concerne a volumetria, gravimetria e potenciometria, julgue o item a seguir.

Situação hipotética: Dois ácidos monoprotônicos, um forte e um fraco, têm a mesma concentração e o mesmo volume inicial e foram titulados com uma mesma solução de NaOH. O gráfico a seguir mostra as curvas de titulação desses dois ácidos monoprotônicos.



Assertiva: No gráfico, a curva 1 representa a titulação do ácido fraco.

2. (CEBRASPE (CESPE) - Tec (FUB)/FUB - 2023) No que concerne a volumetria, gravimetria e potenciometria, julgue o item a seguir. Situação hipotética: Para padronizar uma solução de NaOH, um químico dissolveu em água 200 mg do padrão primário biftalato de potássio ($\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$; $M = 204,1 \text{ g/mol}$), em um erlenmeyer. A solução resultante foi então titulada usando-se uma bureta e fenolftaleína como indicador. Foram consumidos 5,0 mL da solução de NaOH até o ponto final.

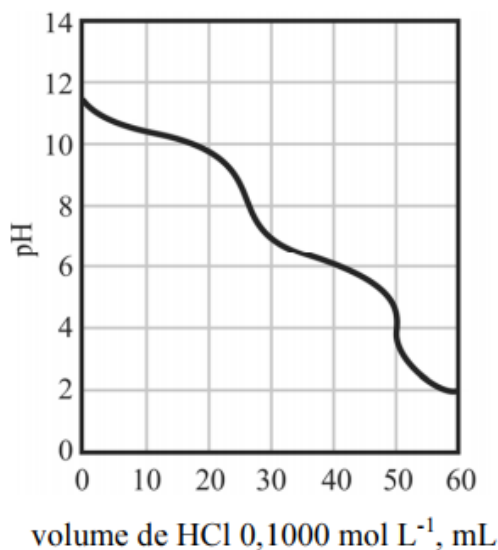
Assertiva: Nesse caso, a concentração da solução de NaOH era menor que 0,2 mol/L.

3. (CEBRASPE (CESPE) - Tec (FUB)/FUB/Laboratório/Química/2023) Na titulação de um ácido monoprotônico cuja constante de dissociação ácida seja $K_a = 1 \times 10^{-4}$, o indicador ácido-base escolhido terá o melhor rendimento se tiver $\text{p}K_a = 4$.

4. (CESPE - Perito Criminal (PC PB) - 2022) Uma amostra que pode conter hidróxido de sódio (NaOH), bicarbonato de sódio (NaHCO_3) e carbonato de sódio (Na_2CO_3), isoladamente ou em misturas binárias ou ternárias, foi titulada potenciometricamente com uma solução aquosa de ácido clorídrico. A curva de titulação ácido-base experimental dessa titulação é a mostrada na figura a seguir.

De acordo com o texto e o resultado da curva de titulação ácido-base, é correto afirmar que a amostra em questão contém:





- a) NaOH puro.
- b) Na₂CO₃ puro.
- c) Na₂CO₃ e NaHCO₃.
- d) NaHCO₃ puro.
- e) NaOH e Na₂CO₃

5. (CESPE - Professor Química (SEDUC AL) - 2018) Considere que, para determinar a concentração de uma solução de H₂S, um químico tenha misturado uma alíquota de 20,0 mL dessa solução com 20,0 mL de uma solução-padrão de NaOH (aq) 0,430 mol/L. Após a reação de neutralização, ele determinou o excesso de NaOH na solução resultante por meio da titulação dessa solução com 20,0 mL de uma solução-padrão de HCl (el) 0,100 mol/L, usando fenolftaleína como indicador.

Considerando essas informações e que a viragem do indicador fenolftaleína ocorra na faixa de pH entre 8,2 e 9,8, julgue o item que se seguem.

Se, para atingir o ponto de equivalência da titulação descrita, tiverem sido gastos 16,0 mL da solução que contenha o excesso de NaOH, então infere-se que a concentração da solução de H₂S é igual a $9,00 \times 10^{-2}$ mol/L.

6. (CESPE - Química (IFF) - 2018) A figura I precedente mostra a variação do pH em função do volume de NaOH na titulação de 50,0 mL de uma solução de um ácido com uma solução de NaOH a 0,05 mol/L. A figura II mostra a segunda derivada da curva da figura I.



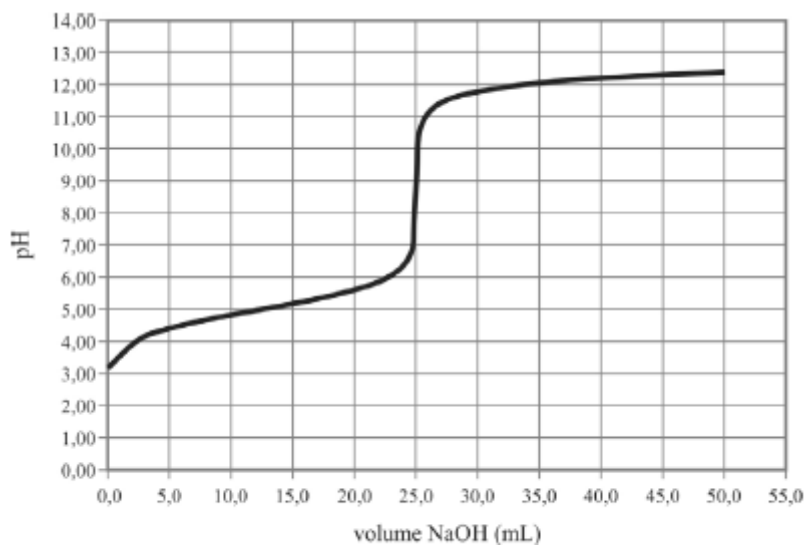


Figura I

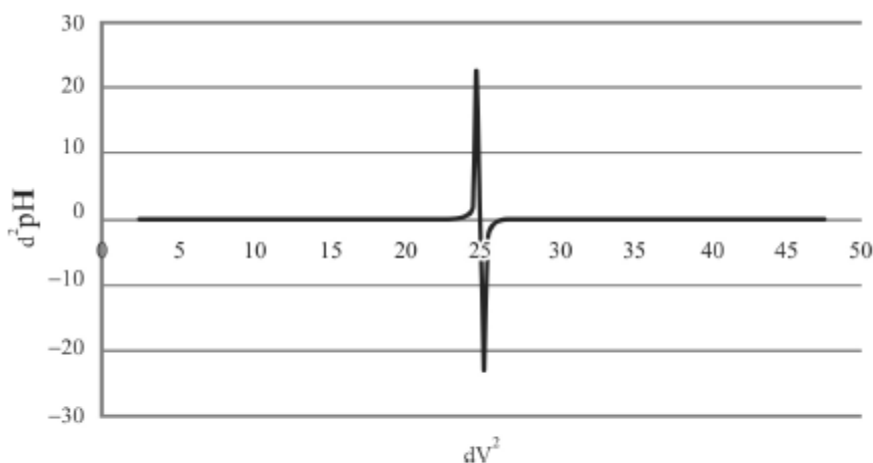


Figura II

Considerando essas informações, assinale a opção correta a respeito de volumetria e dos assuntos que esse tema suscita.

- a) A curva da figura I representa a titulação de um ácido forte.
- b) A constante de dissociação ácida do ácido titulado é 1×10^5 .
- c) O ácido titulado é um ácido diprótico.
- d) A concentração molar do ácido titulado é maior que a concentração molar da base utilizada.
- e) O indicador alaranjado de metila ($pK_a = 3,46$) é eficiente para revelar corretamente o ponto final da titulação em questão.

7. (CESPE - Professor Química - (SEDUC AL) - 2018) Considere que, para determinar a concentração de uma solução de H_2S , um químico tenha misturado uma alíquota de 20,0 mL dessa solução com 20,0 mL de uma solução-padrão de NaOH (αq) 0,430 mol/L. Após a reação de neutralização, ele determinou o excesso



de NaOH na solução resultante por meio da titulação dessa solução com 20,0 mL de uma solução-padrão de $\text{HCl}_{(e)}$ 0,100 mol/L, usando fenolftaleína como indicador.

Considerando essas informações e que a viragem do indicador fenolftaleína ocorra na faixa de pH entre 8,2 e 9,8, julgue o item que se seguem.

No ponto de viragem da fenolftaleína, durante a titulação que envolve as soluções de NaOH e $\text{HCl}_{(e)}$, haverá um pequeno excesso de NaOH em relação ao $\text{HCl}_{(e)}$.

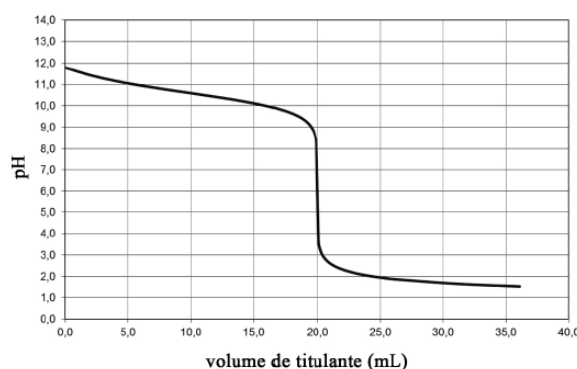
8. (CESPE) - Professor de Educação Básica (SEDF) - 2017) O teor de grupos funcionais básicos em um carbono ativado foi determinado por titulação ácido-base, de acordo com o seguinte procedimento: 1,000 g da amostra de carbono ativado foi agitado por 24 h com 50,0 mL de uma solução padrão de $\text{HCl}_{(e)}$ 0,1000 mol/L. Durante a agitação, os grupos básicos do material foram neutralizados pelo ácido. Após filtração, alíquotas de 10,0 mL da solução ácida remanescente foram tituladas com uma solução padrão de NaOH 0,100 mol/L. O teor de grupos básicos no carbono ativado foi, então, determinado a partir da diferença entre as concentrações inicial e final da solução ácida, considerando-se que essa diferença se deva à neutralização completa dos grupos básicos presentes na superfície da amostra de carbono ativado.

indicador	faixa de viragem
azul de bromofenol	3,0 – 4,6
azul de bromotimol	6,0 – 7,6
fenolftaleína	8,2 – 10,0

Considerando a situação descrita e a tabela apresentada, que contém faixas de viragem de diferentes indicadores, julgue o item subsequente.

Se o volume gasto da solução padrão de NaOH tiver sido igual a 9,0 mL, então o teor de grupos funcionais básicos presentes na amostra é superior a 0,60 mmol/g.

9. (CEBRASPE - Perito Criminal Química (SDS/PE) - 2016)



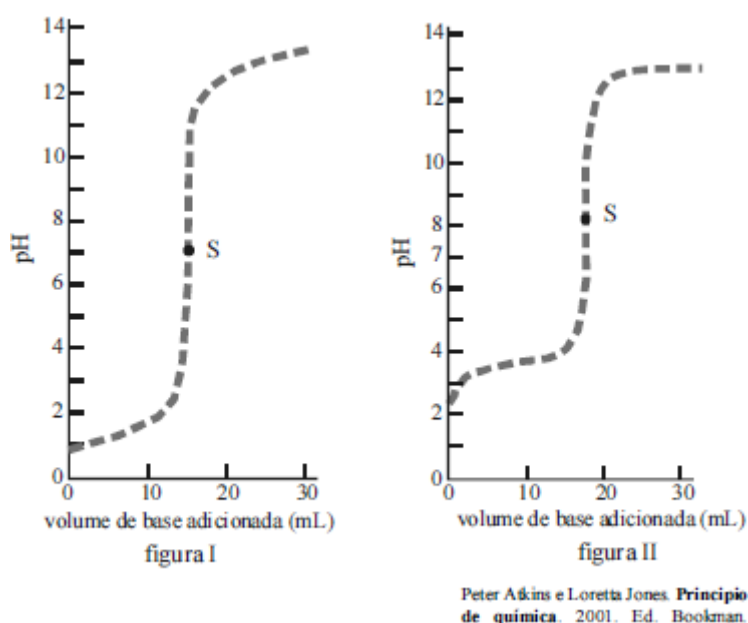
Uma amostra de 50 mL de água recolhida de um aquário contendo dezenas de peixes mortos foi titulada com ácido clorídrico 0,01 mol/L. A curva do pH \times volume de HCR obtida para essa titulação e mostrada



acima. A partir dessas informações e considerando que, nessa amostra de água, apenas uma das substâncias — para as quais os valores das constantes de dissociação ácida (K_a) ou básica (K_b) são fornecidos — está presente, assinale a opção que indica, corretamente, a substância titulada.

- a) metilamina, $K_b = 4,3 \times 10^{-4}$
- b) ácido benzóico, $K_a = 6,3 \times 10^{-5}$
- c) hidrazina, $K_b = 1,0 \times 10^{-6}$
- d) amônio, $K_a = 5,7 \times 10^{-10}$

10. (CESPE - Professor/Química - SEDUC-CE – 2009)

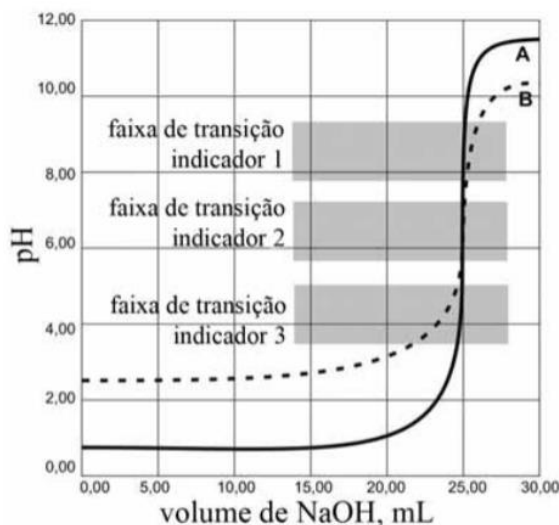


Uma das técnicas usadas na determinação da concentração de um soluto é a titulação. Essa técnica é utilizada com frequência em laboratórios de pesquisa, indústria e laboratórios de análises clínicas e forense. Com base na técnica de titulação e nas figuras I e II acima, assinale a opção correta:

- a) O gráfico da figura I representa a variação do pH na titulação de uma base forte com ácido fraco, em que o pH muda lentamente no início. No ponto estequiométrico, o valor de pH é 7
- b) O gráfico da figura II representa a variação do pH na titulação de um ácido fraco com base forte. No ponto estequiométrico, o valor de pH será menor que 7
- c) Os indicadores são corantes solúveis em água cuja cor depende do pH da solução. Eles são utilizados para se determinar o ponto estequiométrico da titulação, sendo que o indicador escolhido deve indicar o ponto final da titulação próximo ao ponto estequiométrico.
- d) Na titulação de um ácido poliprótico, haverá somente um ponto estequiométrico, independente da quantidade de hidrogênios ácidos.



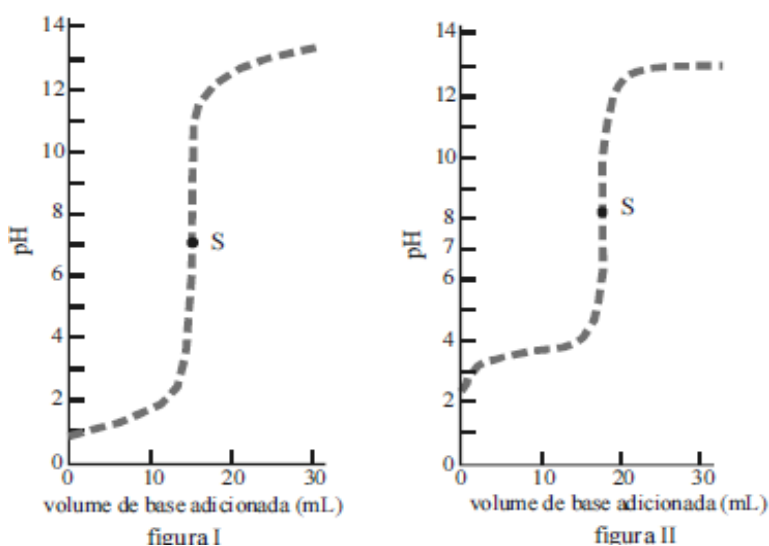
11. (CESPE - Químico - FUB) Um fertilizante de caráter ácido pode ter a sua concentração em uma amostra determinada por titulação com uma solução padrão primário de hidróxido de sódio.
12. (Adaptado de CESPE - Químico - FUB)



Com base no gráfico, julgue os itens abaixo:

- 1- A figura mostra a titulação de um ácido fraco com uma base forte
- 2- Qualquer um dos três indicadores ácido base mostrados na figura podem ser usados para titulação de soluções mais diluídas.

13. (Adaptado CESPE - Professor/Química - SEDUC-CE)



Assinale a opção correta:

- a) Gráfico I: titulação de base forte com ácido fraco e $PE=7$
- b) Gráfico II: titulação de ácido fraco com base forte e $PE<7$



- c) Gráfico II: titulação de ác. fraco com base forte e $PE > 7$
- d) Gráfico I: titulação de ác. Forte com base fraca e $PE = 7$



GABARITO

GABARITO



1	C
2	C
3	E
4	B
5	C
6	B
7	C
8	E
9	A
10	C
11	E
12	E,E
13	C

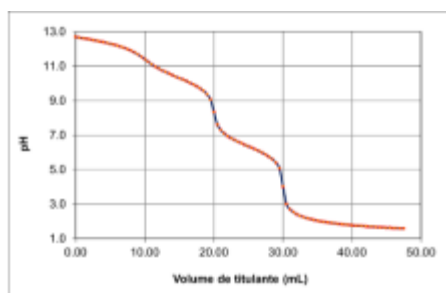


LISTA DE QUESTÕES - FGV

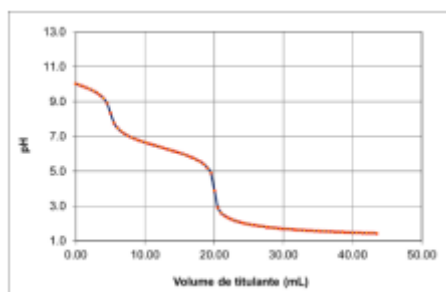
Titulação ácido-base

1. (FGV - TecGes Admin - ALEMA - 2023) A alcalinidade é um parâmetro analítico muito importante para a definição de usos e tratamentos de águas e esgotos. Uma vez que a alcalinidade de águas superficiais é principalmente uma função das concentrações de carbonatos, bicarbonatos e de hidróxidos livres, a medida é tomada como uma indicação da concentração desses constituintes. Para a análise de alcalinidade, 20,0 mL de amostra foram titulados contra HCl 0,100 mol.L⁻¹. A análise revelou que a alcalinidade da amostra é devida apenas à presença de carbonatos. A curva que melhor representa essa titulação é:

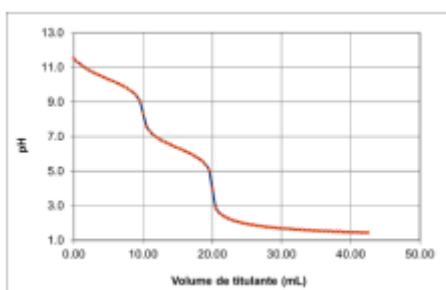
A)



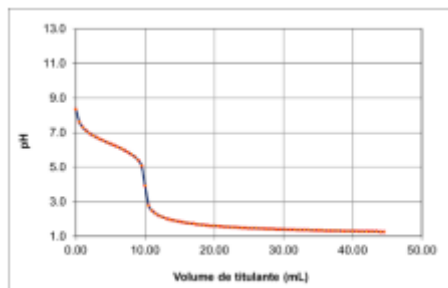
B)



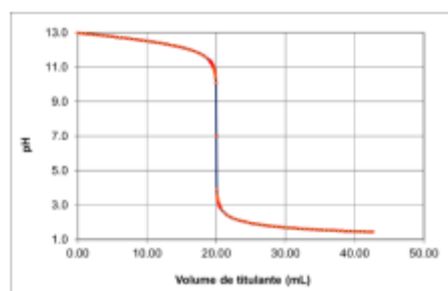
C)



D)



E)



2. (FGV - TecGes Admin - ALEMA - 2023) O bórax ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, massa molar = $381,37 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) é um padrão primário frequentemente usado para a padronização de soluções ácidas. A equação química nesta titulação é: $\text{B}_4\text{O}_7^{2-} + 2 \text{H}^+ + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 4 \text{H}_3\text{BO}_3$. Na rotina de padronização de uma solução de ácido clorídrico, 381,4 mg de bórax foram quantitativamente transferidos para Erlenmeyer, sendo dissolvidos completamente em 100mL de água. Três gotas de alaranjado de metil foram adicionados e procedeu-se à titulação contra solução de HCl (na bureta). Na titulação, 20,0mL de solução de HCl foram consumidos. A concentração da solução de HCl, em $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, é, aproximadamente, igual a:

- a) 0,025.
- b) 0,050.
- c) 0,100.
- d) 0,250.
- e) 0,500.

3. (FGV - Analista de Saneamento (COMPESA) - 2018) Na utilização de carbonato de sódio como padrão primário foi pesado 2,650 g de carbonato de sódio anidro PA, previamente dessecado a 200°C durante uma hora. Esse sólido foi dissolvido, num béquer, com água deionizada e transferido para um balão de 500 mL completando assim esse volume. 10 mL dessa solução de carbonato de sódio serão utilizados, numa titulação, para padronizar uma solução $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de ácido clorídrico com alaranjado de metila como indicador. O volume previsto de titulado que deverá ser gasto nesse processo, considerando nenhum tipo de perda será de:

Dados: massas molares ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) C= 12; O=16; Na= 23.



- a) 5 mL.
- b) 10 mL.
- c) 30 mL.
- d) 35 mL.
- e) 40 mL.

4. (FGV - Analista de Saneamento (COMPESA) - 2016) Para padronizar uma solução de ácido clorídrico, um analista pesou 0,764 g de bórax e transferiu quantitativamente para um erlenmeyer, dissolvendo em 50 mL de água destilada. Esta solução foi titulada até coloração rosa com o ácido clorídrico em presença de três gotas do indicador vermelho de metila consumindo 40,00 mL do ácido clorídrico.

A concentração do ácido titulado (em mol.L⁻¹) é igual a

Dados: Massa molar do bórax (Na₂B₄O₇.10H₂O) = 382g.mol⁻¹

- a) 0,0300.
- b) 0,0800.
- c) 0,100.
- d) 0,150.
- e) 0,200.

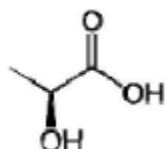
5. (FGV - Assistente de Saneamento e Gestão (COMPESA) - 2016) Na determinação da concentração de uma solução de ácido sulfúrico foi transferida uma alíquota de 25,00 mL da solução ácida para um erlenmeyer e posteriormente foram adicionadas 5 gotas de vermelho de metila. Com a utilização de uma bureta contendo uma solução 0,100 mol.L⁻¹ de hidróxido de sódio, a solução ácida foi titulada gastando-se nessa titulação 24,00 mL da solução alcalina. O valor da concentração, em mol.L⁻¹, da solução de ácido sulfúrico é

- a) 0,192.
- b) 0,096.
- c) 0,074.
- d) 0,048.
- e) 0,037.



6. (FGV - Professor (SEDUC AM) - 2014) A determinação da acidez do leite é uma das medidas mais usadas no controle da matéria-prima pela indústria leiteira. O teste é usado para classificar o leite e também como um guia para controle da manufatura de produtos como o queijo.

A acidez titulável é expressa em porcentagem (massa/volume) de ácido láctico, representado pela fórmula estrutural a seguir:



Em um ensaio, uma alíquota de 10 mL de amostra de leite foi colocada em um erlenmeyer e adicionou-se duas gotas de fenolftaleína. A titulação da amostra consumiu 1,68 mL de solução de NaOH 0,100 mol/L.

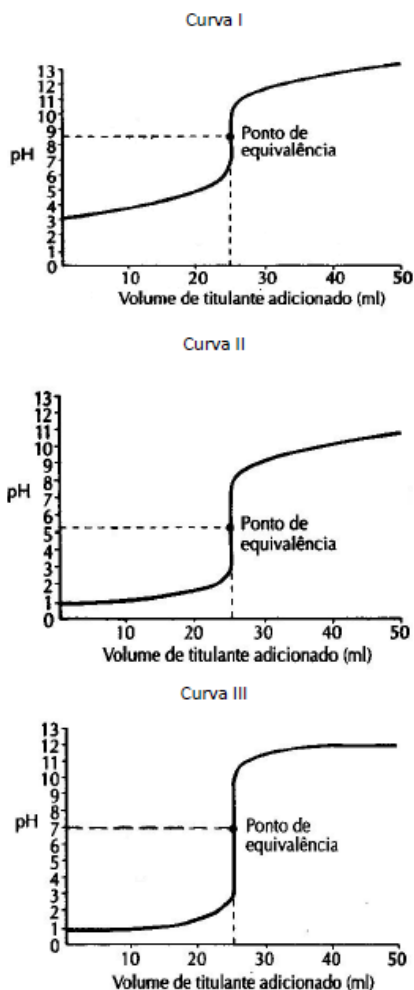
A acidez do leite na amostra, expressa em porcentagem, (massa/volume) é de

Dados: Massas molares: H= 1 g.mol⁻¹; C= 12 g.mol⁻¹; O= 16 g.mol⁻¹.

- a) 0,076 %.
- b) 0,15 %.
- c) 0,30 %.
- d) 1,5 %.
- e) 7,6%.

7. (FGV - Técnico (SUSAM) - 2014) As curvas de pH a seguir representam titulações ácido-base com diferentes pontos de equivalência, nas quais o titulante corresponde à solução de concentração conhecida que é adicionada ao analito.





A partir da análise desses gráficos, assinale a afirmativa correta.

- a) A curva I representa a titulação de uma solução cujo analito é uma base fraca e o titulante é um ácido forte.
- b) A curva I representa a titulação de uma solução cujo analito é um ácido fraco e o titulante é uma base forte.
- c) A curva II representa a titulação de uma solução cujo analito é uma base forte e o titulante é um ácido forte.
- d) A curva III representa a titulação de uma solução cujo analito é uma base forte e o titulante é um ácido fraco.
- e) A curva III representa a titulação de uma solução cujo analito é ácido forte e o titulante é uma base fraca.



GABARITO

GABARITO



- | | |
|---|---|
| 1 | B |
| 2 | C |
| 3 | B |
| 4 | C |
| 5 | D |
| 6 | B |
| 7 | B |



LISTA DE QUESTÕES - IDECAN

Titulação ácido-base

1. (IDECAN - Per Crim (COGERP SE)/COGERP SE/Área 7/2023) Uma solução de ácido clorídrico foi utilizada para a neutralização de 50g de soda cáustica (NaOH) com pureza de 90%. Para tal reação de neutralização foi consumido exatamente 500 ml de solução. Assinale a alternativa que contém a concentração de HCl da solução utilizada na neutralização:

- a) 0,563 mol /L.
- b) 1,125 mol/L.
- c) 1,250 mol/L.
- d) 2,250 mol/L.
- e) 2,500 mol/L.

2. (IDECAN - Técnico em Laboratório (IF PB) - 2019) O ponto final de uma titulação de 5mL de uma solução de NaOH com HCl ($0,2 \text{ mol.L}^{-1}$) foi observado quando foram adicionados 20mL de HCl. Assinale a alternativa que indica corretamente a concentração obtida durante a titulação da solução de NaOH.

- a) $0,08 \text{ mol.L}^{-1}$
- b) $0,4 \text{ mol.L}^{-1}$
- c) $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$
- d) $0,8 \text{ mol.L}^{-1}$
- e) $0,004 \text{ mol.L}^{-1}$

3. (IDECAN - Técnico de Nível Superior (UERN) - 2016) As titulações de neutralização são largamente empregadas para determinar as quantidades de ácidos e bases. Além disso, podem ser utilizadas para monitorar o progresso das reações que produzem ou consomem íons hidrogênio. Em química clínica, por exemplo, a pancreatite pode ser diagnosticada pela medida da atividade da lipase sérica. Sobre titulação de neutralização, analise as afirmativas a seguir.

I. O ácido nítrico é raramente utilizado como solução padrão, em virtude de suas propriedades oxidantes que o potencializam a promover reações laterais indesejáveis.

II. O pH, durante a titulação de 50 mL de NaOH $0,0500 \text{ mol/L}$ com HCl $0,1000 \text{ mol/L}$ após a adição de 24,50 mL de reagente, é 6,93. (Dados: $\log 1,49 = 0,17$.)



III. Em geral, os aminoácidos não podem ser quantitativamente determinados pela titulação direta porque o ponto final para a completa protonação ou desprotonação do *zwitterion* é frequentemente difícil de ser observado.

Está(ão) correta(s) apenas a(s) afirmativa(s)

- a) III.
- b) I e II.
- c) I e III.
- d) II e III.

4. (IDECAN - Colégio Pedro II - 2015) Foi realizada uma titulação de 50 mL de uma solução de um diácido fraco de concentração 0,1 mol/L. Como titulante foi utilizada solução de NaOH a 0,1 mol/L. O volume gasto para atingir o ponto de equivalência nessa titulação foi de 50 mL. Escolha, dentre as opções, o indicador (dada a faixa de viragem) menos apropriado para a titulação, considerando um erro de 1%.

(Dados para o diácido: $pK_{a1} = 3$ e $pK_{a2} = 8$.)

- a) Indicador A (2 – 4).
- b) Indicador B (4,5 – 5)
- c) Indicador C (3,2 – 5,5).
- d) Indicador D (5 – 6).

5. (IDECAN - Técnico em Química (CNEN) - 2014) Um analista recebeu uma solução de NaOH 0,5 mol/L (NaOH – MM = 40 g/mol) para ser padronizada. Nesta padronização, foi usado, adequadamente como padrão primário, o ácido oxálico dihidratado ($H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ – MM = 126,07 g/mol) convenientemente preparado. O analista mediu uma massa equivalente a 0,8303 g de ácido oxálico dihidratado e a diluiu em 100 mL de água em um *Erlenmeyer*, adicionando algumas gotas de fenolftaleína. O analista encheu uma bureta de 50 mL com a solução de NaOH e iniciou a titulação dos 100 mL da solução de ácido oxálico. O ponto de viragem, em que a fenolftaleína tornou-se violeta, foi alcançado quando o volume NaOH da bureta era de 27,3 mL e a titulação parou. Assinale a alternativa que apresenta o valor da concentração padrão de NaOH.

- a) 0,4435 mol/L.
- b) 0,4762 mol/L.
- c) 0,5001 mol/L.
- d) 0,5123 mol/L.
- e) 0,5674 mol/L.



6. (IDECAN - Perito Criminal - PEFOCE - 2021) Preparou-se uma solução aquosa a partir da solubilização de 0,5g de fertilizante fosfatado. O íon PO_4^{-3} foi precipitado como Ag_3PO_4 a partir da adição de 20mL de AgNO_3 $0,4\text{mol.L}^{-1}$. O excesso de AgNO_3 foi retrotitulado com 5,2 mL de KSCN $0,17\text{ mol.L}^{-1}$. A porcentagem aproximada de fósforo na amostra de fertilizante é

[Ma(u)Ag=108;K=39;S=32;P=31;O=16;N=14;C=12]

- a) 1,8%.
- b) 14,7%.
- c) 16,5%.
- d) 44,1%.
- e) 49,6%.

7. (IDECAN - Auxiliar de Perícia de 1ª Classe - PEFOCE - 2021) Uma solução com excesso de hidróxido de bário (Ba(OH)_2) foi titulada com 25mL de HNO_3 $0,012\text{ mol.L}^{-1}$. A massa de hidróxido de bário neutralizada no processo foi de aproximadamente:

[Ma(u):Ba=137;O=16;N=14;H=1]

- a) 17 mg.
- b) 26 mg.
- c) 51 mg.
- d) 78 mg.
- e) 103 mg.

8. (IDECAN - Técnico de Laboratório - IFPB - 2019) O ponto final de uma titulação de 5mL de uma solução de NaOH com HCl ($0,2\text{ mol.L}^{-1}$) foi observado quando foram adicionados 20mL de HCl . Assinale a alternativa que indica corretamente a concentração obtida durante a titulação da solução de NaOH .

- a) $0,08\text{ mol.L}^{-1}$
- b) $0,4\text{ mol.L}^{-1}$
- c) $0,2\text{ mol.L}^{-1}$
- d) $0,8\text{ mol.L}^{-1}$
- e) $0,004\text{ mol.L}^{-1}$



GABARITO

GABARITO



- | | |
|---|---|
| 1 | D |
| 2 | D |
| 3 | C |
| 4 | A |
| 5 | B |
| 6 | B |
| 7 | B |
| 8 | D |



LISTA DE QUESTÕES - VUNESP

Titulação ácido-base

1. (VUNESP - CFO/QC (EsFCEX) - 2023) Sabendo que o HCl concentrado (pró-análise.) tem densidade $1,18 \text{ g.cm}^3$ e concentração de 37% em massa, a neutralização de $1,0 \text{ kg}$ de $\text{Mg(OH)}_2(\text{s})$ vai consumir um volume de HCl concentrado de, aproximadamente,

- a) 1,8 L.
- b) 3,6 L.
- c) 1,2 L.
- d) 2,3 L.
- e) 2,9 L.

2. (VUNESP - Perito Criminal (PC SP) - 2014) Na determinação volumétrica de ácido fosfórico em um medicamento fortificante e antianêmico, foram anotados os seguintes dados:

– alíquota da amostra analisada = 20,0 mL;

– volume de NaOH, $0,100 \text{ mol.L}^{-1}$ gasto na titulação da amostra = 9,0 mL;

– reação envolvida: $\text{H}_3\text{PO}_4 + 3\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_3\text{PO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$.

De acordo com os dados da análise, a concentração, em mol.L^{-1} , de ácido fosfórico no medicamento é de

- a) $6,3 \times 10^{-2}$
- b) $1,5 \times 10^{-2}$
- c) $1,8 \times 10^{-1}$
- d) $3,4 \times 10^{-1}$
- e) $6,9 \times 10^{-1}$

3. (VUNESP - Assistente de Laboratório (UFTM) - 2013) Um assistente de laboratório queria saber a concentração em mol/L de uma solução ácida. Para isso, colocou 10,0 mL da solução ácida em um erlenmeyer e acrescentou o indicador azul de bromotimol. A seguir, colocou 200 mL de NaOH na concentração de 4 mol/L em uma bureta e realizou a titulação. A mudança de cor ocorreu quando foram consumidos 6 mL de NaOH.

Sabendo-se que os reagentes reagem na proporção de 1:1, a concentração da solução ácida é



- a) 0,1 mol/L.
- b) 0,24 mol/L.
- c) 1,2 mol/L.
- d) 2,0 mol/L.
- e) 2,4 mol/L.

4. (VUNESP - Professor (Pref Sorocaba) - 2012) A padronização de uma solução aquosa de NaOH envolve a reação química dessa base com hidrogenoftalato ácido de potássio (FAP):



Na titulação de uma amostra de 2,04 g de FAP, foram gastos 40,0 mL de solução aquosa de NaOH. Assim, a concentração em mol. L⁻¹ dessa solução é

- a) 0,050.
- b) 0,10.
- c) 0,15.
- d) 0,20.
- e) 0,25.



GABARITO

GABARITO



1	E
2	B
3	E
4	E



LISTA DE QUESTÕES - AOCP

Titulação ácido-base

1. Instituto AOCP - Tec (IF MA)/IF MA/Laboratório/2023) O técnico do laboratório de química analítica realizou a titulação de 25,00 mL de solução padrão HCl 0,100 mol/L com uma solução padrão de NaOH 0,1000 mol/L, para se avaliar o erro dessa titulação. O volume gasto de NaOH para concluir a reação (ponto final), sinalizado pelo indicador fenolftaleína, foi de 25,35 mL. Diante dessa informação, assinale a alternativa que apresenta o erro dessa titulação.

- a) – 0,05 mL
- b) + 0,35 mL
- c) – 0,35 mL
- d) + 0,05 mL
- e) + 3,5 mL

2. (INSTITUTO AOCP - 2019 - Técnico de Laboratório (UFPB) - 2019) A determinação da acidez de um alimento pode ser mensurada utilizando-se técnicas titulométricas. Com o intuito de determinar a acidez no vinho, 25 mL da amostra foram tituladas com NaOH 0,1 mol/L. Na titulação, foram gastos 18mL da base. Sabendo-se que o teor de ácido em vinhos é expresso em teor de ácido tartárico, calcule a acidez do vinho e assinale a alternativa com o correto valor. A reação entre o ácido tartárico e a base é mostrada a seguir:



Dados: massa molar do H=1g/mol, O=16g/mol, C=12g/mol e Na=23 g/mol.

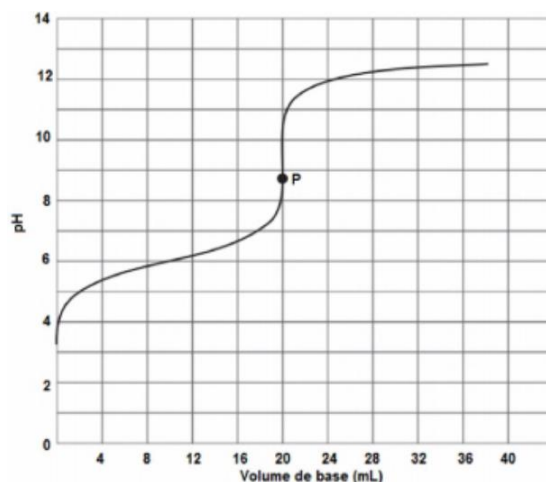
- a) 3,3 g/L.
- b) 4,8 g/L.
- c) 5,4 g/L.
- d) 6,5 g/L.
- e) 8,9 g/L.

3. (Adaptado de AOCP - Perito Criminal Químico (ITEP-RN) - 2018) Considere as informações a seguir para responder à questão:

A titulação é uma técnica de determinação da concentração de um soluto e é empregada com frequência em laboratórios forenses. Na seguinte figura, é apresentada uma curva de titulação e o ponto P indica o



ponto de equivalência ou de inflexão da curva de titulação que se dá com a adição de 20 mL de uma solução básica.



Vários indicadores podem ser úteis para indicar o ponto de viragem durante a titulação. A tabela a seguir apresenta alguns indicadores e sua faixa de transição:

Indicador	Faixa de transição de pH
Vermelho de cresol	0,2 – 1,8
Púrpura de cresol	1,2 – 2,8
Púrpura de bromocresol	5,2 – 6,8
Fenolftaleína	8,0 – 9,6
Tropaeolina O	11,1 – 12,7

Harris, D. C. Análise química quantitativa, LTC, 5ª edição, 2001. (Adaptado)

Quais são, respectivamente, o volume de solução básica adicionado, em mL, para se obter a capacidade-tampão máxima e o indicador, dentre os elencados na tabela, mais indicado para essa titulação?

- a) 4, púrpura de bromocresol.
- b) 6, púrpura de bromocresol.
- c) 6, fenolftaleína.
- d) 10, fenolftaleína.
- e) 10, tropaeolina O.

4. (INSTITUTO AOCP - Técnico em Química (UFFS) - 2016) Em uma titulação por acidimetria, 20 mL de ácido sulfúrico (H_2SO_4) foram neutralizados totalmente, gastando-se 40 mL de hidróxido de sódio (NaOH) 0,2 mol/L. Nesse caso, a concentração molar do ácido sulfúrico foi

- a) 0,1 mol/L.
- b) 0,20 mol/L.
- c) 0,25 mol/L.



d) 0,30 mol/L.

e) 0,40 mol/L.

5. (INSTITUTO AOCP - Técnico de Laboratório - 2016) Sobre a titulação de um ácido forte por uma base forte, assinale a alternativa correta.

a) Antes de iniciar a titulação, o pH da solução será determinado pela dissociação da base forte e será um pH baixo.

b) Após o ponto de equivalência, há um excesso de ácido, portanto o pH é alto e determinado pela dissociação do ácido.

c) Após o ponto de equivalência, não existirá a presença da base forte, pois esta foi consumida na reação.

d) Após o ponto de equivalência, os produtos presentes na reação serão água e óxidos de bases fortes.

e) No ponto de equivalência, a quantidade de base forte adicionada foi suficiente para reagir com todo o ácido forte presente na solução.



GABARITO

GABARITO



- | | |
|----------|----------|
| 1 | B |
| 2 | C |
| 3 | D |
| 4 | B |
| 5 | E |

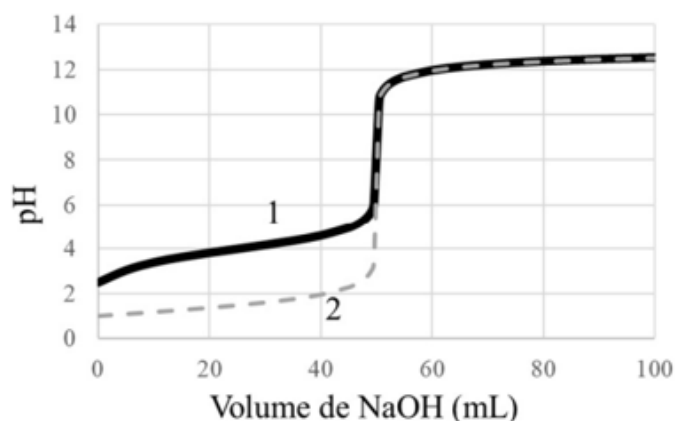


LISTA DE QUESTÕES

Titulação ácido-base

1. (CEBRASPE - Tec - FUB - 2023) No que concerne a volumetria, gravimetria e potenciometria, julgue o item a seguir.

Situação hipotética: Dois ácidos monoproticos, um forte e um fraco, têm a mesma concentração e o mesmo volume inicial e foram titulados com uma mesma solução de NaOH. O gráfico a seguir mostra as curvas de titulação desses dois ácidos monoproticos.



Assertiva: No gráfico, a curva 1 representa a titulação do ácido fraco.

2. (CEBRASPE (CESPE) - Tec (FUB)/FUB - 2023) No que concerne a volumetria, gravimetria e potenciometria, julgue o item a seguir. Situação hipotética: Para padronizar uma solução de NaOH, um químico dissolveu em água 200 mg do padrão primário biftalato de potássio ($\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$; $M = 204,1$ g/mol), em um erlenmeyer. A solução resultante foi então titulada usando-se uma bureta e fenolftaleína como indicador. Foram consumidos 5,0 mL da solução de NaOH até o ponto final.

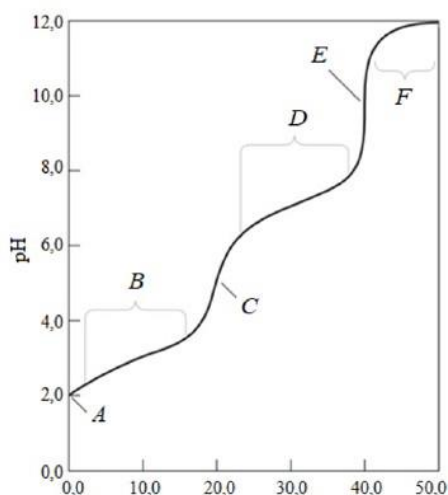
Assertiva: Nesse caso, a concentração da solução de NaOH era menor que 0,2 mol/L.

3. (CEBRASPE (CESPE) - Tec (FUB)/FUB/Laboratório/Química/2023) Na titulação de um ácido monoprotico cuja constante de dissociação ácida seja $K_o = 1 \times 10^{-4}$, o indicador ácido-base escolhido terá o melhor rendimento se tiver $\text{pK}_a = 4$.
4. (COCP IFMT - PEBTT - IF MT – 2023) Um estudante, em laboratório, e utilizando corretamente equipamentos de proteção individual, organizou todos os reagentes e vidrarias necessários para realizar uma titulação. Em um Erlenmeyer, ele adicionou 25 mL de uma solução de ácido oxálico, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, que possui dois hidrogênios ionizáveis. Na bureta, o titulante por ele utilizado foi o NaOH(aq) com concentração $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Ao realizar, cuidadosamente, a titulação, o ponto estequiométrico foi atingido após a adição de 38 mL da solução básica. Portanto, a concentração em $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ do ácido oxálico é:



- a) $7,6 \cdot 10^{-2}$
- b) $1,9 \cdot 10^{-3}$
- c) $3,8 \cdot 10^{-3}$
- d) $7,6 \cdot 10^{-3}$
- e) $1,9 \cdot 10^{-2}$

5. (COMPERVE - Químico - UFRN - 2023) A figura a seguir apresenta a titulação, com NaOH $0,1000 \text{ mol L}^{-1}$, de $20,0 \text{ mL}$ de uma solução $0,1000 \text{ mol L}^{-1}$ de um ácido fraco do tipo H_2A , que apresenta as constantes de equilíbrio: $K_{a1} = 1,00 \times 10^{-3}$ e $K_{a2} = 1,00 \times 10^{-7}$. As letras na figura indicam pontos e regiões na curva caracterizados pelas soluções obtidas de acordo com a adição do titulante. No caso, essas letras indicam solução de:



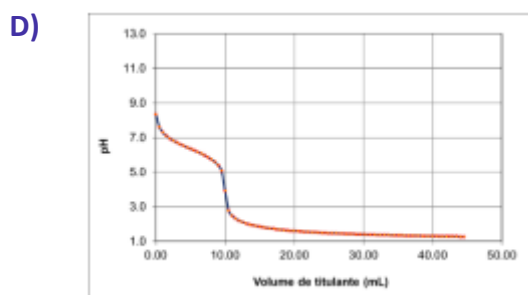
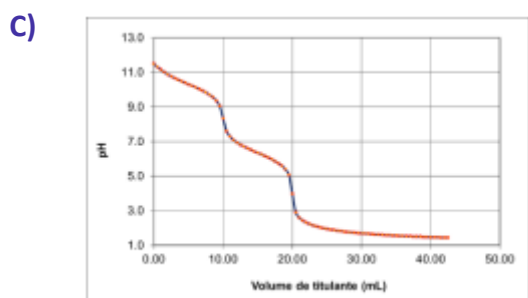
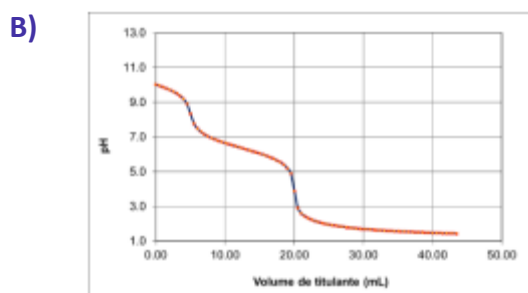
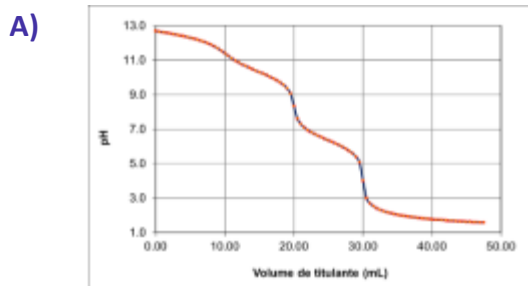
Volume de NaOH $0,100 \text{ mol L}^{-1} / \text{mL}$

Adaptado de Skoog, west, Holler, Crouch

- a) NaHA em C.
- b) $\text{HA}^- + \text{A}^{2-}$ em B.
- c) $\text{H}_2\text{A} + \text{A}^-$ em D.
- d) $\text{Na}_2\text{A} + \text{NaOH}$ em E.

6. (FGV - TecGes Admin - ALEMA - 2023) A alcalinidade é um parâmetro analítico muito importante para a definição de usos e tratamentos de águas e esgotos. Uma vez que a alcalinidade de águas superficiais é principalmente uma função das concentrações de carbonatos, bicarbonatos e de hidróxidos livres, a medida é tomada como uma indicação da concentração desses constituintes. Para a análise de alcalinidade, $20,0 \text{ mL}$ de amostra foram titulados contra HCl $0,100 \text{ mol.L}^{-1}$. A análise revelou que a alcalinidade da amostra é devida apenas à presença de carbonatos. A curva que melhor representa essa titulação é:





7. (FGV - TecGes Admin - ALEMA - 2023) O bórax ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, massa molar = $381,37 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) é um padrão primário frequentemente usado para a padronização de soluções ácidas. A equação química nesta titulação é: $\text{B}_4\text{O}_7^{2-} + 2 \text{H}^+ + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 4 \text{H}_3\text{BO}_3$. Na rotina de padronização de uma solução de ácido clorídrico, 381,4 mg de bórax foram quantitativamente transferidos para Erlenmeyer, sendo dissolvidos completamente em 100mL de água. Três gotas de alaranjado de metil foram adicionados e procedeu-se à titulação contra solução de HCl (na bureta). Na titulação, 20,0mL de solução de HCl foram consumidos. A concentração da solução de HCl, em $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, é, aproximadamente, igual a:

a) 0,025.

b) 0,050.



- c) 0,100.
- d) 0,250.
- e) 0,500.

8. (FUMARC - Tec (SJ Del Rei)/Pref SJ Del Rei/Farmácia/2023) As reações envolvendo ácidos e bases são denominadas reações de neutralização. A reação entre o ácido clorídrico (HCl) e o hidróxido de sódio (NaOH) é um exemplo de neutralização, conforme mostrado a seguir:



Misturando-se 300 mL de uma solução de ácido clorídrico (HCl) 0,2M com 100 mL de uma solução de hidróxido de sódio (NaOH) 0,5M, pode-se afirmar que:

- a) A solução resultante será ácida.
- b) A solução resultante será alcalina.
- c) A solução terá um pH > 7.
- d) Ocorrerá completa neutralização dos ácidos e bases em solução.

9. FUNDATEC - Tec (IFC)/IFC/Laboratório - 2023) A reação de neutralização do hidróxido de sódio com ácido clorídrico é expressa pela equação:



Determine o volume de HCl, na concentração $0,05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, necessário para neutralizar 10 mL de solução $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de NaOH. Dados: Cl = $35,5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; Na = $23 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; O = $16 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; H = $1 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

- a) 5 mL.
- b) 10 mL.
- c) 15 mL.
- d) 20 mL.
- e) 30 mL.

10. (IDECAN - Per Crim (COGERP SE)/COGERP SE/Área 7/2023) Uma solução de ácido clorídrico foi utilizada para a neutralização de 50g de soda cáustica (NaOH) com pureza de 90%. Para tal reação de neutralização foi consumido exatamente 500 ml de solução. Assinale a alternativa que contém a concentração de HCl da solução utilizada na neutralização:

- a) 0,563 mol /L.
- b) 1,125 mol/L.
- c) 1,250 mol/L.
- d) 2,250 mol/L.



e) 2,500 mol/L.

11. (Instituto ACCESS - Tec - UFFS – 2023) Uma solução de 0,4 g de ácido nítrico é titulada com uma solução de NaOH 0,25 mol/L. Nesse processo, a quantidade de solução básica necessária para neutralizar completamente o ácido é de (Dados: massas molares: $\text{HNO}_3 = 63 \text{ g/mol}$ e $\text{NaOH} = 40 \text{ g/mol}$).

- a) 16 mL.
- b) 20 mL.
- c) 24 mL.
- d) 25 mL.
- e) 28 mL.

12. (Instituto ACCESS - Tec (UFFS)/UFFS - 2023) Em um laboratório de química, em um trabalho experimental, há a necessidade de neutralizar completamente 200 mL de solução 0,5 mol/L de KOH. Supondo-se utilizar para tal uma solução 0,1 mol/L de HCl, será necessário o volume de

- a) 100 mL.
- b) 200 mL.
- c) 500 mL.
- d) 1000 mL.
- e) 1200 mL.

13. Instituto AOCP - Tec (IF MA)/IF MA/Laboratório/2023) O técnico do laboratório de química analítica realizou a titulação de 25,00 mL de solução padrão HCl 0,100 mol/L com uma solução padrão de NaOH 0,1000 mol/L, para se avaliar o erro dessa titulação. O volume gasto de NaOH para concluir a reação (ponto final), sinalizado pelo indicador fenolftaleína, foi de 25,35 mL. Diante dessa informação, assinale a alternativa que apresenta o erro dessa titulação.

- a) – 0,05 mL
- b) + 0,35 mL
- c) – 0,35 mL
- d) + 0,05 mL
- e) + 3,5 mL

14. (Instituto Consulplan - Químico - FEPAM RS - 2023) Uma solução de NaOH 0,1 M foi preparada e, em seguida, padronizada utilizando o biftalato de potássio (BFK – $\text{C}_8\text{H}_5\text{KO}_4$). Inicialmente, o técnico de laboratório transferiu amostras de BFK de mesma massa (0,4 g) para 3 erlenmeyers, contendo água destilada e duas gotas de fenolftaleínas. O volume médio de titulante gasto foi 19,5 mL. Assinale a



alternativa que apresenta, respectivamente, o valor da concentração real e o fator de correção da solução de NaOH.

- a) 0,090 mol/L; 0,900.
- b) 0,100 mol/L; 1,000.
- c) 0,104 mol/L; 1,040.
- d) 0,108 mol/L; 1,080.
- e) 0,110 mol/L; 1,100.

15. (Instituto Consulplan - Tec - IF PA - 2023) Após denúncias, alguns lotes de vinagre foram recolhidos para análise química, pois suspeitavam que a concentração de ácido acético (CH_3COOH) extrapolava o teor estabelecido pela legislação brasileira (4% m/v, segundo a Embrapa). Após titular 5 mL de vinagre com solução padronizada de NaOH, o técnico de laboratório constatou que, nesse volume de amostra, há $0,705 \pm 0,001$ g (média \pm desvio padrão) de CH_3COOH . Considerando o exposto, assinale a afirmativa correta.

- a) Os valores de acidez total estiveram entre 4,0 e 5,8 % m/v, considerando o desvio padrão obtido.
- b) A acidez total do vinagre foi de 14% m/v, ou seja, a amostra está fora dos padrões estabelecidos pela Embrapa.
- c) Os resultados atestaram que as amostras analisadas estão de acordo com a legislação brasileira, uma vez que o teor de acidez total $< 4\%$ m/v.
- d) Com os dados fornecidos não é possível determinar o teor de acidez, pois não foi indicado o volume de água destilada adicionada no Erlenmeyer para a titulação de 5 mL de vinagre, já que o volume de amostra é pequeno.

16. (Instituto Consulplan - Tec (IF PA)/IF PA - 2023) Ao preparar os reagentes para aula de química geral experimental, o técnico de laboratório precisou determinar a concentração real de uma solução de soda cáustica. Para isso, o profissional adicionou 10 mL de amostra no Erlenmeyer, 10 mL de água destilada, duas gotas de fenolftaleína e titulou utilizando solução padronizada de HCl 1,01 mol/L. O volume médio gasto de HCl para alcançar o ponto final da titulação foi de 20,0 mL. Considerando os dados fornecidos, a concentração real da soda cáustica será de:

- a) 0,51 mol/L.
- b) 1,01 mol/L.
- c) 2,02 mol/L.
- d) 3,01 mol/L.

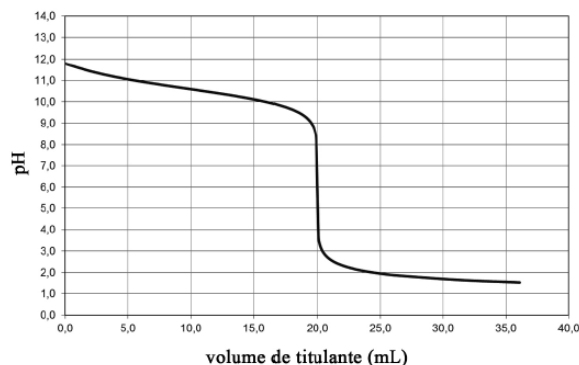
17. (VUNESP - CFO/QC (EsFCEEx) - 2023) Sabendo que o HCl concentrado (pró-análise.) tem densidade $1,18 \text{ g.cm}^3$ e concentração de 37% em massa, a neutralização de 1,0 kg de $\text{Mg(OH)}_2(\text{s})$ vai consumir um volume de HCl concentrado de, aproximadamente,

- a) 1,8 L.



- b) 3,6 L.
- c) 1,2 L.
- d) 2,3 L.
- e) 2,9 L.

18. (CESPE | CEBRASPE - Perito Criminal/Química - SDS/PE - 2016)



Uma amostra de 50 mL de água recolhida de um aquário contendo dezenas de peixes mortos foi titulada com ácido clorídrico 0,01 mol/L. A curva do pH × volume de HCl obtida para essa titulação é mostrada acima. A partir dessas informações e considerando que, nessa amostra de água, apenas uma das substâncias — para as quais os valores das constantes de dissociação ácida (K_a) ou básica (K_b) são fornecidos — está presente, assinale a opção que indica, corretamente, a substância titulada.

- a) metilamina, $K_b = 4,3 \times 10^{-4}$
- b) ácido benzóico, $K_a = 6,3 \times 10^{-5}$
- c) hidrazina, $K_b = 1,0 \times 10^{-6}$
- d) amônio, $K_a = 5,7 \times 10^{-10}$

19. (UEPI - Perito Criminal da PC-PI - 2008) Carbonato de sódio é um padrão primário que reage com ácido clorídrico, como segue:



Se 40,37 mL de uma solução HCl foi necessária para titular a solução contendo 221,4 mg de padrão primário Na_2CO_3 , calcule a concentração molar da solução de HCl em mol L^{-1} .

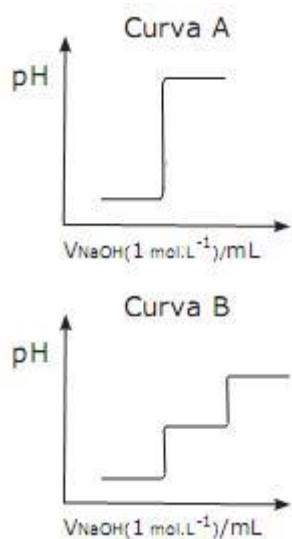
Dados: Massa molar de $\text{Na}_2\text{CO}_3 = 106,0 \text{ g mol}^{-1}$

- a) 0,051
- b) 0,287



- c) 0,324
- d) 0,511
- e) 0,103

20. (ESAF - Químico - MI - 2012) Cada um dos dois gráficos apresentados abaixo corresponde à curva de titulação de uma solução ácida com concentração $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ com uma solução aquosa de NaOH com concentração $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

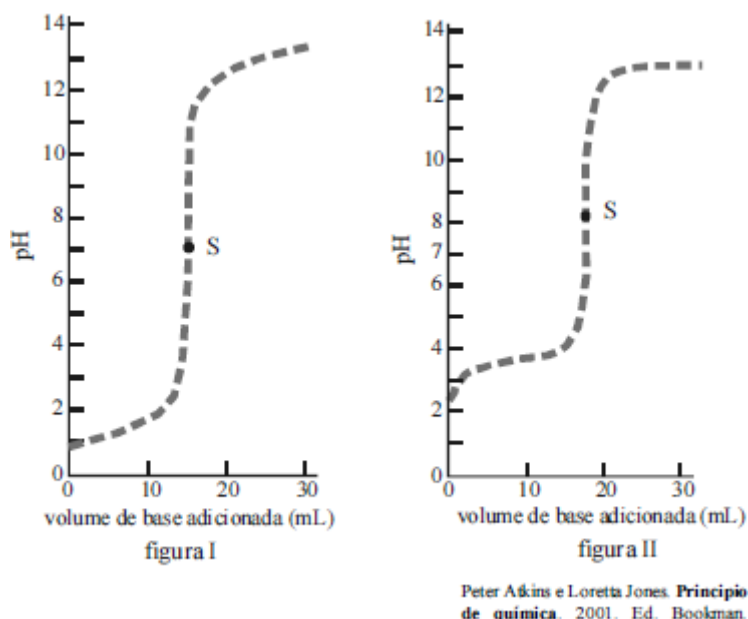


Curva A e Curva B correspondem respectivamente à titulação ácido/base de soluções dos ácidos

- a) H_2SO_4 e H_3PO_4 .
- b) HNO_3 e H_2SO_4 .
- c) H_2SO_4 e HCl .
- d) H_3PO_4 e HCl .
- e) HCl e H_3PO_4 .

21. (CESPE - Professor/Química - SEDUC-CE – 2009)





Uma das técnicas usadas na determinação da concentração de um soluto é a titulação. Essa técnica é utilizada com frequência em laboratórios de pesquisa, indústria e laboratórios de análises clínicas e forense. Com base na técnica de titulação e nas figuras I e II acima, assinale a opção correta:

- a) O gráfico da figura I representa a variação do pH na titulação de uma base forte com ácido fraco, em que o pH muda lentamente no início. No ponto estequiométrico, o valor de pH é 7
- b) O gráfico da figura II representa a variação do pH na titulação de um ácido fraco com base forte. No ponto estequiométrico, o valor de pH será menor que 7
- c) Os indicadores são corantes solúveis em água cuja cor depende do pH da solução. Eles são utilizados para se determinar o ponto estequiométrico da titulação, sendo que o indicador escolhido deve indicar o ponto final da titulação próximo ao ponto estequiométrico.
- d) Na titulação de um ácido poliprótico, haverá somente um ponto estequiométrico, independente da quantidade de hidrogênios ácidos.

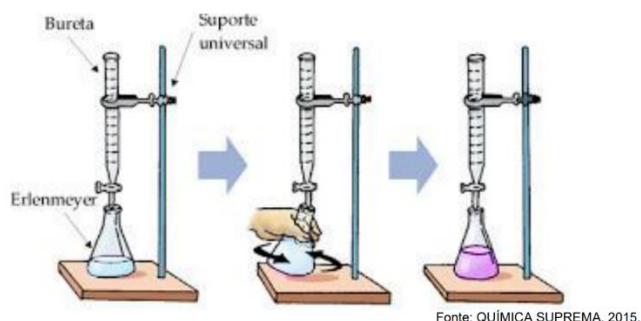
22. (IADES - Perito Criminal/Química - PCDF - 2016) A massa de biftalato de potássio ($204,22 \text{ g mol}^{-1}$), necessária para titular $15,17 \text{ mL}$ de uma solução de $\text{NaOH } 0,1543 \text{ M}$, é

a seguinte:

- a) $9,50 \times 10^{-1} \text{ g}$.
- b) $4,77 \times 10^{-3} \text{ g}$.
- c) $4,77 \times 10^{-1} \text{ g}$.
- d) $2,34 \times 10^{-3} \text{ g}$.
- e) $1,19 \times 10^{-1} \text{ g}$.



23. (MÁXIMA - Controlador de Qualidade de Água/Esgoto - SAAE de Aimorés-MG - 2016) As soluções de hidróxido de sódio são muito utilizadas em diversas análises via-úmida. Sabendo que o NaOH não é um padrão primário e precisa ser padronizado, considere a padronização deste composto utilizando biftalato de potássio e fenolftaleína, como indicado na figura abaixo e assinale a alternativa INCORRETA:



- a) O hidróxido de sódio não é um padrão primário, pois sempre contém uma quantidade indeterminada de água e carbonato de sódio absorvida no sólido.
- b) A fenolftaleína tem a função de indicar quando a reação do hidróxido de sódio com o biftalato de potássio foi completada, sendo que não existe outro indicador que poderia ser utilizado além deste.
- c) O cálculo do fator de correção é dado pela razão entre a concentração real e a teórica.
- d) A quantidade de água adicionada juntamente com o sal não precisa ser medida com exatidão, pois a função da água destilada é apenas facilitar a reação.

24. (CESPE - Químico - FUB) Um fertilizante de caráter ácido pode ter a sua concentração em uma amostra determinada por titulação com uma solução padrão primário de hidróxido de sódio.

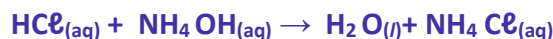
25. (NUCEPE - Perito Criminal - Química - PC-PI - 2018) O rótulo de um frasco encontrado em um armário velho de um laboratório indicava apenas que se tratava de uma solução de ácido sulfúrico, sem indicação da concentração. A fim de determinar a concentração desconhecida, uma amostra de 5,0 mL desta solução foi diluída a 100 mL e, em seguida, titulada com solução de hidróxido de sódio, a 0,20 mol/L. Sabendo que foram consumidos 50 mL de solução alcalina até o ponto de equivalência, indique a alternativa que apresenta a concentração da solução de ácido sulfúrico presente no referido frasco.

- a) 0,05 mol/L
- b) 0,10 mol/L
- c) 0,15 mol/L
- d) 1,00 mol/L
- e) 2,00 mol/L

26. (CESGRANRIO - Téc. Químico - PETROBRAS) Utilizando os princípios da volumetria de neutralização em meio aquoso, adicionou-se lentamente, a partir de uma bureta, solução padrão de ácido clorídrico 0,10 mol/L em um frasco Erlenmeyer, contendo 25,00 mL de solução de hidróxido de amônio.



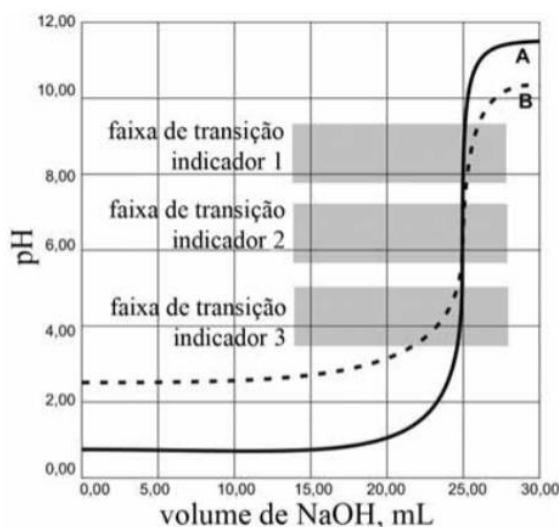
Metilorange foi usado como indicador do ponto final da titulação, e o volume estequiométrico da titulação foi 40 mL da solução de HCl.



A concentração da solução de hidróxido de amônio, em mol/L, é igual a

- A) 0,12
- B) 0,14
- C) 0,16
- D) 0,18
- E) 0,20

27. (Adaptado de CESPE - Químico - FUB)

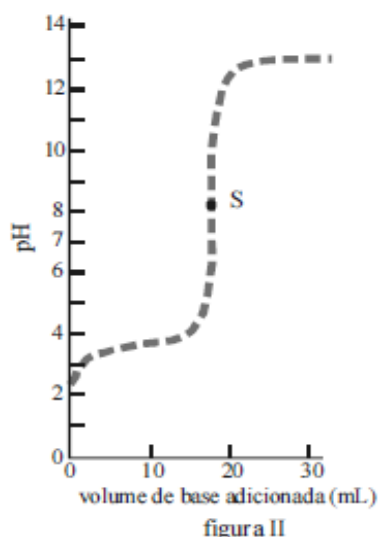
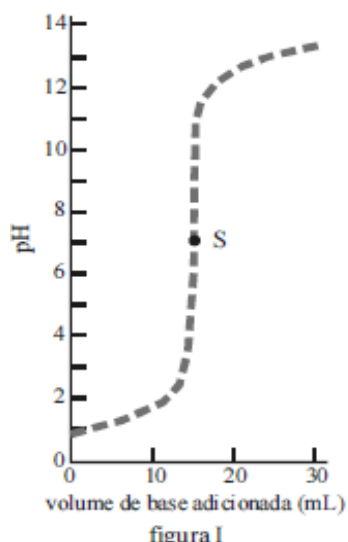


Com base no gráfico, julgue os itens abaixo:

- 1- A figura mostra a titulação de um ácido fraco com uma base forte
- 2- Qualquer um dos três indicadores ácido base mostrados na figura podem ser usados para titulação de soluções mais diluídas.

28. (Adaptado CESPE - Professor/Química - SEDUC-CE)

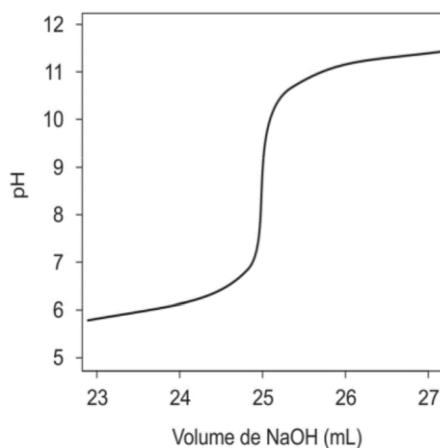




Assinale a opção correta:

- a) Gráfico I: titulação de base forte com ácido fraco e $PE=7$
- b) Gráfico II: titulação de ácido fraco com base forte e $PE<7$
- c) Gráfico II: titulação de ácido fraco com base forte e $PE>7$
- d) Gráfico I: titulação de ácido forte com base fraca e $PE=7$

29. (FCC - Químico - SABESP - 2018) Para responder à questão, considere a curva de titulação abaixo.



O gráfico representa a titulação de:

- a) um ácido fraco com base forte.
- b) um ácido forte com base forte.
- c) um ácido fraco com base fraca.
- d) uma base fraca com ácido forte.



e) uma base fraca com ácido fraco.

30. (FUNDEP - Téc. Química - COPASA) Em uma titulação de 20mL de uma solução de NH_3 0,1 mol/L por uma solução de HCl 0,1 mol/L, gastou-se 10mL do titulante.

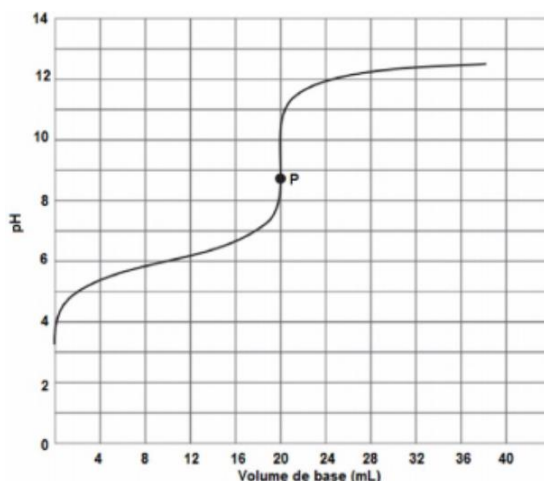
A partir dessas informações é CORRETO afirmar que o pH do meio em que ocorreu a reação de neutralização é igual a

Dados: $K_b = 1,8 \times 10^{-5}$; $\log 2 = 0,3$; $\log 3 = 0,5$

- A) 4,7
- B) 6,3
- C) 9,3
- D) 12,7

31. (Adaptado de AOCP - Perito Criminal - Químico - ITEP-RN - 2018) Considere as informações a seguir para responder à questão:

A titulação é uma técnica de determinação da concentração de um soluto e é empregada com frequência em laboratórios forenses. Na seguinte figura, é apresentada uma curva de titulação e o ponto P indica o ponto de equivalência ou de inflexão da curva de titulação que se dá com a adição de 20 mL de uma solução básica.



Vários indicadores podem ser úteis para indicar o ponto de viragem durante a titulação. A tabela a seguir apresenta alguns indicadores e sua faixa de transição:

Indicador	Faixa de transição de pH
Vermelho de cresol	0,2 – 1,8
Púrpura de cresol	1,2 – 2,8
Púrpura de bromocresol	5,2 – 6,8
Fenolftaleína	8,0 – 9,6
Tropaeolina O	11,1 – 12,7

Harris, D. C. Análise química quantitativa, LTC, 5ª edição, 2001. (Adaptado)



Quais são, respectivamente, o volume de solução básica adicionado, em mL, para se obter a capacidade-tampão máxima e o indicador, dentre os elencados na tabela, mais indicado para essa titulação?

- a) 4, púrpura de bromocresol.
- b) 6, púrpura de bromocresol.
- c) 6, fenolftaleína.
- d) 10, fenolftaleína.
- e) 10, tropaeolina O.

GABARITO

GABARITO

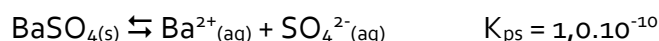
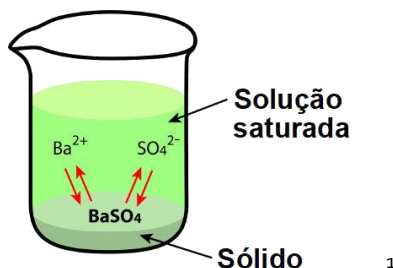


1	Certo	17	E
2	Certo	18	A
3	Errado	19	E
4	A	20	B
5	A	21	C
6	B	22	C
7	C	23	B
8	A	24	Errado
9	D	25	D
10	D	26	C
11	C	27	Errado/Errado
12	D	28	C
13	B	29	A
14	B	30	C
15	B	31	D
16	CE		



TITULAÇÃO POR PRECIPITAÇÃO

A adição de um sal pouco solúvel em água, acima da sua capacidade de solubilização, produzirá uma **solução saturada** com formação de depósito do excesso de sal no fundo do recipiente (sólido), também chamado **corpo de fundo** ou **precipitado**. Esse sistema estará em equilíbrio, cuja constante de equilíbrio receberá o nome de **constante do produto de solubilidade (K_{ps})**. Vejamos o exemplo a seguir:

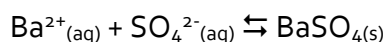


$$K_{ps} = [\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_{4}^{2-}]$$

Detalhes a serem observados:

- o sólido é omitido conforme estudamos;
- o K_{ps} do $\text{BaSO}_4 \ll 1$ ou muito próximo a zero, indicando a baixa solubilidade desse sal em água. O K_{ps} é tão pequeno que podemos dizer que é **praticamente insolúvel**, ou seja, praticamente todo sal ficará no fundo como corpo de fundo;
- dado que o sal foi adicionado em excesso, não precisamos conhecer sua massa adicionada para calcular a concentração dos íons em solução, basta fazermos $K_{ps} = x \cdot x \rightarrow K_{ps} = x^2$, já que $[\text{Ba}^{2+}] = [\text{SO}_4^{2-}]$.

Uma outra forma de se utilizar o K_{ps} é avaliarmos o caminho inverso. Por exemplo:



Enquanto no caminho direto, temos a noção de solubilidade do sal, no caminho inverso do equilíbrio, indicado acima, temos o processo de **precipitação** do sal, pois íons estão se atraindo para formar um sólido insolúvel, que nesse caso é o $\text{BaSO}_{4(s)}$. **Esse caminho da precipitação de sais é muito útil em métodos gravimétricos e titulométricos por precipitação**. Nesses métodos, existe um ânion de interesse (analito), que pode ser precipitado adicionando um contra-íon, chamado **agente precipitante**, cujo o produto é insolúvel. Vale ressaltar que, quanto menor for o valor de K_{ps} , maior vai ser a extensão da precipitação, ou seja, mais perto de 100% do íon irá precipitar.

¹ Disponível em: mundoeducacao.bol.uol.com.br/quimica/constante-produto-solubilidade.htm. Acessado em 13 set. 2019.



Para ficar mais claro, vamos continuar com o mesmo exemplo. Imagine uma solução contendo enxofre na forma de SO_4^{2-} , cuja concentração é desconhecida. Podemos determinar essa concentração por gravimetria, adicionando Ba^{2+} em excesso, para precipitar todo sulfato na forma de $\text{BaSO}_4(\text{s})$. Esse precipitado pode ser retido em um papel de filtro, seco em estufa e finalmente pesado. A partir dessa massa, consegue determinar a concentração $[\text{SO}_4^{2-}]$. A precipitação também pode ser utilizada em determinações de concentração por métodos titulométricos, conforme estudaremos aqui em mais detalhes.

Na aula até aqui, já adquirimos uma boa noção sobre titulação. Por isso, pouparemos tempo de estudo, fazendo uma abordagem, daqui para o final da aula, mais objetiva e direta, mas sem deixar nenhum detalhe importante para sua prova de fora. Beleza?



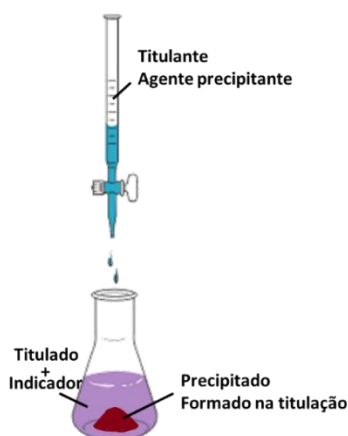
As **titulações por precipitação** têm como **princípio**:

Formação de um produto pouco solúvel ou praticamente insolúvel no solvente presente.
(Reação de precipitação)

Requisitos para as titulações por precipitação (além daqueles gerais, válidos para todas as titulações):

- **Reação rápida.** O que evita erros na detecção do ponto de viragem; e
- **Produtos suficientemente insolúveis.** Quanto mais insolúvel for o produto da reação, mais efetiva será a precipitação e mais exato será o método titulométrico.

Vamos agora entender experimentalmente como se dá uma titulação por precipitação. Leia a discussão que segue correlacionando com o desenho abaixo. Em uma **titulação por precipitação**, do tipo direta, o **agente precipitante** será adicionado à solução titulante, a qual, ao ser gotejada sobre o titulado, que contém o íon de interesse (**analito**), irá formar com ele um **precipitado**, produto insolúvel. Após a reação se completar, ao ser adicionado a primeira gota de titulante em excesso, o agente precipitante irá reagir com indicador, mudando a cor da solução, o que permite a identificação do ponto final.



Vale lembrar ainda que, no ponto de equivalência, temos que a concentração das espécies envolvidas serão definidas pela constante de equilíbrio K_{ps} (produto de solubilidade), já que, nessa condição, teremos exatamente o equilíbrio entre solução e sólido (precipitado).

Os métodos titulométricos por precipitação são muito antigos. O número limitado de reações de precipitação acaba diminuindo um pouco a sua aplicação. Além disso, nem todas as reações de precipitação atendem aos requisitos desejáveis para a titulação, a exemplo da formação rápida dos produtos (precipitados).

No geral, no próprio enunciado, serão fornecidas as informações sobre agente precipitante, indicador, analito e a reação de precipitação. Essas informações, em conjunto com o conhecimento sobre constante do produto de solubilidade (K_{ps}), serão suficientes para resolução da questão. No entanto, como nem tudo são flores, há um conjunto de métodos titulométricos especialmente importante, chamados **métodos argentométricos**, sobre os quais você precisará saber um pouco mais de detalhes experimentais. Por isso, vou abrir uma seção para focarmos nesse aprendizado.

Métodos argentométricos

De onde vem esse nome? Prata em latim é *argentum*. Daí já podemos concluir que esses métodos estão baseados em reações de precipitação envolvendo a prata. Então, vamos a mais detalhes dos **métodos argentométricos**, respondendo objetivamente a quatro perguntas.

O que são?	Como se observa o ponto final?	Qual o padrão primário utilizado nesses métodos?	Pode ser aplicado para determinação de quais espécies?
Métodos titulométricos de precipitação que utilizam como reagente precipitante AgNO_3 (amplamente utilizado).	Por meio de indicadores (químicos) ou potenciometria ou amperometria (medição de corrente instrumental da elétrica).	Em geral, cloreto de sódio (NaCl).	Haletos (Cl^- : cloreto; Br^- : brometo; I^- : iodeto); Pseudohaletos ² (SCN^- : tiocianato; CNO^- : cianato; CN^- : cianeto); Mercaptanos (Tióis^3); e Ácidos graxos ⁴

São três os **métodos argentométricos** que você precisa conhecer: **método de Mohr**, **método de Fajans** e **método de Volhard**. Para facilitar o seu estudo e até a revisão, reúno na tabela abaixo as informações mais importantes, as quais aconselho lembrar no dia da prova.



	Método de Mohr	Método de Fajans	Método de Volhard
Classificação	Direta	Direta	Pelo resto ou de retorno

² Pseudohaletos é um nome dado a ânions que, em certas situações, apresentam comportamento semelhante ao dos haletos.

³ Tióis são funções orgânicas que se assemelham a álcoois. A diferença é que, no lugar do oxigênio, há enxofre, R-S-H.

⁴ Ácido graxo são, em suma, ácidos monocarboxílicos de cadeia longa.

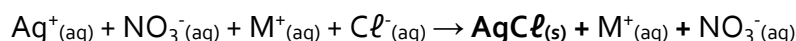


Observação do ponto final	Formação de precipitado colorido	Indicadores de adsorção	Formação de complexos coloridos
Indicador	Cromato (CrO_4^{2-})	Compostos orgânicos adsorvíveis. Ex. fluoresceína	Fe^{3+} ao reagir com tiocianato (SCN^-)
Agente precipitante presente no titulante	Cátion prata (Ag^+), vindo do nitrato de prata AgNO_3		
Adição de reagente ao titulado antes da titulação	Não se aplica	Não se aplica	<u>Adição de prata em excesso</u> $\text{Ag}^+ + \text{Br}^- \rightarrow \text{AgBr}_{(s)} + \text{Ag}^+_{(\text{excesso})}$ (ppt branco amarelado)
Exemplo de reação da titulação	$\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- \rightarrow \text{AgCl}_{(s)}$ (ppt branco)	$\text{Ag}^+_{(\text{aq})} + \text{I}^-_{(\text{aq})} \rightarrow \text{AgI}_{(s)}$	$\text{Ag}^+_{(\text{excesso})} + \text{KSCN}^-_{(\text{aq})} \rightarrow \text{AgSCN}_{(s)}$ (ppt branco)
Reação do indicador	$2 \text{Ag}^+ + \text{CrO}_4^{2-} \rightarrow \text{Ag}_2\text{CrO}_4_{(s)}$ (ppt vermelho)	$\text{Ag}^+_{(\text{aq})} + \text{In}^-_{(\text{aq})} \rightleftharpoons \text{AgIn}_{(s)}$ (ppt vermelho)	$\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})} + \text{SCN}^-_{(\text{aq})} \rightarrow [\text{Fe}(\text{SCN})_6]^-_{(\text{aq})}$ (complexo avermelhado)
Limitação geral dos métodos	Os métodos não funcionam bem $\text{pH} > 10$, pois, nessa condição, a concentração de OH^- é muito elevada, levando à formação de $\text{AgOH}_{(s)}$, impedindo que toda prata participe da reação da titulação.		
Limitações específicas	<u>Funciona na faixa:</u> $6,5 < \text{pH} < 10,0$ Em $\text{pH} < 6,5$, $[\text{H}^+]$ mais elevada leva à formação do ácido crômico: $2 \text{H}^+ + \text{CrO}_4^{2-} \rightarrow \text{H}_2\text{CrO}_4_{(s)}$ impedindo o CrO_4^{2-} de atuar como indicador.	<u>Funciona na faixa:</u> $6,5 < \text{pH} < 10,0$ Em $\text{pH} < 6,5$, $[\text{H}^+]$ mais elevada desloca o indicador à formação da fluoresceína (HIn) que não atuar como indicador: $\text{In}^-_{(\text{aq})} + \text{H}^+_{(\text{aq})} \rightarrow \text{HIn}_{(\text{aq})}$ Nesse método, é o fluoresceinato que atua como indicador.	Deve ser realizada em pH ácido para evitar a precipitação dos íons Fe^{3+} na forma de hidróxido, $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

ppt: precipitado

A tabela acima será muito muito útil, mas você deve saber utilizá-la/interpretá-la. Então, segue algumas orientações nesse sentido:

- Como a cátion prata (Ag^+) é o agente precipitante, então, em geral, o **analito será o ânion com ele precipitado**. Por exemplo: cloreto (Cl^-), brometo (Br^-), iodeto (I^-), etc;
- **O que diferencia os três métodos** são principalmente a **forma de observação do ponto final e indicador**. Por isso, não tente diferenciá-los pela aplicação (ânion a ser determinado), pois as reações indicadas como "reação da titulação" são apenas exemplos;
- Lembre-se que todas as espécies iônicas estarão presentes em solução. Para simplificar, omiti o subíndice (aq), ex: $\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$, que significa que esses íons estão em meio aquoso;
- Vimos que nos métodos argentométricos faz-se o uso de nitrato de prata (AgNO_3). No entanto, pelas reações, nota-se que o nitrato é apenas o contra-íon da prata, não participando efetivamente da precipitação. Por isso, para simplificar, omiti o NO_3^- das reações, mas não está errado representar, por exemplo, a reação do método de Mohr da seguinte forma:



em que M^+ é um cátion monovalente, contraíón do cloreto.



(IFB - Prof. Química - IFB - 2017) O método de Fajans é empregado na titulação de íons cloreto com nitrato de prata, usando um indicador específico que corresponde a:

- A) tiocianato de ferro III
- B) cromato de potássio
- C) azul de bromotimol
- D) fluoresceína
- E) hidróxido de ferro III

Comentários:

Questão que reforça a importância de sabermos as principais informações sobre os três métodos argentométricos: de Mohr, de Fajans e de Volhard. O indicador específico do método de Fajans é a fluoresceína.

Resposta: letra D

(FUMARC - Analista de Saneamento - Químico - COPASA - 2018) Uma solução de NaCl foi analisada por titulação argentimétrica (método de Mohr) por um analista que transferiu 10,00 mL da amostra para um erlenmeyer e titulou com 4,0 mL de uma solução de nitrato de prata ($AgNO_3$) 0,100 mol/L (fator de correção = 0,9950).

A concentração de NaCl é, em mol/L,

- a) 0,0398
- b) 0,398
- c) 3,98
- d) 39,8

Comentários:

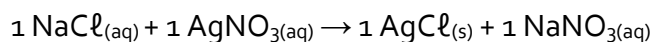
O método de Mohr é uma titulação por precipitação que utiliza o cromato de potássio como indicador e é muito aplicada na determinação de cloretos. Mas os cálculos são análogos ao da titulação ácido-base, como veremos abaixo:

Inicialmente, observe que o enunciado nos ofereceu o fato de correção (F_c) da solução $AgNO_3$ 0,100 mol/L, assim, a concentração real é:

$$\begin{aligned} [AgNO_3]_{\text{real}} &= F_c \times [AgNO_3]_{\text{teórica}} \\ [AgNO_3]_{\text{real}} &= 0,9950 \times 0,100 \text{ mol/L} \\ [AgNO_3]_{\text{real}} &= 0,09950 \text{ mol/L} \end{aligned}$$



Dito isto, podemos estabelecer a razão estequiométrica entre o NaCl e o AgNO_3 :



A estequiometria é 1:1. Assim, temos que a quantidade de mols presente em 40 mL de $\text{AgNO}_{3(\text{aq})}$ é igual ao número de mols contidos em 10 mL de $\text{NaCl}_{(\text{aq})}$. Podemos, então, aproveitar essa relação para encontrar a quantidade de mols de NaCl , conforme apresentado abaixo:

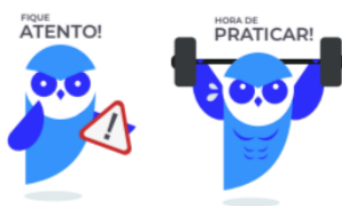
$$n_{\text{AgNO}_3} = n_{\text{NaCl}}$$

$$C_{\text{AgNO}_3} \cdot V_{\text{AgNO}_3} = C_{\text{NaCl}} \cdot V_{\text{NaCl}}$$

$$0,0995 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \cdot 40 \text{ mL} = C_{\text{NaCl}} \cdot 10 \text{ mL}$$

$$C_{\text{NaCl}} = 0,398 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

Resposta: letra B



(CESGRANRIO - Químico de Petróleo - Petrobras - 2011) Para se determinar o teor de cloreto em 1 litro de uma solução salina pelo método de Volhard, retirou-se uma alíquota de 25 mL da mesma, que foi tratada com 40 mL de uma solução padrão de nitrato de prata com concentração 0,150 M. Após a precipitação quantitativa do cloreto na forma de AgCl , titulou-se o excesso de prata remanescente com uma solução padrão de KSCN 0,200 M, contendo íons Fe^{3+} como indicador. O volume de titulante gasto para se atingir o ponto de equivalência foi de 5 mL. Com base nesses dados, conclui-se que a massa de cloro presente na forma de cloreto na solução inicial é, aproximadamente, de

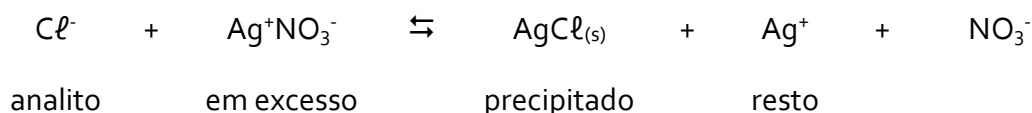
Dado: Cl^- : 35,5g/mol

- A) 0,2g
- B) 1,0g
- C) 5,0g
- D) 6,0g
- E) 7,1g

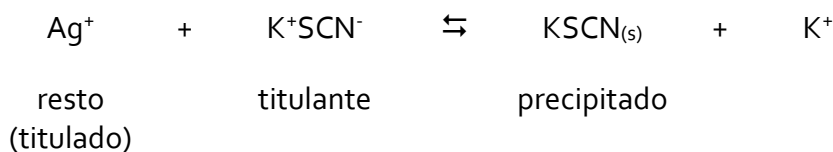
Comentários:

Essa questão, mesmo sendo um pouco antigas, não poderia ser retirada da aula devido a sua grande pertinência em relação ao conteúdo da aula. De início, o candidato precisava identificar que estamos diante de uma titulação de retorno. O trecho a seguir deixa isso claro "Após a precipitação quantitativa do cloreto na forma de AgCl , **titulou-se o excesso de prata remanescente** com uma solução padrão de KSCN 0,200 M". Para ficar mais claro, podemos escrever as duas equações envolvidas nessa titulação:

Reação com a adição de nitrato de prata (antes da titulação)



Reação da titulação



Dependendo do seu domínio do tema e entendimento da questão, nem seria necessário escrever as equações. Agora, para descobrirmos a massa de cloreto, precisaremos encontrar a quantidade (número de mols, n) que reagiu (n_{reagiu}) com o cloreto na primeira reação. Com os dados do enunciado, podemos encontrar o total (inicialmente adicionado) e o que sobrou (titulado com SCN^-), n_{sobrou} . A partir da relação abaixo, podemos encontrar o que reagiu com o analito cloreto (n_{reagiu}):

$$n_{\text{total}} = n_{\text{reagiu}} + n_{\text{sobrou}}$$

$$n_{\text{reagiu}} = n_{\text{total}} - n_{\text{sobrou}}$$

Dados do enunciado:

Total: 40 mL de uma solução padrão de nitrato de prata com concentração 0,150 M

Sobrou (reagido com SCN^-): 5 mL e concentração 0,200 M

Podemos reescrever a relação acima em termos de concentrações e volumes:

$$n_{\text{reagiu}} = n_{\text{total}} - n_{\text{sobrou}}$$

$$n_{\text{reagiu}} = C_{\text{total}} \cdot V_{\text{total}} - C_{\text{sobrou}} \cdot V_{\text{sobrou}}$$

$$n_{\text{reagiu}} = (0,15 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 40 \cdot 10^{-3} \text{ L}) - (0,20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ L})$$

obs: na equação acima mL foi transformado para L

$$n_{\text{reagiu}} = 0,005 \text{ mol de Ag}^+ \text{ reagiu com o analito}$$

Se a quantidade de matéria (número de mols) reagiu com o analito cloreto (Cl^-), na proporção 1:1, então a quantidade de Cl^- também é 0,005 mol. No entanto, as alternativas estão em gramas e foi utilizado apenas 25 mL, ao passo que se pergunta o teor em 1 L de solução salina (1000 mL). Portanto, precisamos fazer a seguinte cálculo para encontrar o número de gramas de cloreto em 1000 mL de amostra (solução salina):

$$\begin{array}{l} 0,005 \text{ mol de Cl}^- \quad \text{_____} \quad 25 \text{ mL de solução} \\ \times \quad \text{_____} \quad \mathbf{1000 \text{ mL de solução}} \end{array}$$

Resolvendo a regra de três acima, encontraríamos o número de mols em 1000 mL que ainda precisaria ser convertido para massa. Para agilizar suas resoluções, vou te passar mais um Bizu. Reescreva a regra de três acima, substituindo mol pela massa molar do cloro (fornecida no enunciado ou consultada na tabela periódica). Desta forma, ao invés de duas regras de três, será necessário resolver apenas uma. Veja:

$$\begin{array}{l} 0,005 \cdot (35,5 \text{ g}) \text{ de Cl}^- \quad \text{_____} \quad 25 \text{ mL de solução} \\ \times \quad \text{_____} \quad \mathbf{1000 \text{ mL de solução}} \\ \mathbf{x = 7,1 \text{ g}} \end{array}$$

Resposta: letra E



Curvas de titulação em titulometria de precipitação raramente são cobradas em provas de química. No entanto, como é um assunto de simples entendimento, prefiro lhe apresentar a deixa-lo ser surpreendido. A melhor maneira de entendermos é por analogia às titulações ácido-base, que já estudamos. Lá, a curva de titulação era dada por pH *versus* volume do titulante adicionado. Aqui, em titulometria por precipitação, basta substituir pH por pAg. Mas, o que seria o pAg? Vamos novamente recorrer à analogia:

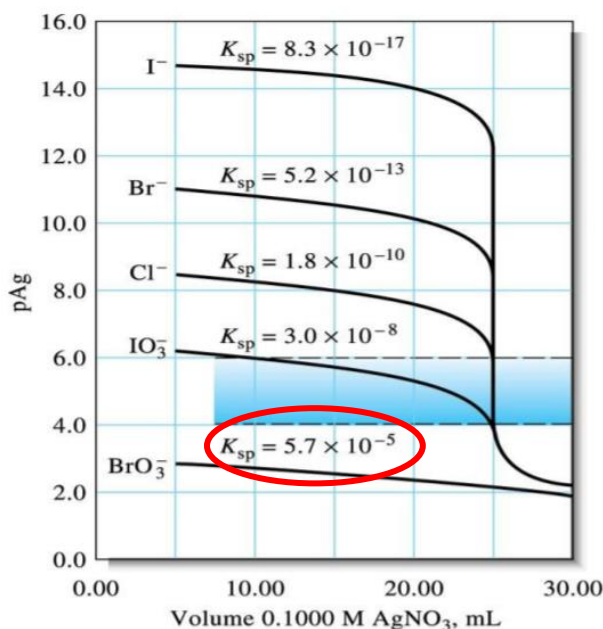
Se,

$$\text{pH} = -\log [\text{H}^+]$$

Então,

$$\text{pAg} = -\log [\text{Ag}^+]$$

Da fórmula acima, devido ao sinal negativo do lado direito da igualdade, notamos que **pAg e $[\text{Ag}^+]$ são inversamente proporcionais**, ou seja, quanto maior o valor de pAg, menor é a concentração de prata. Expressando pAg *versus* volume do titulante adicionado, que contém a própria prata Ag^+ , obtemos as curvas de titulação expressas no gráfico abaixo. Considerando a curva relacionada à precipitação do iodeto (I^-), notamos que, de início (baixo volume de solução de AgNO_3 adicionado), o pAg é alto porque $[\text{Ag}^+]$ é ZERO, antes de começar a titulação. Mesmo após a adição de uma certa quantidade de titulante, $[\text{Ag}^+]$ continua muito baixa, pois todo Ag^+ reage rapidamente com iodeto formando o precipitado AgI . Após todo iodeto ser consumido pela prata, o pAg cai rapidamente, passando para valores bem reduzidos de pAg, ou seja, alta concentração de Ag^+ , correspondente ao excesso de AgNO_3 adicionado. E é na região de inflexão que temos o ponto de equivalência da titulação.



© 2004 Thomson - Brooks/Cole

O gráfico acima mostra curvas de titulação para diferentes analitos e, comparando-as, notamos que, quanto menor o K_{ps} (mais insolúvel o produto formado com Ag^+), maior será a região de inflexão e, conseqüentemente, mais fácil será a identificação do ponto final da titulação. Para a curva referente à



precipitação do bromato, BrO_3^- , destacada em vermelho, nem há região de inflexão por apresentar um K_{ps} relativamente superior. A faixa azul colorida em azul representa a faixa de viragem de um indicador. A partir dessa faixa, nota-se que, abaixo do cloreto (Cl^-), as outras curvas de titulação não terão pontos finais devidamente identificados. Em geral, $K_{ps} > 10^{-10}$ não produzem pontos finais satisfatórios.

Outro fator que influencia na extensão da região de inflexão é a concentração das espécies envolvidas na reação. Quanto menor a concentração, menor será a região de inflexão. Como essas observações são importantes, vou lista-las para facilitar sua revisão.

ESCLARECENDO!



Em relação às curvas de titulação por precipitação, lembre-se:

1. Quanto mais insolúvel (menor K_{ps}), mais nítido o ponto de viragem;
2. Em geral, $K_{ps} > 10^{-10}$ não produzem pontos finais satisfatórios; e
3. Quanto maior a concentração das espécies envolvidas, mais nítido o ponto de viragem.

HORA DE PRATICAR!



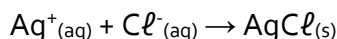
(IFB - Prof. Química - IFB - 2017) A titulação gravimétrica emprega comumente o nitrato de prata como reagente para determinação de haletos, sendo o produto da reação um haleto de prata sólido. Na tentativa de se chegar a uma curva de titulação, um químico analítico promoveu a reação de uma solução de NaCl $0,100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ com AgNO_3 $0,100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Assumindo que o K_{ps} AgCl é igual a $1,6 \times 10^{-11}$, qual o valor de $p\text{Ag}$ no ponto de equivalência do processo?

- A) 3,5
- B) 4,0
- C) 4,2
- D) 5,0
- E) 5,4

Comentários:



Precisamos lembrar, de início, que, no ponto de equivalência, as concentrações são definidas pela constante do produto de solubilidade (K_{ps}). Sendo assim, é conveniente escrevermos a equação de precipitação do cloreto de prata ($AgCl_{(s)}$):



Com base na equação acima, podemos escrever o K_{ps} para obter a concentração de prata:

$$K_{ps} = [Ag^+].[Cl^-]$$

$$K_{ps} = x.x, \text{ já que } [Ag^+] = [Cl^-] \text{ nesse caso}$$

$$16 \cdot 10^{-12} = x^2$$

$$x = 4 \cdot 10^{-6}$$

A partir do resultado acima, podemos calcular o pAg como segue:

$$pAg = -\log [Ag^+]$$

$$pAg = -\log [4 \cdot 10^{-6}]$$

Antes de continuar o cálculo, quero passar um Bizu. No dia da prova, como não poderá utilizar calculadora, é conveniente lembrar de alguns logaritmos, quais sejam:

$$\log(2) \cong 0,3$$

$$\log(3) \cong 0,5$$

$$\log(5) \cong 0,7$$

Voltando ao cálculo do pAg e usando propriedades logarítmicas, temos:

$$pAg = -\log [4 \cdot 10^{-6}]$$

$$pAg = -(\log 4 + \log 10^{-6})$$

$$pAg = -(\log 2 + \log 2 + \log 10^{-6})$$

$$pAg = -(0,3 + 0,3 - 6)$$

$$pAg = 5,4$$

Resposta: letra E



PRINCIPAIS PONTOS DO TÓPICO

Titulação por Precipitação

O produto da reação entre constituintes do titulante e titulado é insolúvel. Aqui não é necessário pesar a massa do precipitado como acontece na análise gravimétrica. Têm como princípio: **Formação de um produto pouco solúvel ou praticamente insolúvel no solvente presente.**

Há um conjunto de métodos titulométricos especialmente importante, chamados **métodos argentométricos**, conforme explicado no quadro abaixo:

O que são?	Como se observa o ponto final?	Qual o padrão primário utilizado nesses métodos?	Pode ser aplicado para determinação de quais espécies?
Métodos titulométricos de precipitação que utilizam como reagente precipitante AgNO_3 (amplamente utilizado).	Por meio de indicadores (químicos) ou potenciometria ou amperometria (medição de corrente instrumental da elétrica).	Em geral, cloreto de sódio (NaCl).	Haletos (Cl^- : cloreto; Br^- : brometo; I^- : iodeto); Pseudohaletos ⁵ (SCN^- : tiocianato; CNO^- : cianato; CN^- : cianeto); Mercaptanos (Tióis ⁶); e Ácidos graxos ⁷

São três os **métodos argentométricos** que você precisa conhecer: **método de Mohr**, **método de Fajans** e **método de Volhard**.



	Método de Mohr	Método de Fajans	Método de Volhard
Classificação	Direta	Direta	Pelo resto ou de retorno
Observação do ponto final	Formação de precipitado colorido	Indicadores de adsorção	Formação de complexos coloridos
Indicador	Cromato (CrO_4^{2-})	Compostos orgânicos adsorvíveis. Ex. fluoresceína	Fe^{3+} ao reagir com tiocianato (SCN^-)
Agente precipitante presente no titulante	Cátion prata (Ag^+), vindo do nitrato de prata AgNO_3		
Adição de reagente ao	Não se aplica	Não se aplica	<u>Adição de prata em excesso</u>

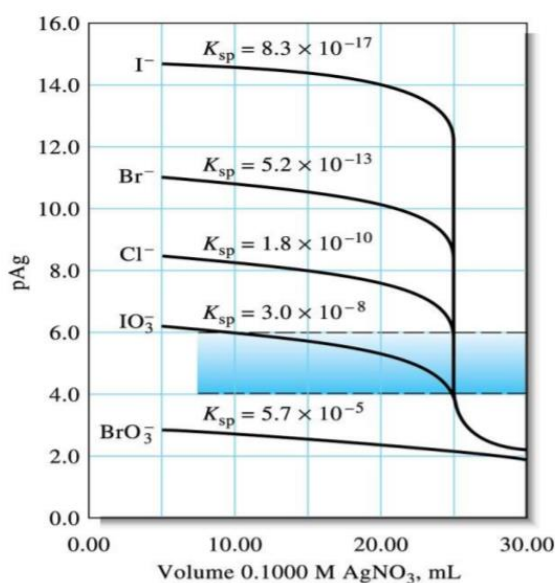
⁵ Pseudohaletos é um nome dado a ânions que, em certas situações, apresentam comportamento semelhante ao dos haletos.

⁶ Tióis são funções orgânicas que se assemelham a álcoois. A diferença é que, no lugar do oxigênio, há enxofre, R-S-H.

⁷ Ácido graxo são, em suma, ácidos monocarboxílicos de cadeia longa.



titulado antes da titulação			$\text{Ag}^+ + \text{Br}^- \rightarrow \text{AgBr}_{(s)} + \text{Ag}^+_{(\text{excesso})}$ (ppt branco amarelado)
Exemplo de reação da titulação	$\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- \rightarrow \text{AgCl}_{(s)}$ (ppt branco)	$\text{Ag}^+_{(\text{aq})} + \text{I}^-_{(\text{aq})} \rightarrow \text{AgI}_{(s)}$	$\text{Ag}^+_{(\text{excesso})} + \text{KSCN}^-_{(\text{aq})} \rightarrow \text{AgSCN}_{(s)}$ (ppt branco)
Reação do indicador	$2 \text{Ag}^+ + \text{CrO}_4^{2-} \rightarrow \text{Ag}_2\text{CrO}_4_{(s)}$ (ppt vermelho)	$\text{Ag}^+_{(\text{aq})} + \text{In}^-_{(\text{aq})} \rightleftharpoons \text{AgIn}_{(s)}$ (ppt vermelho)	$\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})} + \text{SCN}^-_{(\text{aq})} \rightarrow [\text{Fe}(\text{SCN})_6]^-_{(\text{aq})}$ (complexo avermelhado)
Limitação geral dos métodos	Os métodos não funcionam bem pH>10, pois, nessa condição, a concentração de OH ⁻ é muito elevada, levando à formação de AgOH(s), impedindo que toda prata participe da reação da titulação.		
Limitações específicas	<p><u>Funciona na faixa:</u></p> <p>6,5 < pH < 10,0</p> <p>Em pH<6,5, [H⁺] mais elevada leva à formação do ácido crômico:</p> $2 \text{H}^+ + \text{CrO}_4^{2-} \rightarrow \text{H}_2\text{CrO}_4_{(s)}$ <p>impedindo o CrO₄²⁻ de atuar como indicador.</p>	<p><u>Funciona na faixa:</u></p> <p>6,5 < pH < 10,0</p> <p>Em pH<6,5, [H⁺] mais elevada desloca o indicador à formação da fluoresceína (HIn) que não atuar como indicador:</p> $\text{In}^-_{(\text{aq})} + \text{H}^+_{(\text{aq})} \rightarrow \text{HIn}_{(\text{aq})}$ <p>Nesse método, é o fluoresceinato que atua como indicador.</p>	<p>Deve ser realizada em pH ácido para evitar a precipitação dos íons Fe³⁺ na forma de hidróxido, Fe(OH)₃.</p>



Em relação às curvas de titulação por precipitação, lembre-se:

1. Quanto mais insolúvel (menor K_{ps}), mais nítido o ponto de viragem;
2. Em geral, $K_{ps} > 10^{-10}$ não produzem pontos finais satisfatórios; e
3. Quanto maior a concentração das espécies envolvidas, mais nítido o ponto de viragem.



Classificação da titulação quanto ao tipo de interação entre o analito e o reagente estequiométrico do titulante:

- Titulação direta:** o analito da amostra reage diretamente com o titulante. Por exemplo: titulação entre NaOH e HCl em uma reação de neutralização.
- Titulação indireta:** a substância química que reagirá com o titulante é produto do analito com outro reagente. Em outras palavras, antes de realizar a titulação, um reagente é adicionado ao titulado, ocorre uma reação e forma-se um produto. Por exemplo:



Nesse exemplo genérico é o produto C que participará da reação na titulação e não o analito (substância de interesse) A. Esse tipo de titulação é muito utilizado na determinação de ânions. Nesse caso, é adicionado um metal, em uma quantidade de mols conhecida, que forma um composto insolúvel (precipitado) com o ânion (analito). O líquido é filtrado para separar o precipitado e, em seguida, realiza-se a titulação do filtrado para quantificar o metal em excesso. Como serão conhecidos a quantidade total de metal adicionado e a quantidade de metal que sobrou (excesso), a diferença entre esses dois volumes corresponderá à quantidade que precipitou com o analito, sendo, por isso, possível quantificá-lo.

- Titulação por deslocamento ou substituição:** adiciona-se em excesso um reagente que reagirá completamente com o analito. Por exemplo $A \text{ (analito)} + CB \rightarrow AC + B \text{ (livre)}$. Note que, nesse caso, A deslocou B, daí o nome da titulação, deixando parte do B na forma livre. Em seguida, esse B (livre) reage com um titulante. Como a quantidade de quantidade de B que foi deslocada, B (livre), foi quantificada pela titulação, e a proporção de A e B deslocado é de 1 para 1, então a quantidade B (livre) é igual à quantidade de A (analito).
- Titulação de retorno, de resto ou contratitulação:** uma quantidade de reagente, em excesso e em quantidade conhecida, é adicionada à amostra. Por exemplo: $A \text{ (analito)} + B \text{ (reagente)} \rightarrow C \text{ (produto)} + B \text{ (em excesso)}$. A quantidade de B em excesso é titulada e determinada. Conhecendo o total (adicionado inicialmente) e o que sobrou de B em excesso, ao final, podemos subtrair o segundo valor do primeiro, descobrindo quanto reagiu com A, o que permite também quantificá-lo.

Acredito que tenha ficado claro, mas reforço que os dois tipos de classificação não são excludentes. Beleza? Ou seja, uma titulação vai receber os dois tipos de classificação, podendo ser, por exemplo, de complexação (quanto ao tipo de reação) e por deslocamento (quanto ao tipo de interação entre analito e reagente do titulante).



QUESTÕES COMENTADAS

Titulação por precipitação

1. (IDECAN - Perito Criminal de 1ª Classe (PEFOCE) - 2021) Preparou-se uma solução aquosa a partir da solubilização de 0,5g de fertilizante fosfatado. O íon PO_4^{3-} foi precipitado como Ag_3PO_4 a partir da adição de 20mL de AgNO_3 $0,4\text{mol.L}^{-1}$. O excesso de AgNO_3 foi retrotitulado com 5,2 mL de KSCN $0,17\text{mol.L}^{-1}$. A porcentagem aproximada de fósforo na amostra de fertilizante é

[Ma(u)Ag=108;K=39;S=32;P=31;O=16;N=14;C=12]

- a) 1,8%.
- b) 14,7%.
- c) 16,5%.
- d) 44,1%.
- e) 49,6%.

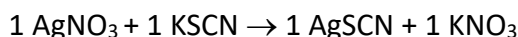
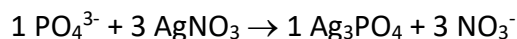
Comentários:

A partir dos dados fornecidos da questão, podemos encontrar o total de nitrato de prata (AgNO_3) (inicialmente adicionado) e o excesso (titulado com SCN^-), n_{sobrou} . A partir da relação abaixo, podemos encontrar o que reagiu com o analito (n_{reagiu}):

$$n_{\text{total}} = n_{\text{reagiu}} + n_{\text{excesso}}$$

$$n_{\text{reagiu}} = n_{\text{total}} - n_{\text{excesso}}$$

Lembrando que é de extrema importância escrever as reações balanceadas, a fim de determinar correlação as relações estequiométricas entre os reagentes, nesse caso temos:



Ou seja, as relações estequiométricas são 1:3 (PO_4^{3-} e AgNO_3 , respectivamente) e 1:1 (AgNO_3 e KSCN , respectivamente). Sendo assim, a questão fornece os seguintes dados:

- ✓ 20 mL de uma solução padrão de nitrato de prata com concentração 0,4 M;
- ✓ Em excesso (reagido com SCN^-): 5,2 mL de concentração 0,17 M.



Então, podemos reescrever a relação acima em termos de concentrações e volumes:

$$\begin{aligned}n_{\text{reagiu}} &= n_{\text{total}} - n_{\text{excesso}} \\n_{\text{reagiu}} &= C_{\text{total}} \cdot V_{\text{total}} - C_{\text{excesso}} \cdot V_{\text{excesso}} \\n_{\text{reagiu}} &= (0,4 \text{ mol/L} \times 20 \cdot 10^{-3} \text{ L}) - (0,17 \text{ mol/L} \times 5,2 \cdot 10^{-3} \text{ L}) \\n_{\text{reagiu}} &= 7,12 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\end{aligned}$$

Sabemos que a relação estequiométrica da reação é de 1 mol PO_4^{3-} : 3 mols AgNO_3 , logo o número de mols de PO_4^{3-} é:

$$\begin{array}{ccc}1 \text{ mol de } \text{PO}_4^{3-} & \xrightarrow{\hspace{1.5cm}} & 3 \text{ mols de } \text{AgNO}_3 \\x \text{ mol de } \text{PO}_4^{3-} & \xrightarrow{\hspace{1.5cm}} & 7,12 \cdot 10^{-3} \text{ mol de } \text{AgNO}_3 \\x = 2,37 \cdot 10^{-3} \text{ mol de } \text{Ag}_3\text{PO}_4\end{array}$$

Temos que 1 mol de PO_4^{3-} equivale a 1 mol de P, então o número de mols de fósforo é $2,37 \cdot 10^{-3}$.

Agora podemos determinar a massa de fósforo:

$$\begin{array}{ccc}1 \text{ mol de P} & \xrightarrow{\hspace{1.5cm}} & 31 \text{ g de P} \\2,37 \cdot 10^{-3} \text{ mol de P} & \xrightarrow{\hspace{1.5cm}} & y \text{ g de P} \\y = 0,073 \text{ g de P}\end{array}$$

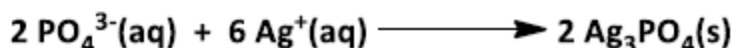
A porcentagem aproximada de fósforo na amostra de fertilizante é:

$$\% = \frac{0,073}{0,5} * 100 = 14,7\%$$

Resposta: letra B

2. (UFMT - Químico (UFMT) - 2021) O fósforo presente em amostra de um alimento vegetal com massa igual 4,500 g foi convertido a PO_4^{3-} e precipitado como Ag_3PO_4 adicionando-se 50,00 mL de AgNO_3 0,090 mol/L. O excesso de AgNO_3 foi retrotitulado com 5,50 mL de KSCN 0,0650 mol/L. As reações envolvidas na análise são:





Sendo assim, a porcentagem de P_2O_5 presente na amostra é, aproximadamente, igual a:

- a) 15,3
- b) 13,1
- c) 2,18
- d) 2,75

Comentários:

Essa questão é similar a primeira, logo podemos encontrar o total de nitrato de prata (AgNO_3) (inicialmente adicionado) e o excesso (titulado com SCN^-), n_{excesso} por meio da relação abaixo:

$$n_{\text{total}} = n_{\text{reagiu}} + n_{\text{excesso}}$$

$$n_{\text{reagiu}} = n_{\text{total}} - n_{\text{excesso}}$$

A questão fornece as reações balanceadas, e podemos obter as seguintes relações estequiométricas: 1:2 (P_2O_5 e PO_4^{3-} , respectivamente); 2:6 ou 1:3 (PO_4^{3-} e Ag^+ , respectivamente). E os seguintes dados:

- ✓ 50 mL de uma solução padrão de nitrato de prata com concentração 0,09 M;
- ✓ Em excesso (reagido com SCN^-): 5,50 mL de concentração 0,0650 M.

Então, podemos reescrever a relação acima em termos de concentrações e volumes:

$$\begin{aligned} n_{\text{reagiu}} &= n_{\text{total}} - n_{\text{excesso}} \\ n_{\text{reagiu}} &= C_{\text{total}} \cdot V_{\text{total}} - C_{\text{excesso}} \cdot V_{\text{excesso}} \\ n_{\text{reagiu}} &= (0,09 \text{ mol/L} \times 50 \cdot 10^{-3} \text{ L}) - (0,065 \text{ mol/L} \times 5,5 \cdot 10^{-3} \text{ L}) \\ n_{\text{reagiu}} &= 4,14 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \end{aligned}$$

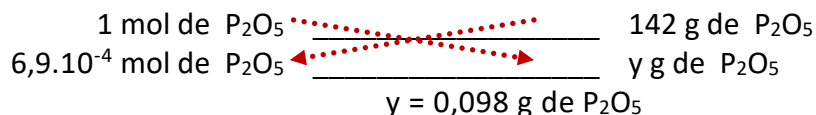
Sabendo que a relação estequiométrica da reação é de 1 mol PO_4^{3-} : 3 mols Ag^+ , temos que o número de mols de PO_4^{3-} é:

$$\begin{array}{ccc} 1 \text{ mol de } \text{PO}_4^{3-} & \xrightarrow{\hspace{2cm}} & 3 \text{ mols de } \text{Ag}^+ \\ x \text{ mol de } \text{PO}_4^{3-} & \xrightarrow{\hspace{2cm}} & 4,14 \cdot 10^{-3} \text{ mol de } \text{AgNO}_3 \end{array}$$

$x = 1,38 \cdot 10^{-3} \text{ mol de } \text{PO}_4^{3-}$



Temos que 2 mol de PO_4^{3-} equivale a 1 mol de P_2O_5 , então o número de mols de pentóxido de fósforo (P_2O_5) é $6,9 \cdot 10^{-4}$ mol (a metade do número de mols de íons fosfato). Agora podemos determinar a massa de pentóxido de fósforo, considerando massa molar de $31\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ (MM: $31 \times 2 + 16 \times 5 =$



A porcentagem aproximada de P_2O_5 na amostra de alimento vegetal é:

$$\% = \frac{0,098}{4,5} * 100 \cong 2,18\%$$

Resposta: letra C

3. (IF RS - Técnico (IF RS) - 2018) O método de Mohr é um método titulométrico que emprega solução padrão de nitrato de prata e permite determinar a concentração de haletos em soluções aquosas.

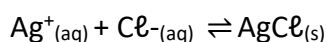
Na determinação de cloretos há a formação de cloreto de prata, cujo Kps é igual a $1,83 \times 10^{-10}$.

Com relação às curvas de titulação correspondentes a este método, podemos afirmar que o

- a) pAg no ponto de equivalência é igual o pCl.
- b) pAg antes do ponto de equivalência é menor que pCl.
- c) pCl depois do ponto de equivalência é menor que o pAg.
- d) pCl diminui com adição de volume do titulante.
- e) pAg aumenta com adição de volume do titulante.

Comentários:

Letra A: Correto. No ponto de equivalência, as concentrações são definidas pela constante do produto de solubilidade (Kps). Sendo assim, é conveniente escrevermos a equação de precipitação do cloreto de prata:



Com base na equação acima, podemos escrever o K_{ps} para obter a concentração de prata:
 $K_{ps} = [Ag^+].[Cl^-]$, em que $[Ag^+] = [Cl^-]$, logo **$pAg = pCl$** .

Letra B: Incorreto. Antes do ponto de equivalência ainda há cloreto que não reagiu com o nitrato de prata, ou seja, a concentração de íons cloreto, nesse caso, é maior que a concentração de íons prata, logo o **pAg antes do ponto de equivalência é maior que pCl** .

Lembrando que: $pCl = -\log [Cl^-]$, $\uparrow [Cl^-] \downarrow pCl$, são inversamente proporcionais.

Letra C: Incorreto. Após o ponto de equivalência há excesso de nitrato de prata, conseqüentemente, maior a concentração de íons prata, logo o **pAg é menor que o pCl** .

Letra D: Incorreto. Com a adição de volume de titulante ($AgNO_3$) o cloreto é consumido, pois reage com a prata formando um precipitado, conseqüentemente há uma diminuição de íons cloreto em solução, logo **pCl aumenta**, visto que são inversamente proporcionais.

Letra E: Incorreto. Com a adição de titulante ($AgNO_3$), por exemplo após o ponto de equivalência, há excesso de íons prata em solução, dessa forma $[Ag^+]$ aumenta e **pAg diminui**.

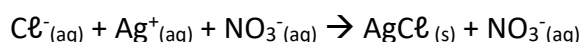
Resposta: letra A

4. (FGV - Perito Criminal (PC RJ) - 2009) O teor de cloreto numa amostra de água para consumo humano em quantidade superior a 0,025% (estabelecido em legislação) pode ser indicativo de ação antrópica. Na determinação de cloreto (massa atômica igual a 35,45u) pelo método de Mohr, gastou-se 10,00mL de nitrato de prata 0,1000mol/L para dosar uma amostra de 25mL de água. A porcentagem de cloreto na amostra está compreendida entre:

- a) 0,16 e 0,20
- b) 0,025 e 0,050
- c) 0,22 e 0,25
- d) 0,050 e 0,100
- e) 0,12 e 0,16

Comentários:

A reação de precipitação pode ser escrita como:



em que 1 mol de Ag^+ precipita 1 mol de Cl^- .

Podemos encontrar o número de mols de Cl^- que queremos precipitar, como segue:



$$\text{Ag}^+_{(\text{aq})}: n = C \cdot V \rightarrow n = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 10 \cdot 10^{-3} \text{ L} = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

Portanto, sabendo que o número de mols Cl^- é igual ao número de mols Ag^+ , podemos calcular a concentração de íons cloreto:

$$M = \frac{n}{V} \rightarrow M \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = \frac{1 \cdot 10^{-3} \text{ mol}}{0,25 \text{ L}} \rightarrow M = 0,004 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

A questão pede a quantidade de cloreto, em massa, em 1L, então:

$$M = \frac{m}{MM \times V} \rightarrow 0,004 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = \frac{m \text{ g}}{35,5 \text{ g/mol} \times 1 \text{ L}} \rightarrow m = 0,14 \text{ g}$$

Logo, a porcentagem de cloreto na amostra está compreendida entre 0,12 a 0,16.

Resposta: letra E

5. (FGV - Químico (SUSAM) - 2014) O teor de Ca^{2+} em amostra de urina foi determinado a partir das seguintes etapas:

- 1. Precipitação do cátion por adição de excesso de solução padrão de $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ $0,010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ a $5,00 \text{ mL}$ de amostra de urina.**
- 2. Lavagem do precipitado com água gelada para remoção do oxalato livre e ressolubilização do sólido com solução ácida.**
- 3. Titulação do $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ em solução utilizando solução padrão de MnO_4^- $0,0010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.**

Após tratamento do precipitado, foram gastos $15,00 \text{ mL}$ de solução de MnO_4^- para a titulação do $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$.

A concentração de Ca^{2+} na amostra, em $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, é

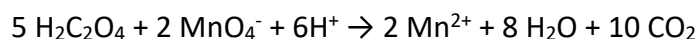
- a) 0,0075.**
- b) 0,0030.**
- c) 0,0180.**
- d) 0,0300.**
- e) 0,0360.**

Comentários:

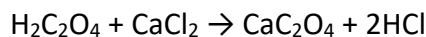
Podemos iniciar a questão escrevendo as reações balanceadas, a fim de determinar as relações estequiométricas entre os reagentes, nesse caso temos:



I. Reação de $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ com MnO_4^- :



II. Reação de $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ com Ca^{2+} :



A relação estequiométrica entre $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ e MnO_4^- é de 5:2, logo podemos montar uma regra de três para determinar o número de mols de $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ que reagiu:

$$n_{\text{total}} \text{ de } \text{MnO}_4^- : C_{\text{MnO}_4^-} \cdot V_{\text{MnO}_4^-} = 0,001 \text{ mol} / \text{L} \times 15 \text{ mL} = 0,015 \text{ mmol}$$

5 mols $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	2 mols de MnO_4^-
x mmol de $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	0,015 mmols de MnO_4^-
$x = 0,0375 \text{ mmol de } \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	

Lembrando que a relação estequiométrica entre o $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ e íons Ca^{2+} é de 1:1, podemos calcular o teor de Ca^{2+} em amostra de urina:

$$[\text{Ca}^{2+}] = \frac{n}{V} = \frac{0,0375 \text{ mmol}}{5 \text{ mL}} = 0,0075 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Resposta: letra A

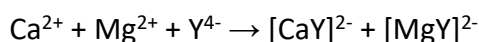
6. (FADESP - Químico - COSANPA - 2017) A dureza total de uma amostra de 50,0 mL de água foi determinada por titulação com EDTA de concentração $0,010 \text{ mol L}^{-1}$. O volume de EDTA gasto foi de 8,00 mL. A dureza total dessa amostra de água, expressa em mg CaCO_3 por litro ($\text{mg L}^{-1} \text{CaCO}_3$), é de

Dado: massa molar $\text{CaCO}_3 = 100 \text{ g mol}^{-1}$.

- A) 50
- B) 80
- C) 160
- D) 200

Comentários:

Na análise de dureza, os íons Ca^{2+} e Mg^{2+} são determinados conjuntamente. Por isso podemos escrever a seguinte reação única para o método:



Sabendo que o EDTA reage com os metais sempre na proporção 1:1, podemos escrever:

$$n_{\text{EDTA}} = n_{\text{Ca}} + n_{\text{Mg}}$$

$n_{\text{EDTA}} = n_{\text{total}}$, em que total corresponde a soma de Ca^{2+} e Mg^{2+}

$$C_{\text{EDTA}} \cdot V_{\text{EDTA}} = C_{\text{total}} \cdot V_{\text{total}}$$

$$0,01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 8,0 \text{ mL} = C_{\text{total}} \cdot 50,0 \text{ mL}$$

$$C_{\text{total}} = 8,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Precisamos agora converter essa concentração total em correspondente de carbonato de cálcio, conforme sugerido pelo próprio enunciado. Para tanto, podemos escrever a seguinte regra de três:

$$1 \text{ mol de CaCO}_3 \text{ _____ } 100 \text{ g (massa molar)}$$

$$8,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \text{ _____ } x$$

$$x = 0,16 \text{ g em 1 L}$$

No entanto, a tabela de dureza da água é expressa em mg. Transformando o resultado acima, temos 160 mg em 1L.

Resposta: letra C

7. (COMPERVE - Téc. Lab. Química - UFRN - 2019) Na determinação do cloreto, em meios neutros ou levemente alcalinos, utiliza-se, frequentemente, o método de Mohr, que se fundamenta na diferença de solubilidade entre o AgCl ($K_{\text{ps}} = 1,5 \times 10^{-10}$) e o Ag_2CrO_4 ($K_{\text{ps}} = 1,0 \times 10^{-12}$). Dessa forma, 0,20 mL de cromato de potássio (K_2CrO_4) a $0,01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ devem ser utilizados como indicador ao se titularem 20,0 mL de soro fisiológico ($0,15 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$), devido à concentração de

A) Cl^- ser, aproximadamente, mil e quinhentas vezes maior que a da solução de CrO_4^{2-} .

B) Cl^- ser, aproximadamente, quinhentas vezes maior que a da solução de CrO_4^{2-} .

C) CrO_4^{2-} ser, aproximadamente, quinhentas vezes maior que a da solução de Cl^- .

D) CrO_4^{2-} ser, aproximadamente, mil e quinhentas vezes maior que a da solução de Cl^- .

Comentários:

Não é cobrado conhecimentos sobre o método, mas apenas a relação entre a concentração do íon cloreto (Cl^-) e cromato (CrO_4^{2-}). A concentração de cloreto na solução analito já é informada no enunciado, $0,15 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Precisamos encontrar a concentração de cromato, já que foram adicionados 0,2 mL da solução de cromato de potássio (K_2CrO_4) a $0,01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ em 20,0 mL de amostra, como segue:



$$[\text{CrO}_4^{2-}]_{\text{final}} = [\text{CrO}_4^{2-}]_{\text{inicial}} \cdot \text{fator de diluição}$$

$$[\text{CrO}_4^{2-}]_{\text{final}} = 0,01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \cdot (V_{\text{inicial}}/V_{\text{final}})$$

$$[\text{CrO}_4^{2-}]_{\text{final}} \cong 0,01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \cdot (0,2\text{mL}/20\text{mL})$$

$$[\text{CrO}_4^{2-}]_{\text{final}} \cong 0,0001 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

Observação: o volume final é na verdade 22,2 mL (20+0,2). No entanto, considerei 20 mL porque nas alternativas é mencionado uma relação aproximada e isso facilitará os cálculos.

Agora é só calcularmos a relação de concentração mencionada nas alternativas, como segue:

$$[\text{Cl}^-]/[\text{CrO}_4^{2-}] \cong (0,15 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1})/(0,0001 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}) = 1500 \text{ vezes}$$

Resposta: letra A

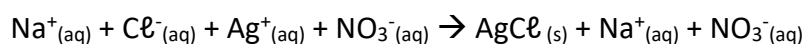
8. (FUNCAB - Perito Criminal/Emg Química ou Química Industrial ou Química - Polícia Técnica SE - 2014) Em uma titulação de precipitação de 100 mL de NaCl 0,1M por uma solução de AgNO₃ 0,5 M serão gastos:

- a) 50mL
- b) 20mL
- c) 10mL
- d) 100mL
- e) 250mL

Comentários:

Embemos que emmo os emis emito insolúveis dissociarão uma pequena parte de seus íons em solução. Emtretanto, toda vez que o exercício não fornecer o K_{ps} (emstante do produto de solubidade) para uma dada reação de precipitação, você deve emsiderar que a precipitação será completa (seta emidirecional).

A reação de precipitação pode ser escrita como:



em que 1 mol de Ag⁺ precipita 1 mol de Cl⁻.

Podemos emcontrar o número de mols de Cl⁻ que queremos precipitar, como segue:

$$\text{Cl}^-_{(\text{aq})}: n = C \cdot V \rightarrow n = 0,1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1} \cdot 0,1\text{L} = 0,01\text{mol}$$



Portanto, precisaremos do mesmo número de mols $\text{Ag}^+_{(\text{aq})}$. Emhecendo a emcentração do titulante, que é $0,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, podemos emcontrar o volume necessário da solução de $\text{Ag}^+_{(\text{aq})}$ como (na forma de) AgNO_3 .

$$M = \frac{n}{V} \rightarrow 0,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} = \frac{0,01 \text{ mol}}{V} \rightarrow V = 0,02 \text{ L} = 20 \text{ ml}$$

Resposta: letra B

9. (IFB - Prof. Química - IFB - 2017) O método de Fajans é empregado na titulação de íons cloreto com nitrato de prata, usando um indicador específico que corresponde a:

- A) tiocianato de ferro III
- B) cromato de potássio
- C) azul de bromotimol
- D) fluoresceína
- E) hidróxido de ferro III

Comentários:

Questão que reforça a importância de sabermos as principais informações sobre os três métodos argentométricos: de Mohr, de Fajans e de Volhard. O indicador específico do método de Fajans é a fluoresceína.

Resposta: letra D

10. (FUMARC - Analista de Saneamento - Químico - COPASA - 2018) Uma solução de NaCl foi analisada por titulação argentimétrica (método de Mohr) por um analista que transferiu 10,00 mL da amostra para um erlenmeyer e titulou com 40 mL de uma solução de nitrato de prata (AgNO_3) $0,100 \text{ mol/L}$ (fator de correção = $0,9950$).

A concentração de NaCl é, em mol/L,

- a) 0,0398
- b) 0,398
- c) 3,98
- d) 39,8

Comentários:

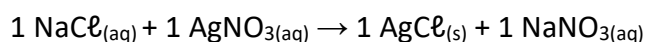


O método de Mohr é uma titulação por precipitação que utiliza o cromato de potássio como indicador e é muito aplicada na determinação de cloretos. Mas os cálculos são análogos ao da titulação ácido-base, como veremos abaixo:

Inicialmente, observe que o enunciado nos ofereceu o fato de correção (F_c) da solução AgNO_3 0,100 mol/L, assim, a concentração real é:

$$\begin{aligned}[\text{AgNO}_3]_{\text{real}} &= F_c \times [\text{AgNO}_3]_{\text{teórica}} \\ [\text{AgNO}_3]_{\text{real}} &= 0,9950 \times 0,100 \text{ mol/L} \\ [\text{AgNO}_3]_{\text{real}} &= 0,09950 \text{ mol/L}\end{aligned}$$

Dito isto, podemos estabelecer a razão estequiométrica entre o NaCl e o AgNO_3 :



A estequiometria é 1:1. Assim, temos que a quantidade de mols presente em 40 mL de $\text{AgNO}_{3(\text{aq})}$ é igual ao número de mols contidos em 10 mL de $\text{NaCl}_{(\text{aq})}$. Podemos, então, aproveitar essa relação para encontrar a quantidade de mols de NaCl , conforme apresentado abaixo:

$$n_{\text{AgNO}_3} = n_{\text{NaCl}}$$

$$C_{\text{AgNO}_3} \cdot V_{\text{AgNO}_3} = C_{\text{NaCl}} \cdot V_{\text{NaCl}}$$

$$0,0995 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 40 \text{ mL} = C_{\text{NaCl}} \cdot 10 \text{ mL}$$

$$C_{\text{NaCl}} = 0,398 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Resposta: letra B

11. (CESGRANRIO - Químico de Petróleo - Petrobras - 2011) Para se determinar o teor de cloreto em 1 litro de uma solução salina pelo método de Volhard, retirou-se uma alíquota de 25 mL da mesma, que foi tratada com 40 mL de uma solução padrão de nitrato de prata com concentração 0,150 M. Após a precipitação quantitativa do cloreto na forma de AgCl , titulou-se o excesso de prata remanescente com uma solução padrão de KSCN 0,200 M, contendo íons Fe^{3+} como indicador. O volume de titulante gasto para se atingir o ponto de equivalência foi de 5 mL. Com base nesses dados, conclui-se que a massa de cloro presente na forma de cloreto na solução inicial é, aproximadamente, de

Dado: Cl : 35,5g/mol

- A) 0,2g
- B) 1,0g
- C) 5,0g
- D) 6,0g

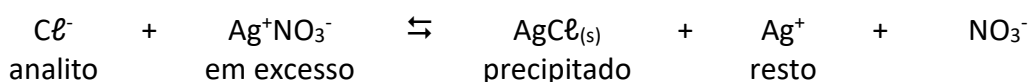


E) 7,1g

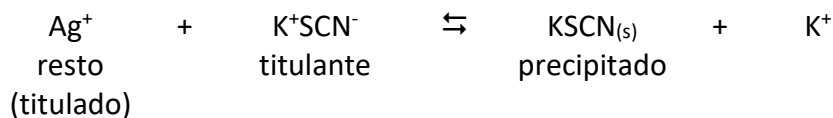
Comentários:

Essa questão, mesmo sendo um pouco antigas, não poderia ser retirada da aula devido a sua grande pertinência em relação ao conteúdo da aula. De início, o candidato precisava identificar que estamos diante de uma titulação de retorno. O trecho a seguir deixa isso claro “Após a precipitação quantitativa do cloreto na forma de AgCl , **titulou-se o excesso de prata remanescente** com uma solução padrão de KSCN 0,200 M”. Para ficar mais claro, podemos escrever as duas equações envolvidas nessa titulação:

Reação com a adição de nitrato de prata (antes da titulação)



Reação da titulação



Dependendo do seu domínio do tema e entendimento da questão, nem seria necessário escrever as equações. Agora, para descobrirmos a massa de cloreto, precisaremos encontrar a quantidade (número de mols, n) que reagiu (n_{reagiu}) com o cloreto na primeira reação. Com os dados do enunciado, podemos encontrar o total (inicialmente adicionado) e o que sobrou (titulado com SCN^-), n_{sobrou} . A partir da relação abaixo, podemos encontrar o que reagiu com o analito cloreto (n_{reagiu}):

$$n_{\text{total}} = n_{\text{reagiu}} + n_{\text{sobrou}}$$

$$n_{\text{reagiu}} = n_{\text{total}} - n_{\text{sobrou}}$$

Dados do enunciado:

Total: 40 mL de uma solução padrão de nitrato de prata com concentração 0,150 M

Sobrou (reagido com SCN^-): 5 mL e concentração 0,200 M

Podemos reescrever a relação acima em termos de concentrações e volumes:

$$n_{\text{reagiu}} = n_{\text{total}} - n_{\text{sobrou}}$$

$$n_{\text{reagiu}} = C_{\text{total}} \cdot V_{\text{total}} - C_{\text{sobrou}} \cdot V_{\text{sobrou}}$$

$$n_{\text{reagiu}} = (0,15 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 40 \cdot 10^{-3} \text{ L}) - (0,20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ L})$$

obs: na equação acima mL foi transformado para L

$$n_{\text{reagiu}} = 0,005 \text{ mol de Ag}^+ \text{ reagiu com o analito}$$



Se a quantidade de matéria (número de mols) reagiu com o analito cloreto (Cl^-), na proporção 1:1, então a quantidade de Cl^- também é 0,005 mol. No entanto, as alternativas estão em gramas e foi utilizado apenas 25 mL, ao passo que se pergunta o teor em 1 L de solução salina (1000 mL). Portanto, precisamos fazer a seguinte cálculo para encontrar o número de gramas de cloreto em 1000 mL de amostra (solução salina):

$$\begin{array}{r} 0,005 \text{ mol de } \text{Cl}^- \quad \underline{\hspace{2cm}} \quad 25 \text{ mL de solução} \\ x \quad \underline{\hspace{2cm}} \quad 1000 \text{ mL de solução} \end{array}$$

Resolvendo a regra de três acima, encontraríamos o número de mols em 1000 mL que ainda precisaria ser convertido para massa. Para agilizar suas resoluções, vou te passar mais um Bizu. Reescreva a regra de três acima, substituindo mol pela massa molar do cloro (fornecida no enunciado ou consultada na tabela periódica). Desta forma, ao invés de duas regras de três, será necessário resolver apenas uma. Veja:

$$\begin{array}{r} 0,005 \cdot (35,5 \text{ g}) \text{ de } \text{Cl}^- \quad \underline{\hspace{2cm}} \quad 25 \text{ mL de solução} \\ x \quad \underline{\hspace{2cm}} \quad 1000 \text{ mL de solução} \\ x = 7,1 \text{ g} \end{array}$$

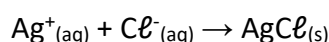
Resposta: letra E

12. (IFB - Prof. Química - IFB - 2017) A titulação gravimétrica emprega comumente o nitrato de prata como reagente para determinação de haletos, sendo o produto da reação um haleto de prata sólido. Na tentativa de se chegar a uma curva de titulação, um químico analítico promoveu a reação de uma solução de NaCl $0,100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ com AgNO_3 $0,100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Assumindo que o K_{ps} AgCl é igual a $1,6 \times 10^{-11}$, qual o valor de p_{Ag} no ponto de equivalência do processo?

- A) 3,5
- B) 4,0
- C) 4,2
- D) 5,0
- E) 5,4

Comentários:

Precisamos lembrar, de início, que, no ponto de equivalência, as concentrações são definidas pela constante do produto de solubilidade (K_{ps}). Sendo assim, é conveniente escrevermos a equação de precipitação do cloreto de prata ($\text{AgCl}_{(s)}$):



Com base na equação acima, podemos escrever o K_{ps} para obter a concentração de prata:

$$K_{ps} = [\text{Ag}^+]\cdot[\text{Cl}^-]$$

$$K_{ps} = x\cdot x, \text{ , já que } [\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] \text{ nesse caso}$$



$$16 \cdot 10^{-12} = x^2$$

$$x = 4 \cdot 10^{-6}$$

A partir do resultado acima, podemos calcular o pAg como segue:

$$pAg = -\log [Ag^+]$$

$$pAg = -\log [4 \cdot 10^{-6}]$$

Antes de continuar o cálculo, quero passar um Bizu. No dia da prova, como não poderá utilizar calculadora, é conveniente lembrar de alguns logaritmos, quais sejam:

$$\log(2) \cong 0,3$$

$$\log(3) \cong 0,5$$

$$\log(5) \cong 0,7$$

Voltando ao cálculo do pAg e usando propriedades logarítmicas, temos:

$$pAg = -\log [4 \cdot 10^{-6}]$$

$$pAg = -(\log 4 + \log 10^{-6})$$

$$pAg = -(\log 2 + \log 2 + \log 10^{-6})$$

$$pAg = -(0,3 + 0,3 - 6)$$

$$pAg = 5,4$$

Resposta: letra E

13. (IDECAN - Perito Criminal - PEFOCE - 2021) Preparou-se uma solução aquosa a partir da solubilização de 0,5g de fertilizante fosfatado. O íon PO_4^{-3} foi precipitado como Ag_3PO_4 a partir da adição de 20mL de $AgNO_3$ 0,4mol.L⁻¹. O excesso de $AgNO_3$ foi retrotitulado com 5,2 mL de KSCN 0,17 mol.L⁻¹. A porcentagem aproximada de fósforo na amostra de fertilizante é

[Ma(u)Ag=108;K=39;S=32;P=31;O=16;N=14;C=12]

a) 1,8%.

b) 14,7%.

c) 16,5%.

d) 44,1%.



e) 49,6%.

Comentários:

Primeiramente devemos estruturar e balancear as duas equações envolvidas na questão, como segue:



O próximo passo é determinar a quantidade de mols de nitrato de prata que realmente reagiu com íons PO_4^{-3} , para isto, devemos calcular a quantidade de mols de nitrato de prata adicionado para precipitar PO_4^{-3} e a quantidade de mols de nitrato de prata que não reagiu com os íons PO_4^{-3} (excesso).

$$n_{\text{adicionado}} = n_{\text{reagiu}} + n_{\text{excesso}}$$

Número de mols de nitrato de prata adicionado na solução:

$$\text{AgNO}_3 \ n = C.V \rightarrow n = 0,4 \text{ mol/L} \cdot 0,02 \text{ L} = 0,008 \text{ mol}$$

Número de mols de nitrato de prata adicionado em excesso:

$$\text{AgNO}_3 \ n = C.V \rightarrow n = 0,17 \text{ mol/L} \cdot 0,0052 \text{ L} = 0,000884 \text{ mol}$$

Note que no segundo cálculo, como 1 mol de AgNO_3 está para 1 mol de KSCN , então a quantidade de mols de KSCN adicionada será igual a quantidade de mols de AgNO_3 que reagiu, uma vez que a proporção é 1:1.

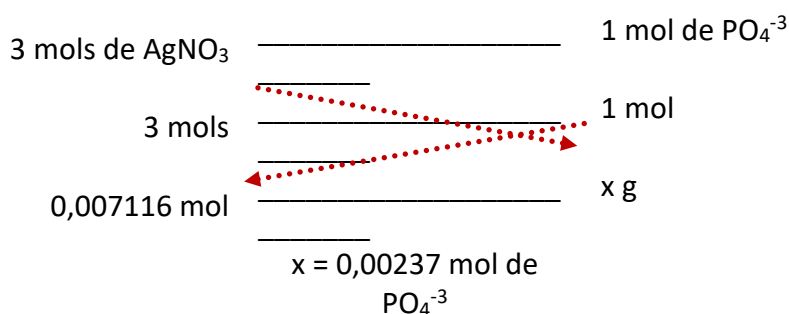
Número de mols de nitrato de para que reagiu:

$$n_{\text{reagiu}} = n_{\text{adicionada}} - n_{\text{excesso}}$$

$$n_{\text{reagiu}} = 0,008 \text{ mol} - 0,000884 \text{ mol}$$

$$n_{\text{reagiu}} = 0,007116 \text{ mol de AgNO}_3$$

Conforme a equação de precipitação balanceada, sabemos que a proporção é de 3 mols de AgNO_3 para 1 mol de PO_4^{-3} , logo podemos estrutura a seguinte regra de três:



Agora, vamos obter da seguinte forma o percentual de P na amostra:





$M = 31 + (16 \times 4) = 95 \text{ g/mol}$

1 mol 95 g
0,00237 mol x
 $x = 0,225 \text{ g de PO}_4^{-3}$

PO_4^{-3} P
95g 31g
0,225 g x g
 $x = 0,073 \text{ g de P}$

0,5 g 100 %
0,073 g x g
 $x = 14,6 \%$

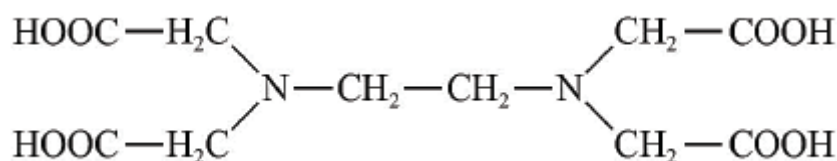
Resposta: letra B



LISTA DE QUESTÕES

Titulação de complexação

1. (DIRENS Aeronáutica - Engenharia Química/2019) O ácido etilenodiaminotetracético (EDTA), é um composto orgânico utilizado na indústria química e de cosméticos, além de ser muito utilizado em análises químicas por titulação complexométrica. Sua estrutura química é apresentada abaixo.



Com relação às reações de complexação, utilizando-se o ácido etilenodiaminotetracético, é correto afirmar que o EDTA

- a) complexa com íons metálicos na proporção de 1:1 não importando a carga do cátion.
- b) pode ser usado em soluções como agente titulante porque os quelatos formados são instáveis.
- c) é um ligante tetradentado e a reação de complexação ocorre por meio dos grupos carboxílicos.
- d) é usado como agente quelante na complexação de metais por ser um bom acceptor de elétrons.

2. (FUNDEP - Químico (INB)/2018) Considere que uma solução aquosa contém íons Cr^{3+} . A uma alíquota de 25 mL dessa solução, é misturado 10 mL do agente complexante 1,2-diaminociclo-hexano tetracético (CDTA), 0,1 mol/L. Tal mistura foi aquecida até a temperatura de ebulição, viabilizando, assim, a complexação do CDTA com íon Cr^{3+} . A mistura é, então, resfriada e o excesso de CDTA é medido por titulação de retorno com íons Bi^{3+} de 0,03 mol/L, consumindo 4 mL até atingir o ponto final.

Nessas condições, é correto afirmar que a concentração de íon cromo III na solução é, em

mol.L⁻¹, igual a:

- a) 0,0352.
- b) 0,352.
- c) 0,0009.
- d) 0,009.



3. (UERR - Químico (CODESAIMA)/2017) Sobre o equilíbrio químico de complexação, assinale a alternativa incorreta.

- a) Na química analítica, a maior parte dos complexos de interesse são mononucleares, ou seja, possuem apenas um átomo central. Existem porém espécies polinucleares como o Ag_2I_3^- (triiodoargenato(I)) e o $\text{Fe}_2\text{PO}_4^{3-}$ (μ -fosfatoferro(III)).
- b) Os ligantes polidentados são denominados “agentes quelantes” e seus complexos são denominados “quelatos”, cuja estabilidade é superior aos complexos obtidos a partir de ligantes monodentados.
- c) Do ponto de vista analítico, as reações de complexação em diversas etapas são muito interessantes. Sob uma dada condição, a concentração do ligante fará com que uma espécie predomine entre os demais complexos.
- d) Os quelantes mais comuns são os ácidos aminocarboxílicos como o ácido trans-1,2-diaminociclohexanotetracético (DCTA), ácido dietilenotriaminopentacético (DTPA), ácido etilenodiaminotetracético (EDTA), e outros. O mais importante em química analítica é o EDTA.
- e) Diferentemente das reações que envolvem ligantes monodentados, as reações envolvendo ligantes polidentados apresentam um grande interesse para a química analítica, pois, além dos quelatos apresentarem uma menor estabilidade e serem solúveis em água, de modo geral, a proporção do metal:ligante é 1:1, independente da carga do íon.

4. (COPEVE UFMG - Técnico (UFMG)/Laboratório/Química/2009) Os teores de cálcio e magnésio de uma amostra de calcário foram determinados através da volumetria de complexação, utilizando-se uma solução de EDTA 0,0100 mol/L. Para tanto, 0,2000g de uma amostra de calcário foi devidamente solubilizada e o volume completado para 100,00 mL. A uma alíquota de 10,00 mL dessa solução foram adicionados 10 mL de uma solução tampão pH 10 de amônia e, à outra alíquota de mesmo volume, foram adicionados 10 mL de uma solução 20% (m/v) de KOH. A titulação de cada alíquota consumiu, respectivamente, 45,60 mL e 25,00 mL do titulante até o ponto final da titulação.

Com base nessas informações, os teores de cálcio e magnésio na amostra são, respectivamente,

- a) 50,0 e 25,0.
b) 60,0 e 28,8.
c) 40,0 e 24,3.
d) 25,0 e 12,5.

5. (CESPE - Perito Criminal-Química - PEFOCE - 2012) Sabendo-se que as constantes de formação dos complexos de Mg^{2+} e Zn^{2+} com EDTA são $4,9 \times 10^8$ e $3,2 \times 10^{16}$, respectivamente, é correto afirmar que o pH mínimo necessário para a realização da titulação de complexação de Zn^{2+} é menor que o do cátion Mg^{2+} .



6. (CESPE - Perito Criminal-Química - PEFUCE - 2012) Titulações de complexação com EDTA devem ser realizadas com pH controlado, preferencialmente pH ácido, para evitar a formação de hidróxidos dos metais de interesse.

7. (UFJF - Téc. Lab./Química - UFJF - 2017) EDTA (H₄Y) é a designação abreviada e mais popular do ácido etileno-diaminotetracético. Ele é muito usado nas titulações complexométricas. O EDTA sofre ionização em 4 etapas distintas. O que ocorre quando aumentamos o pH de uma solução de EDTA?

- A) O aumento da concentração de Y⁴⁻
- B) O aumento da concentração de H₄Y.
- C) O aumento da concentração de EDTA.
- D) Deslocamento do equilíbrio no sentido de protonar Y⁴⁻
- E) O equilíbrio não é alterado com o aumento do pH.

8. (UFRN - Téc. Lab./Química - COMPERVE - 2019) Um dado importante para avaliar a qualidade da água é a determinação do índice de dureza da água, que corresponde à presença dos íons Ca²⁺ e Mg²⁺.

O técnico do laboratório recebeu e protocolou uma amostra de água para análise de dureza. O volume da amostra utilizado na titulação foi de 100,0 mL, e o volume de solução de EDTA 0,0100 mol L⁻¹ gasto na titulação foi de 25,0 mL. Considere o resultado expresso em mg de CaCO₃ por 1000 mL e a classificação da dureza da água (tabela abaixo).

Classificação da água	mg de CaCO ₃ L ⁻¹
Muito mole	0 a 70
Mole	70 a 135
Dura	135 a 200
Muito dura	200 a 350

- A) Dura
- B) Mole
- C) Muito mole
- D) Muito dura

Texto referente à questão a seguir:

O teor de cálcio em uma amostra de água de rejeito industrial foi determinado por volumetria de complexação. Na análise, transferiram-se para um erlenmeyer 5,00 mL da amostra, 5,00 mL de solução tampão, 10,00 mL de uma solução de complexo magnésio-EDTA e uma ponta de espátula de negro de eriocromo. Em seguida, procedeu-se a titulação com 38,0 mL de uma solução padrão de EDTA 0,01 mol/L.



Considerando essas informações, julgue os itens subsequentes, com relação à análise de cálcio na água descrita acima, à volumetria e aos equilíbrios de complexação.

9. (CESPE - Perito Criminal-Química - PEFOCE - 2012) O teor de cálcio da referida amostra é superior a 3,0 g/L.



GABARITO

GABARITO



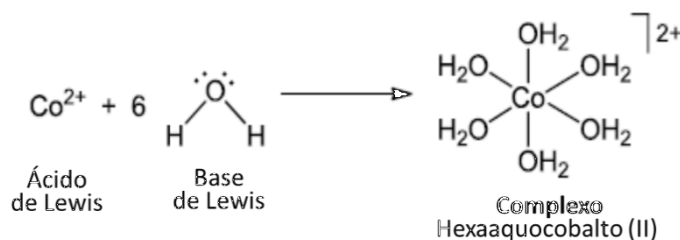
- | | |
|---|---|
| 1 | A |
| 2 | A |
| 3 | E |
| 4 | A |
| 5 | C |
| 6 | E |
| 7 | A |
| 8 | D |
| 9 | C |



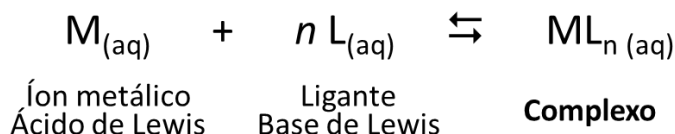
TITULAÇÃO DE COMPLEXAÇÃO

Até aqui, notamos que os nomes das titulações são intuitivos. Aqui não é diferente. **Titulações de complexação** são aquelas cujas reações resultam na formação de um complexo, denominadas **reações de complexação**.

Para começarmos a entender esse processo, observe a reação abaixo entre o cátion cobalto II e 6 moléculas de água:



Reação de complexação é aquela em que ocorre a reação entre um **íon metálico M (ácido de Lewis, que recebe elétron)** e um ou mais **ligantes L (base de Lewis, que doa ou compartilha elétron)** para a formação de um **complexo ML**, conforme representação geral abaixo:



Os cátions metálicos possuem orbitais vazios para receber os pares de elétrons doados pelos ligantes (base de Lewis), que passam, após a formação do complexo, a serem compartilhados entre o metal e o ligante. Saliente-se que as duas setas em sentidos contrários indicam que a reação é um equilíbrio químico, ou seja, a depender das condições físico-químicas, poderá ser deslocada tanto para esquerda quanto para direita, conforme exploraremos mais à frente.

A partir do equilíbrio químico genérico acima, podemos escrever a constante de equilíbrio de formação (K_f) do complexo como segue:

$$K_f = \frac{[\text{ML}_n]}{[\text{M}][\text{L}]^n}$$

Embora a reação de complexação pareça ocorrer em uma única etapa, ela ocorre em várias etapas, em número igual ao número de ligantes complexados ao metal... *Como assim, Diego? Está muito abstrato!...* Calma! Explico:



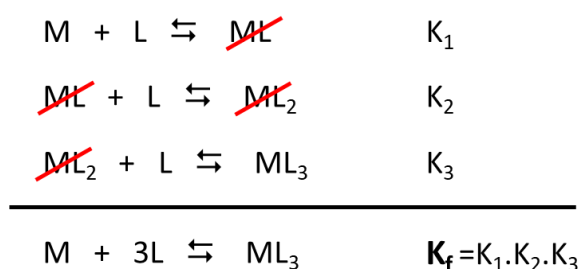
ESCLARECENDO!



Etapas para formação dos complexos

Suponhamos que nosso complexo seja formado por três ligantes, então é do tipo ML_3 . Nesse caso, na primeira etapa, o M irá se ligar ao primeiro L, formando ML. Na segunda, ML se ligará a mais um L, formando ML_2 . Por fim, na terceira e última etapa, ML_2 se liga a L e forma ML_3 . Cada uma dessas etapas corresponde a um equilíbrio químico e, portanto, a formação desse complexo dependerá de três constantes de equilíbrio químico.

Além disso, devemos lembrar, que em cada equilíbrio, estarão presentes tanto reagentes quanto produtos. Portanto, em $M + L \rightleftharpoons ML$, por exemplo, haverá tanto metal na forma M como na forma ML. Decorre desse raciocínio, que todas as formas possíveis do metal estarão presentes: M, ML, ML_2 e ML_3 . Se somarmos essas três etapas, simplificando o que se repete em ambos lados, devemos multiplicar suas constantes de equilíbrio (K), o que irá resultar na equação global de formação do complexo e na sua constante de formação (β ou K_f), conforme demonstrado abaixo:



Se generalizarmos para a formação de um complexo ML_n , serão n equilíbrios, cada um associado a uma constante de equilíbrio:

Constante de formação global ou cumulativa (β ou K_f): $K_f = K_1 \cdot K_2 \cdot \dots \cdot K_n$

No quadro acima, discutimos que, devido às etapas de equilíbrio, todas as formas possíveis para os metais estarão presentes. Portanto, a concentração total do metal, será o somatório de todas essas formas:

$$C_{\text{total}} = [M] + [ML] + [ML_2] + [ML_3] + \dots + [ML_n]$$

Em equilíbrio químico, estudamos o grau de dissociação α de ácidos e bases que são frações do ácido ou da base que se encontram dissociados. Nesta aula, um outro tipo de fração é importante, cujo significado é similar, pois α corresponde à fração da concentração total do metal que está presente em determinada forma. Por exemplo:



Fração do metal em equilíbrio na forma de metal livre:

$$\alpha_M = \frac{[M]}{C_{\text{total}}}$$

Fração do metal em equilíbrio na forma de ML:

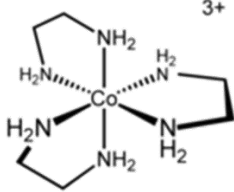
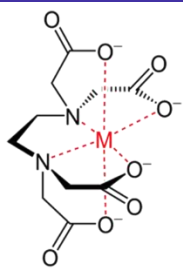
$$\alpha_{ML} = \frac{[ML]}{C_{\text{total}}}$$

Fração do metal em equilíbrio na forma de ML_n :

$$\alpha_{ML_n} = \frac{[ML_n]}{C_{\text{total}}}$$

Coloquei acima apenas três frações do metal, mas poderíamos calcular para todas as formas possíveis do metal. Mais à frente, falaremos sobre estabilidade dos complexos, mas vale adiantar que a fração já dá uma ideia dessa estabilidade. Isso porque, quanto mais estável for um complexo ML_n , maior será a tendência a formá-lo e, portanto, maior será o α_{ML_n} . Por exemplo, se essa fração for igual a 0,35, então, ao multiplicarmos por 100, notamos que 35% do metal está na forma de ML_n e os outros 65% estão distribuídos nas outras formas possíveis.

Agora que entendemos o processo de formação dos complexos, precisamos discutir um pouco mais sobre os diferentes tipos de ligantes. Os ligantes são classificados pelo número de ligação que podem realizar. Caso faça apenas uma ligação, será **monodentado**; caso faça duas, **bidentado**; e caso realize mais de duas ligações, **multidentado ou quelante**. Veja alguns exemplos abaixo.

Exemplos de ligantes		Exemplos de complexos
Monodentado	NH_3 , H_2O , CN^- e haletos (Cl^- , Br^- , etc)	$[Fe(CN)_6]^{3-}$, $[AgCl_2]^-$, $[Co(NH_3)_6]^{3+}$
Bidentado	Etilenodiamino ($H_2NCH_2CH_2NCH_2$), que costuma ser representado somente pela abreviação "en"	 <p>Tris(etilenodiamino)cobalto (III)</p>
Multidentado ou quelante	<p>Ligante tridentado: Ex: Adenosina Trifosfato (ATP)</p> <p>Ligante hexadentado: Ex: Etilenodiaminotetracético (EDTA)</p>	 <p>Complexo M-EDTA</p>

Ainda neste contexto, você poderá se deparar com o termo **quelato**, que é um tipo específico de complexo. Vamos à sua definição.

Quelato: composto com estrutura cíclica formado da ligação de íon metálico e um agente quelante por meio de pelo menos 2 ligações covalentes.

Correlacionando a definição de quelato com a tabela logo acima, notamos que os complexos formados com os ligantes etilenodiamino (en) e EDTA são exemplos de quelatos, não é mesmo?!



Um assunto importante a ser discutido, justamente porque é bastante cobrado em provas, é a estabilidade dos complexos, a qual depende de uma série de fatores, dentre os quais estão:

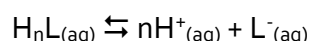
- **Efeito estérico:** impedimento espacial como a ligação de mais de um ligante volumoso ao átomo central pode desestabilizar o complexo e dificultar a sua formação;
- **Velocidade de complexação:** a velocidade de uma reação é essencial para viabilizar seu uso em um método titulométrico. Conforme já discutimos, quanto mais rápida for, menor o erro da titulação;
- **Basicidade dos ligantes;** e
- **Capacidade de quelação dos ligantes:** os complexos metálicos serão mais estáveis quanto maior for o número de pontos de ligações entre o metal e o ligante. Portanto, os ligantes multidentados (quelantes) formam complexos muito estáveis, a exemplo dos complexos metal-EDTA.

Não por acaso deixei em destaque este último fator. Em titulometria de complexação, as propriedades quelantes é o fator mais determinante para explicar a direção e a magnitude das reações envolvidas.



Efeito do pH na complexação

Um outro aspecto a ser observado é que os ligantes, muitas vezes, são ácidos fracos e precisam dissociar seus prótons (H^+) para poderem se ligar ao metal. Por isso o pH influencia diretamente na formação do complexo, veja o equilíbrio químico abaixo de um ligante:



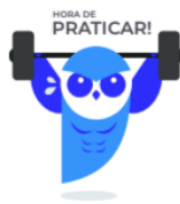
Caso seja adicionado H^+ ao meio, o pH diminuirá e o equilíbrio acima será deslocado para esquerda, no sentido de $H_nL_{(aq)}$, impedindo ou dificultando a formação do complexo ML_n , já que a concentração de $L^-_{(aq)}$ diminuirá (caso haja dificuldade em entender o deslocamento do equilíbrio, revise o princípio de L^ê Chat^êlier, ensinado em nossa aula sobre equilíbrio químico).

Nesse sentido, um assunto que pode ser cobrado em sua prova é a relação pH e K_f . Relembro aqui a constante de formação de um complexo genérico ML_n :

$$K_f = \frac{[ML_n]}{[M^+][L^-]^n}$$

Note que, quanto maior K_f , menos $L^-_{(aq)}$ será necessário para iniciar a formação do complexo, já que essas duas variáveis são inversamente proporcionais. Considerando que a diminuição do pH (aumento de H^+) diminui a concentração de $L^-_{(aq)}$, então, quanto maior K_f , menor será o pH exigido para a formação do complexo.





(CESPE - Perito Criminal-Química - PEFOCE - 2012) Sabendo-se que as constantes de formação dos complexos de Mg^{2+} e Zn^{2+} com EDTA são $4,9 \times 10^8$ e $3,2 \times 10^{16}$, respectivamente, é correto afirmar que o pH mínimo necessário para a realização da titulação de complexação de Zn^{2+} é menor que o do cátion Mg^{2+} .

Comentários:

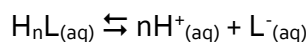
A afirmação está correta. Conforme estudamos, quanto maior K_f , menor será o pH exigido para a formação do complexo. Por isso, se K_f do Zn^{2+} é maior, então o pH exigido para sua titulação por complexação será menor.

Resposta: certo

(CESPE - Perito Criminal-Química - PEFOCE - 2012) Titulações de complexação com EDTA devem ser realizadas com pH controlado, preferencialmente pH ácido, para evitar a formação de hidróxidos dos metais de interesse.

Comentários

Conforme estudamos, os ligantes, muitas vezes, precisam dissociar seus prótons (H^+) para poderem se ligar ao metal. Por isso, caso seja adicionado H^+ ao meio, ou seja, o pH diminua, a concentração do ligante $L^-(aq)$, o qual é necessário para a formação do complexo, diminuirá devido ao deslocamento do equilíbrio K_f abaixo no sentido dos reagentes.



Assim, a afirmação está errada.

Resposta: errado

Em se tratando de titulação por complexação, o ligante disparadamente mais importante é o EDTA. Ele é tão importante que o restante deste capítulo será dedicado ao seu estudo.

Entendendo melhor o EDTA

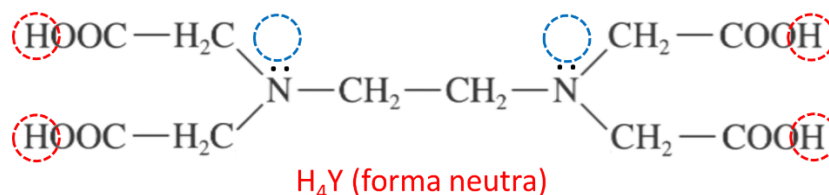
Falei que o ligante Etilenodiaminotetracético (EDTA) é especialmente importante para nossa aula. Então, precisamos entender melhor essa substância. De início, listo uma série de **informações importantes** sobre o EDTA, algumas seguidas de comentários:

- **Quelante mais utilizado em química analítica;**
- **Ligante hexadentado;**
- **Forma complexos Metal-EDTA suficientemente estáveis.** Essa característica se relaciona com a anterior;



- **Forma complexo com todos os cátions (pouco seletivo), exceto os metais alcalinos.** A baixa seletividade é uma desvantagem porque aumenta as chances de interferência na titulação, mas veremos estratégias para evita-la;
- **Combina-se com íons metálicos na proporção 1:1** (independente da carga do cátion). Característica útil por facilitar os cálculos estequiométricos; e
- **É um ácido fraco hexaprótico.** Pode ser representado por H_6Y^{+2} .

Vamos agora analisar a estrutura da molécula EDTA para entendermos porque é hexaprótico. Abaixo está representado sua forma neutra, H_4Y .



Circulei em vermelho os 4 hidrogênios ionizáveis na forma H^+ . E, em azul, as posições em que o EDTA neutro pode receber 2 H^+ , um em cada nitrogênio. Se o EDTA ganhar 1 H^+ , passará a ter carga e assumi a forma H_5Y^+ ($H_4Y + H^+$). Se receber outro, assumi a forma hexaprótica H_6Y^{+2} .

Voltando à forma neutra, H_4Y , se esta perder 1 dos seus H^+ , então passará a H_3Y^- (carga negativa no respectivo oxigênio da carboxila $-COO^-$). Em H_3Y^- ainda há 3 H^+ , os quais poderão ser perdidos até alcançar a forma totalmente desprotonada Y^{4-} . Portanto, da forma mais protonada H_6Y^{+2} até a forma desprotonada Y^{4-} , o EDTA pode assumir 7 formas diferentes, cuja distribuição dependerá de 6 constantes ácidas.

Sete formas do EDTA: H_6Y^{+2} , H_5Y^+ , H_4Y (forma neutra), H_3Y^- , H_2Y^{2-} , HY^{3-} e Y^{4-}

As constantes de formação do complexo metal-EDTA são definidas em função da fração (α) da sua forma Y^{4-} , que é dada por:

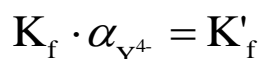
$$\alpha_{Y^{4-}} = \frac{[Y^{4-}]}{[H_6Y^{2+}] + [H_5Y^+] + [H_4Y] + [H_3Y^-] + [H_2Y^{2-}] + [HY^{3-}] + [Y^{4-}]}$$

$$\alpha_{Y^{4-}} = \frac{[Y^{4-}]}{[EDTA]}$$

Sabemos também que as frações (α) das diferentes formas dependem do pH. Por exemplo, em pH mais ácido, deslocamos o equilíbrio do EDTA para as formas mais protonadas, que não complexam. Por outro lado, em pH elevado, temos alta concentração de OH^- , a qual consome os H^+ do EDTA, e desloca o equilíbrio para as formas menos protonada, a exemplo da forma Y^{4-} .

Pode ser fornecido α para a forma a um dado pH e, nesse caso, devemos corrigir a constante de formação, obtendo uma **constante de formação condicional (K'_f)**, da seguinte forma:



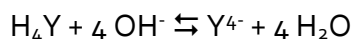


(UFJF - Téc. Lab./Química - UFJF - 2017) EDTA (H_4Y) é a designação abreviada e mais popular do ácido etileno-diaminotetracético. Ele é muito usado nas titulações complexométricas. O EDTA sofre ionização em 4 etapas distintas. O que ocorre quando aumentamos o pH de uma solução de EDTA?

- A) O aumento da concentração de Y^{4-}
- B) O aumento da concentração de H_4Y .
- C) O aumento da concentração de EDTA.
- D) Deslocamento do equilíbrio no sentido de protonar Y^{4-}
- E) O equilíbrio não é alterado com o aumento do pH.

Comentários:

Com o aumento do pH (aumento da concentração de OH^-), os hidrogênios ionizáveis do EDTA, que é um ácido fraco, vão sendo consumidos por uma reação de neutralização, como segue:



Sabemos que a desprotonação do EDTA ocorre em etapas (equilíbrios), mas, em linhas gerais, quanto maior o pH, maior será a concentração do EDTA na forma desprotonada Y^{4-} . Outra forma de enxergar a resposta correta é pensarmos que, ao aumentar o pH, o equilíbrio de um ácido fraco será deslocado para sua forma desprotonada.

Resposta: letra A

Titulação de complexação com EDTA

Finalmente falaremos sobre titulação de complexação, sobretudo daquelas utilizando o quelante EDTA. A aplicação deste tipo de titulação é bem ampla, podemos citar a análise de vários minérios, dureza em água, teores de cálcio e magnésio em leite e até metais em cachaça.

Aspectos gerais e iniciais sobre a titulação com EDTA:

- **Capacidade máxima complexante em $pH \geq 10$.** Conforme já discutimos, pH elevado desloca o EDTA para sua forma desprotonada, Y^{4-} ;
- **EDTA é pouco seletivo (possibilidade de muitos interferentes)**, pois não complexa apenas com os metais alcalinos. Decorrente dessa dificuldade, a titulação com EDTA está sujeita a seguinte condição:



$$\frac{K_f(\text{METAL 1})}{K_f(\text{METAL 2})} > 10^6 \text{ para resultar em um erro de } 0,1\%$$

Trocando em miúdos, essa condição significa que o metal 1 (metal de interesse para análise) precisa ter uma tendência a complexar com EDTA 1 MILHÃO de vezes maior que a tendência a complexar do metal 2, possível interferente. Essa relação é extremamente alta, o que, por si só, limitaria bastante a aplicação da complexação com EDTA.

- **Indicadores metalocrômicos são os mais utilizados.** São corantes, isto é, são substâncias orgânicas coloridas que, quando ligados a íons metálicos, tem sua coloração modificada. Os mais comuns são **Negro de eriocromo T** e azul de hidroxinaftol.

Analisando a exigência de pH elevado e a baixa seletividade do EDTA, o que dá margem para muitas interferências, parece contraditório pensar que esse método é tão utilizado. Sim, ele é! Isso porque há estratégias para manter o pH do meio elevado sem precipitar os metais na forma de hidróxidos e para contornar essa baixa seletividade.

Estratégias gerais para titulação com EDTA (na ordem metodológica):

- **Controla o pH da solução** por meio de uma **solução tampão** (em geral, pH básico);
- Adiciona-se **agentes mascarantes** e **agentes complexantes auxiliares** se necessário; e
- Titula-se com EDTA até o ponto final observado com mudança de cor do indicador.

ESCLARECENDO!



Agentes mascarantes e agentes complexantes auxiliares

São dois conceitos diferentes e suas funções também divergem. Os agentes mascarantes, também chamados agentes mascaradores, íons que são adicionados para complexar com metais interferentes. Por exemplo, vários metais de transição podem ser interferentes na análise de metais alcalinos terrosos, manganês ou chumbo. Nesse caso, pode ser adicionado cianeto (CN⁻) que forma complexos estáveis com Cd, Zn, Hg, Cu, Co, Ni, Ag e metais do grupo da Pt, mas que não forma complexos com os metais de interesse. Nesse caso, o cianeto estaria sendo aplicado como agente mascarador ou mascarante. Note que a utilização desse artifício é uma alternativa quando não for possível respeitar a condição:

$$\frac{K_f(\text{METAL 1})}{K_f(\text{METAL 2})} > 10^6$$

Para entender o segundo conceito, devemos lembrar que boa parte dos metais precipitam na forma de hidróxido, ex: Mg(OH)_{2(s)} e Fe(OH)_{3(s)}, ao mesmo tempo que a capacidade do complexante EDTA é maior em pH elevados (alta concentração de hidróxido). Por isso, para otimizar a complexação com EDTA e ao mesmo tempo evitar a formação de hidróxidos, pode se fazer o uso de agentes complexantes auxiliares cuja função é complexar com os metais, evitando que eles precipitem como hidróxidos. Além disso,



devem formar complexos com estabilidade intermediária, ou seja, não tão alta quanto do complexo metal-EDTA. Isso porque, ao ser adicionado o EDTA ao meio, o metal deve se desligar do agente complexante auxiliar para se ligar ao EDTA, viabilizando a titulação.

Vale lembrar que existem outras estratégias como extração de íons do meio e a precipitação fracionada. No entanto, não localizei em provas dos últimos 10 anos, nenhuma questão em que essas duas últimas estratégias foram mencionadas.

As titulações com EDTA podem ser do tipo: (1) titulação direta; (2) titulação por deslocamento ou substituição; (3) titulação de retorno, de resto ou contratitulação; e (4) titulação indireta. Vamos explorar as principais informações de cada um deles.

1) Titulação direta com EDTA

Visão geral: solução do analito é tamponada e titulada com uma solução padrão ou padronizada. A interação entre o EDTA na forma Y^{4-} e o metal de interesse é do tipo direta.

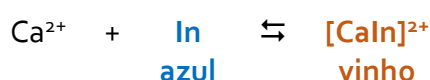
Ponto final: visualização por indicador metalocrômico (ex: **Negro de eriocromo T**).

Exigência: K_f (M-EDTA) \gg K_f (M-Ind). Isso significa que a afinidade entre o metal e o EDTA deve ser muitíssimo maior que a afinidade do metal com o indicador (Ind). Isso é necessário porque o metal só pode se ligar ao indicador, após reagir com todo EDTA.

Exemplo de aplicação: Padronização de solução de EDTA com a solução de $CaCO_3$. Nesse caso, o sal foi usado como padrão primário. A solução de EDTA será o titulado e a solução padrão de Ca^{2+} , o titulante (na bureta).



Reação do indicador (ao ser adicionado a primeira gota de excesso do titulante):



Obs.: para simplificar, nas reações acima e em várias outras reações ilustrada daqui até o final da aula, vamos omitir contraíons que estão presentes no meio, mas não participam da reação. Por exemplo, o Ca^{2+} certamente está acompanhado em solução de algum ânion, a exemplo de cloreto (Cl^-). Como o Cl^- não participa da reação, foi omitido para simplificar a representação. Em provas, pode vir das duas maneiras. Por isso, fique atento aos íons participantes da reação.

2) Titulação por deslocamento ou substituição

Visão geral: adiciona-se uma quantidade de solução padrão do complexo Mg-EDTA, antes de iniciar a titulação. Como na solução haverá cátions que forma complexos mais estáveis que o Magnésio, este será deslocado (liberado) do complexo. Em seguida, titula-se o magnésio livre (liberado) com uma solução



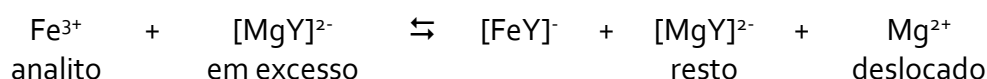
padronizada de EDTA. Como o EDTA sempre se liga 1:1 com metais, então a quantidade de magnésio liberada será igual à quantidade do metal de interesse.

Ponto final: visualização por indicador metalocrômico.

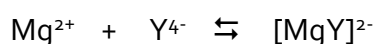
Exemplo de aplicação: determinação do cátion Fe^{3+} em solução. Antes de iniciar a titulação, uma solução padronizada de MgY^{2-} é adicionada à amostra, que está dentro do erlenmeyer. Em seguida, titula-se, usando como titulante solução padronizada de EDTA na forma Y^{4-} .

Comentários adicionais: observe na primeira reação abaixo que, como o EDTA sempre reage na proporção 1:1, a quantidade de Mg^{2+} deslocado é exatamente igual à quantidade de Fe^{3+} . Note ainda que, como indicador está presente, e o magnésio está em excesso, então, antes do ponto de viragem, o indicador estará na forma complexada. Sendo assim, nesse tipo de titulação, a mudança de cor se dará no momento em que todo Mg^{2+} complexado com indicador, $[\text{MgIn}]^{2+}$, for consumido.

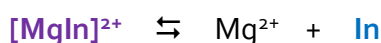
Reação com adição de Mg-EDTA:



Reação da titulação para determinar o Mg^{2+} deslocado:



- Reação do Indicador (indica o ponto final quando todo $[\text{MgIn}]^{2+}$ for consumido):



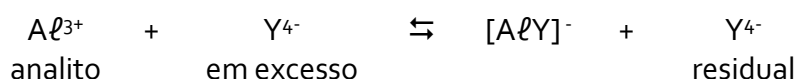
3) Titulação de retorno, de resto ou contratitulação

Visão geral: adiciona-se uma quantidade em excesso de EDTA é adicionada à solução do analito. Em seguida, tampona-se o meio. Uma parte do EDTA na forma Y^{4-} complexa com o metal analito. O que sobra de EDTA é titulada com uma solução padrão ou padronizada (solução de concentração conhecida) de um outro íon metálico, geralmente Zn^{2+} ou Mg^{2+} .

Ponto final: visualização por indicador metalocrômico.

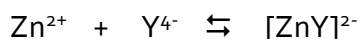
Exemplo de aplicação: determinação de alumínio (Al^{3+}) em soluções aquosas. Antes de iniciar a titulação, uma solução padronizada de EDTA Y^{4-} é adicionada à amostra, que está dentro do erlenmeyer. Em seguida, titula-se, usando como titulante solução padronizada de outro metal que complexará com EDTA Y^{4-} residual (o que sobra).

Reação com adição de Mg-EDTA:



Reação da titulação para determinar o Mg^{2+} deslocado:





Reação do Indicador:



4) Titulação indireta (em geral, usada para quantificar ânions)

Visão geral: o ânion analito é precipitado por meio da adição de algum agente precipitante. O precipitado é ressolubilizado na presença de EDTA em excesso (em fervura e pH = 10). O que sobra do EDTA (residual) é titulada com uma solução de padrão de um outro íon metálico, geralmente, Zn^{2+} ou Mg^{2+} .

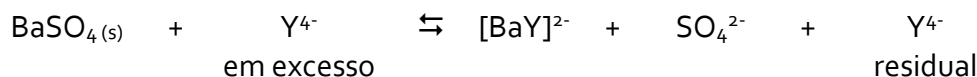
Ponto final: visualização por indicador metalocrômico.

Exemplo de aplicação: determinação de sulfato (SO_4^{2-}) em soluções aquosas. Antes de iniciar a titulação, acidifica o meio (pH = 1) e adiciona-se uma solução de Ba^{2+} que é agente precipitante do sulfato. Forma-se, então, o precipitado sulfato de bário, $\text{BaSO}_4(s)$. Esse precipitado é, em seguida, ressolubilizado na presença de EDTA Y^{4-} em excesso e em pH básico, 10. O Y^{4-} residual (que sobra) é titulado com uma solução padronizada de Mg^{2+} , conforme demonstrado nas equações químicas abaixo.

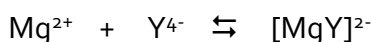
Adição de Ba^{2+} , antes da titulação:



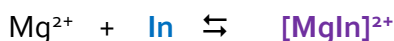
Adição de EDTA em excesso (antes da titulação):



Reação da titulação:



Reação do Indicador:



Como exemplos da aplicação das titulações de complexação, além das mencionadas nos 4 tipos acima, podemos citar a determinação de dureza de água (teor de cálcio e magnésio); teores de cálcio e magnésio em leite; e determinação de metais em cachaça.



(UFRN - Téc. Lab./Química - COMPERVE - 2019) Um dado importante para avaliar a qualidade da água é a determinação do índice de dureza da água, que corresponde à presença dos íons Ca^{2+} e Mg^{2+} .

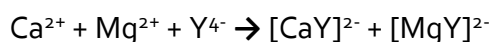
O técnico do laboratório recebeu e protocolou uma amostra de água para análise de dureza. O volume da amostra utilizado na titulação foi de 100,0 mL, e o volume de solução de EDTA $0,0100 \text{ mol L}^{-1}$ gasto na titulação foi de 25,0 mL. Considere o resultado expresso em mg de CaCO_3 por 1000 mL e a classificação da dureza da água (tabela abaixo).

Classificação da água	mg de $\text{CaCO}_3 \text{ L}^{-1}$
Muito mole	0 a 70
Mole	70 a 135
Dura	135 a 200
Muito dura	200 a 350

- A) Dura
- B) Mole
- C) Muito mole
- D) Muito dura

Comentários:

Na análise de dureza da água, os teores de Ca^{2+} e Mg^{2+} são determinados conjuntamente. Por isso podemos escrever a seguinte reação única para o método:



Obs: como as constantes de equilíbrio de EDTA-Metal são muito altas, podemos aproximar a reação acima como sendo uma reação completa no sentido dos produtos e, por isso, não utilizei as duas setas do equilíbrio.

Sabendo que o EDTA reage com os metais sempre na proporção 1:1, podemos escrever:

$$n_{\text{EDTA}} = n_{\text{Ca}} + n_{\text{Mg}}$$

$n_{\text{EDTA}} = n_{\text{total}}$, em que total corresponde a soma de Ca^{2+} e Mg^{2+}

$$C_{\text{EDTA}} \cdot V_{\text{EDTA}} = C_{\text{total}} \cdot V_{\text{total}}$$

$$0,01 \text{ mol.L}^{-1} \cdot 25 \text{ mL} = C_{\text{total}} \cdot 100 \text{ mL}$$

$$C_{\text{total}} = 0,25 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

Precisamos agora converter essa concentração total em correspondente de carbonato de cálcio, conforme sugerido pelo próprio enunciado. Para tanto, podemos escrever a seguinte regra de três:

$$1 \text{ mol de } \text{CaCO}_3 \quad \underline{\hspace{2cm}} \quad 100 \text{ g (massa molar)}$$

$$0,25 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \quad \underline{\hspace{2cm}} \quad x$$

$$x = 0,25 \text{ g em } 1 \text{ L}$$

No entanto, a tabela de dureza da água é expressa em mg. Transformando o resultado acima, temos 250 mg em 1L, obtemos, portanto, a classificação muito dura.

Resposta: letra D



Texto referente à questão a seguir:

O teor de cálcio em uma amostra de água de rejeito industrial foi determinado por volumetria de complexação. Na análise, transferiram-se para um erlenmeyer 5,00 mL da amostra, 5,00 mL de solução tampão, 10,00 mL de uma solução de complexo magnésio-EDTA e uma ponta de espátula de negro de eriocromo. Em seguida, procedeu-se a titulação com 38,0 mL de uma solução padrão de EDTA 0,01 mol/L. Considerando essas informações, julgue os itens subsequentes, com relação à análise de cálcio na água descrita acima, à volumetria e aos equilíbrios de complexação.

(CESPE - Perito Criminal-Química - PEFOCE - 2012) O teor de cálcio da referida amostra é superior a 3,0 g/L.

Comentários:

Podemos calcular a quantidade de mols de EDTA gastos na titulação, como segue:

$$\text{EDTA: } n = C \cdot V \rightarrow n = 0,01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,038 \text{ L} = 0,00038 \text{ mol}$$

1 mol de EDTA reage com 1 mol de cálcio, portanto, temos que 0,00038 mol de EDTA reage com a mesma quantidade de Ca^{2+} .

Transformando essa massa em número de mols:

$$\begin{aligned} 1 \text{ mol de } \text{Ca}^{2+} & \text{-----} 40 \text{ g} \\ 0,00038 \text{ mol de } \text{Ca}^{2+} & \text{-----} x \\ x & = 0,0152 \text{ g de } \text{Ca}^{2+} \end{aligned}$$

Por fim, podemos utilizar a fórmula da concentração comum para encontrar o resultado final, como segue:

$$C_{\text{Ca}^{2+}} = \frac{m}{V} \rightarrow C_{\text{Ca}^{2+}} = \frac{0,0152 \text{ g}}{0,005 \text{ L}} \rightarrow C_{\text{Ca}^{2+}} = 3,04 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$$

Resposta: certo



PRINCIPAIS PONTOS DO TÓPICO

Titulação de Complexação

A reação da titulação produz um complexo solúvel. Normalmente é utilizado um reagente quelante no titulante, que forma um complexo com um metal da amostra. Em geral, essas reações exigem controle de pH como é o caso das titulações com EDTA.

Aspectos gerais e iniciais sobre a titulação com EDTA:

- **Capacidade máxima complexante em $\text{pH} \geq 10$.** pH elevado desloca o EDTA para sua forma desprotonada, Y^{4-} ;
- **EDTA é pouco seletivo (possibilidade de muitos interferentes)**, pois não complexa apenas com os metais alcalinos. Decorrente dessa dificuldade, a titulação com EDTA está sujeita a seguinte condição:

$$\frac{K_f(\text{METAL 1})}{K_f(\text{METAL 2})} > 10^6 \text{ para resultar em um erro de } 0,1\%$$

- **Indicadores metalocrômicos são os mais utilizados.** São substâncias orgânicas coloridas que, quando ligados a íons metálicos, tem sua coloração modificada. Os mais comuns são **Negro de eriocromo T** e azul de hidroxinaftol.

Estratégias gerais para titulação com EDTA (na ordem metodológica):

- **Controla o pH da solução** por meio de uma **solução tampão** (em geral, pH básico);
- Adiciona-se **agentes mascarantes** e **agentes complexantes auxiliares** se necessário; e
- Titula-se com EDTA até o ponto final observado com mudança de cor do indicador.

Abaixo temos um quadro com os principais tipos de titulação com EDTA:

	Visão geral	Ponto final	Exemplo de aplicação
Titulação direta com EDTA	Solução do analito é tamponada e titulada com uma solução padrão ou padronizada. A interação entre o EDTA na forma Y^{4-} e o metal de interesse é do tipo direta. A afinidade entre o metal e o EDTA deve ser muitíssimo maior que a afinidade do metal com o indicador (Ind), ou seja, $K_f(\text{M-EDTA}) \gg K_f(\text{M-Ind})$.	Visualização por indicador metalocrômico (ex: Negro de eriocromo T).	Padronização de solução de EDTA com a solução de CaCO_3 .
Titulação por deslocamento ou substituição	Adiciona-se uma quantidade de solução padrão do complexo Mg-EDTA, antes de iniciar a titulação. Como na solução haverá cátions que forma complexos mais estáveis que o Mg, este será deslocado (liberado) do complexo. Em seguida, titula-se o magnésio livre (liberado) com uma solução padronizada de EDTA. Como o EDTA sempre se liga 1:1 com metais, então a quantidade de magnésio liberada será igual à quantidade do metal de interesse.	Visualização por indicador metalocrômico.	Determinação do cátion Fe^{3+} em solução.



Titulação de retorno, de resto ou contratitulação	Adiciona-se uma quantidade em excesso de EDTA à solução do analito. Em seguida, tampona-se o meio. Uma parte do EDTA na forma Y^{4-} complexa com o metal analito. O que sobra de EDTA é titulada com uma solução padrão ou padronizada (solução de concentração conhecida) de um outro íon metálico, geralmente Zn^{2+} ou Mg^{2+} .	Visualização por indicador metalocrômico.	Determinação de alumínio (Al^{3+}) em soluções aquosas.
Titulação indireta (em geral, usada para quantificar ânions)	O ânion analito é precipitado por meio da adição de algum agente precipitante. O precipitado é ressolubilizado na presença de EDTA em excesso (em fervura e $pH = 10$). O que sobra do EDTA (residual) é titulada com uma solução de padrão de um outro íon metálico, geralmente, Zn^{2+} ou Mg^{2+} .	Visualização por indicador metalocrômico.	Determinação de sulfato (SO_4^{2-}) em soluções aquosas.



QUESTÕES COMENTADAS

Titulação de complexação

1. (Instituto Consulplan - Químico - FEPAM RS - 2023) Na determinação da dureza total da água, o químico realizou titulações com EDTA (ácido etilenodiamino tetra-acético) 0,011 mol/L, conforme metodologia proposta pela Fundação Nacional de Saúde. Nesse processo, 100 mL de amostra foi titulada com EDTA, usando indicador específico, resultando em um consumo médio \pm desvio-padrão de $7,00 \pm 0,01$ mL de titulante. Considere que a reação entre o EDTA e o íon metálico (Ca^{2+}) apresenta estequiometria 1 : 1, conforme exemplificado a seguir:



Sabendo que o resultado de dureza é expresso em mg/L de CaCO_3 , a análise físico-química da referida amostra resultará no valor de dureza total de: (Dados: massa molar do $\text{CaCO}_3 = 100 \text{ g/mol}$.)

- a) 10
- b) 31
- c) 77
- d) 117
- e) 121

Comentários:

A questão envolve a titulação em que o número de mols do titulante (EDTA) é igual ao número de mols do titulado (Ca^{2+}). Dessa forma, podemos calcular a quantidade de mols de Ca^{2+} na amostra utilizando a fórmula $C = n/V$. Com o número de mols de Ca^{2+} , podemos calcular a massa de CaCO_3 na amostra e, por fim, a dureza da água em mg/L de CaCO_3 .

Primeiramente, calculamos o número de mols de Ca^{2+} na amostra:

$$C = n/V \rightarrow 0,011 \text{ mol/L} = n/7 \text{ mL}$$

$$n = 0,011 \text{ mol/L} \times 7 \text{ mL} = 0,077 \text{ mmol}$$

Sabe-se que 1 mol de Ca^{2+} é equivalente a 1 mol de CaCO_3 , logo temos 0,077 mmol de CaCO_3 . Agora, para encontrar a massa de CaCO_3 em mg, multiplicamos o número de mols pela massa molar do CaCO_3 em mg ($100 \text{ g/mol} * 1000 \text{ mg/g}$):

$$\text{massa de } \text{CaCO}_3 = 0,077 \text{ mmol} \times 100 \text{ g/mol} = 7,7 \text{ mg}$$

Por fim, para encontrar a dureza da água em mg/L de CaCO_3 , dividimos a massa pela volume de amostra em litros:

$$\text{dureza} = 7,700 \text{ mg} / 0,1 \text{ L} = 77 \text{ mg/L}$$

Resposta: letra C



2. (Instituto ACCESS - Tec - UFFS - 2023) A titulometria de complexação baseia-se na formação de complexos solúveis e, normalmente, tem o EDTA como reagente. É utilizada para realizar a titulação de quase todos os metais e envolve a reação em que um íon metálico e um agente ligante formam um complexo suficientemente estável. Nesse cenário, as alternativas abaixo relacionam corretamente alguns dos indicadores utilizados nesse tipo de titulação, à exceção de uma. Assinale-a.

- a) camalgita
- b) alaranjado de xilenol
- c) alaranjado de metila
- d) murexida
- e) solocromo azul escuro

Comentários:

O alaranjado de metila não é um indicador utilizado em titulações de complexação. Ele é geralmente usado para titulação de ácidos fracos com bases fortes.

Resposta: letra C

3. (Instituto ACCESS - Eng (UFFS)/UFFS/2023) O crômio (III) reage lentamente com o EDTA, sendo por isso determinado recorrendo a uma titulação de retorno. Uma preparação farmacêutica contendo crômio (III) foi analisada por tratamento de 3,15 g de amostra com 7,00 mL de 0,0247 M de EDTA. A quantidade de EDTA que não reagiu foi titulada com 2,51 mL de solução de zinco 0,0271 M. Qual a percentagem de crômio na preparação farmacêutica?

- a) 0,0017 %.
- b) 0,0107 %.
- c) 0,2000 %.
- d) 1,000 %.
- e) 1,1070 %.

Comentários:

Primeiro, é necessário calcular a quantidade de mol de EDTA que reagiu com o zinco. Isso é feito pela multiplicação da concentração da solução de zinco pelo volume usado na titulação, transformado para litros:

$$n_{Zn} = C \times V$$

$$n_{Zn} = 0,0271 \text{ mol/L} \times 0,00251 \text{ L}$$

$$n_{Zn} = 0,000068011 \text{ mol}$$

Uma vez que a quantidade de EDTA que reagiu com o zinco é conhecida, é possível calcular a quantidade de EDTA que reagiu com o crômio subtraindo a quantidade total de EDTA da quantidade que reagiu com o zinco:

$$n_{EDTA, total} = C_{EDTA} \times V_{EDTA}$$



$$n_{\text{EDTA,total}} = 0,0247 \text{ mol/L} \times 0,007 \text{ L}$$

$$n_{\text{EDTA,total}} = 0,0001729 \text{ mol}$$

$$n_{\text{Cr}} = n_{\text{EDTA,total}} - n_{\text{Zn}}$$

$$n_{\text{Cr}} = 0,0001729 \text{ mol} - 0,00068011 \text{ mol}$$

$$n_{\text{Cr}} = 0,000104889 \text{ mol}$$

Agora, é possível calcular a massa de cromo que reagiu, multiplicando a quantidade de mol pelo massa molar do cromo (52,00 g/mol):

$$m_{\text{Cr}} = n_{\text{Cr}} \times \text{MM}_{\text{Cr}}$$

$$m_{\text{Cr}} = 0,000104889 \text{ mol} \times 52,00 \text{ g/mol}$$

$$m_{\text{Cr}} = 0,00545 \text{ g}$$

Finalmente, a percentagem de cromo na amostra é dada pela relação entre a massa de cromo e a massa total da amostra, multiplicada por 100:

$$\% \text{Cr} = (m_{\text{Cr}} / m_{\text{total}}) \times 100$$

$$\% \text{Cr} = (0,00545 \text{ g} / 3,15 \text{ g}) \times 100$$

$$\% \text{Cr} = 0,173 \% \approx 0,2000 \%$$

Resposta: letra C.

4. (CEBRASPE (CESPE) - Tec (FUB)/FUB/Laboratório - 2023) No que concerne a volumetria, gravimetria e potenciometria, julgue o item a seguir. Situação hipotética: Para a determinação da concentração de Cu^{2+} em uma bebida supostamente contaminada, foi utilizada a volumetria de complexação com EDTA. O álcool de uma alíquota de 100 mL dessa bebida foi evaporado, e o volume novamente completado a 100 mL com água pura. Após ser tamponada a pH 10, essa alíquota de 100 mL foi titulada com 12,5 mL de EDTA 0,004 mol/L. O único metal presente na amostra era o cobre, cuja massa molar é de 63,55 g/mol.

Assertiva: Nessa situação, a concentração de cobre na bebida é maior que 25 mg/L.

Comentários:

Nessa questão, a relação estequiométrica entre o cobre (Cu^{2+}) e o EDTA é de 1:1. Portanto, podemos dizer que a quantidade em mol de Cu^{2+} é igual a quantidade em mol de EDTA, que é dada por:

$$n = C \times V$$

$$n = 0,004 \text{ mol/L} \times 12,5 \cdot 10^{-3} \text{ L} = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$$

Portanto, a concentração de Cu^{2+} na solução é dada por:

$$C = n/V$$

$$C = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol} / 100 \cdot 10^{-3} \text{ L} = 0,0005 \text{ mol/L}$$

Ao transformar essa concentração para mg/L, utilizando a massa molar do cobre, obtemos:

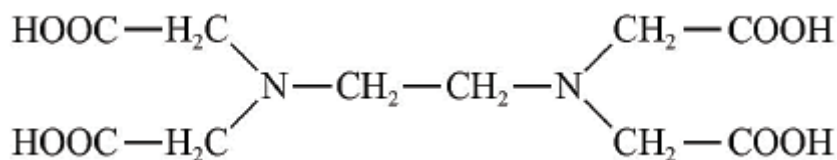


$$C = 0,0005 \text{ mol/L} \times 63,55 \text{ g/mol} \times 10^3 \text{ mg/g} = 31,775 \text{ mg/L}$$

Portanto, a concentração de cobre na bebida é maior que 25 mg/L.

Resposta: Certo

5. (DIRENS Aeronáutica - Engenharia Química/2019) O ácido etilenodiaminotetracético (EDTA), é um composto orgânico utilizado na indústria química e de cosméticos, além de ser muito utilizado em análises químicas por titulação complexométrica. Sua estrutura química é apresentada abaixo.



Com relação às reações de complexação, utilizando-se o ácido etilenodiaminotetracético, é correto afirmar que o EDTA

- a) complexa com íons metálicos na proporção de 1:1 não importando a carga do cátion.
- b) pode ser usado em soluções como agente titulante porque os quelatos formados são instáveis.
- c) é um ligante tetradentado e a reação de complexação ocorre por meio dos grupos carboxílicos.
- d) é usado como agente quelante na complexação de metais por ser um bom acceptor de elétrons.

Comentários:

Letra A: Correto. O EDTA combina-se com íons metálicos na proporção 1:1 (independente da carga do cátion), e por isso é bastante útil por facilitar os cálculos estequiométricos.

Letra B: Incorreto. O EDTA é o quelante mais utilizado em química analítica, pois forma complexos Metal-EDTA bastante **estáveis**.

Letra C: Incorreto. O EDTA é um **ligante hexadentado**. Logo, tem seis sítios de coordenação que se dão pelos grupos carboxílicos e pelos nitrogênio s.

Letra D: Incorreto. O EDTA é um ligante, ou seja, uma base de lewis, **doa pares de elétrons** que complexa com metais que são ácido de lewis.

Resposta: letra A

6. (FUNDEP - Químico (INB)/2018) Considere que uma solução aquosa contém íons Cr^{3+} . A uma alíquota de 25 mL dessa solução, é misturado 10 mL do agente complexante 1,2-diaminociclo-hexano tetracético (CDTA), 0,1 mol/L. Tal mistura foi aquecida até a temperatura de ebulição, viabilizando, assim, a complexação do CDTA com íon Cr^{3+} . A mistura é, então, resfriada e o excesso de CDTA é medido por titulação de retorno com íons Bi^{3+} de 0,03 mol/L, consumindo 4 mL até atingir o ponto final.



Nessas condições, é correto afirmar que a concentração de íon cromo III na solução é, em mol.L⁻¹, igual a:

- a) 0,0352.
- b) 0,352.
- c) 0,0009.
- d) 0,009.

Comentários:

Podemos calcular a quantidade de mols de CDTA que realmente reagiu com o analito, mediante a subtração da quantidade de mols totais desse reagente pelo excesso adicionado, o qual pode ser determinado pela titulação de retorno.

$$n_{\text{total}} = n_{\text{reagiu}} + n_{\text{excesso}}$$

$$n_{\text{reagiu}} = n_{\text{total}} - n_{\text{excesso}}$$

A questão fornece os seguintes dados:

- ✓ 10 mL de CTDA 0,1 mol/L (n_{total});
- ✓ 4 mL de íons Bi³⁺ 0,03 mol/L;

Agora, vamos calcular o número de mols total de CDTA:

$$n_{\text{total}} = 0,1 \text{ mol/L} \times 10 \text{ mL} = 1 \text{ mmol}$$

Sabendo que o CTDA forma complexos com íons metálicos na proporção 1:1, dessa forma temos a mesma proporção para o Cr³⁺ e o Bi³⁺, logo:

$$n_{\text{Bi}^{3+}} = n_{\text{CTDA em excesso}} = 0,03 \text{ mol/L} \times 4 \cdot 10^{-3} \text{ L} = 0,12 \text{ mmol}$$

Podemos calcular, então, o número de mols de CDTA que complexou com Cr³⁺

$$n_{\text{reagiu}} = n_{\text{total}} - n_{\text{excesso}}$$

$$n_{\text{CTDA reagiu}} = n_{\text{Cr}^{3+}} = 1 \text{ mmol} - 0,12 \text{ mmol} = 0,88 \text{ mmol}$$

Logo, a concentração da solução de Cr³⁺ será igual a



$$[\text{Cr}^{3+}] = \frac{n}{V} = \frac{0,88 \text{ mmol}}{25 \text{ mL}} = 0,0352 \text{ mol.L}^{-1}$$

Resposta: letra A

7. (UERJ - Químico (CODESAIMA)/2017) Sobre o equilíbrio químico de complexação, assinale a alternativa incorreta.

a) Na química analítica, a maior parte dos complexos de interesse são mononucleares, ou seja, possuem apenas um átomo central. Existem porém espécies polinucleares como o Ag_2I_3^- (triiodoargenato(I)) e o $\text{Fe}_2\text{PO}_4^{3-}$ (μ -fosfatoferro(III)).

b) Os ligantes polidentados são denominados “agentes quelantes” e seus complexos são denominados “quelatos”, cuja estabilidade é superior aos complexos obtidos a partir de ligantes monodentados.

c) Do ponto de vista analítico, as reações de complexação em diversas etapas são muito interessantes. Sob uma dada condição, a concentração do ligante fará com que uma espécie predomine entre os demais complexos.

d) Os quelantes mais comuns são os ácidos aminocarboxílicos como o ácido trans-1,2-diaminocicloexanotetracético (DCTA), ácido dietilenotriaminopentacético (DTPA), ácido etilenodiaminotetracético (EDTA), e outros. O mais importante em química analítica é o EDTA.

e) Diferentemente das reações que envolvem ligantes monodentados, as reações envolvendo ligantes polidentados apresentam um grande interesse para a química analítica, pois, além dos quelatos apresentarem uma menor estabilidade e serem solúveis em água, de modo geral, a proporção do metal:ligante é 1:1, independente da carga do íon.

Comentários:

Letra A: Correta. A grande maioria dos complexos tem, apenas, um íon central por fórmula, ou seja, são mononucleares. Porém, existem os complexos polinucleares como o $[\text{Fe}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8]^{4+}$, Ag_2I_3^- e o $\text{Fe}_2\text{PO}_4^{3-}$, conforme relata o item.

Letra B: Correta. Os complexos metálicos serão mais estáveis quanto maior for o número de pontos de ligações entre o metal e o ligante. Portanto, os ligantes multidentados (quelantes) formam complexos mais estáveis que os complexos obtidos a partir de ligantes monodentados.

Letra C: Correta. A partir da concentração do ligante, uma espécie será predominante em relação aos vários complexos formados.

Letra D: Correta. Existem vários tipos de quelantes, entre eles o EDTA, o mais conhecido e utilizado, o DCTA (ácido trans-1,2-diaminocicloexanotetracético), o DTPA (ácido dietilenotriaminopentacético), EGTA (ácido dietilenotriaminopentacético).

Letra E: Incorreta. A afirmativa começa certa, porém erra quando cita que os quelatos apresentam uma menor estabilidade. Pelo contrário, apresenta uma **maior estabilidade** por serem **polidentados**, pois os



complexos metálicos serão mais estáveis quanto maior for o número de pontos de ligações entre o metal e o ligante.

Resposta: letra E

8. (COPEVE UFMG - Técnico (UFMG)/Laboratório/Química/2009) Os teores de cálcio e magnésio de uma amostra de calcário foram determinados através da volumetria de complexação, utilizando-se uma solução de EDTA 0,0100 mol/L. Para tanto, 0,2000g de uma amostra de calcário foi devidamente solubilizada e o volume completado para 100,00 mL. A uma alíquota de 10,00 mL dessa solução foram adicionados 10 mL de uma solução tampão pH 10 de amônia e, à outra alíquota de mesmo volume, foram adicionados 10 mL de uma solução 20% (m/v) de KOH. A titulação de cada alíquota consumiu, respectivamente, 45,60 mL e 25,00 mL do titulante até o ponto final da titulação.

Com base nessas informações, os teores de cálcio e magnésio na amostra são, respectivamente,

- a) 50,0 e 25,0.
- b) 60,0 e 28,8.
- c) 40,0 e 24,3.
- d) 25,0 e 12,5.

Comentários:

Normalmente, em titulações de complexação utilizando EDTA como titulante adiciona-se um tampão de pH 10 ao meio para se obter a forma Y^{4-} do EDTA (forma mais desprotonada). Nesse caso, tanto o cálcio quanto o magnésio irão complexar, sendo que a complexação do cálcio ocorrerá preferencialmente à do magnésio, pois a constante de formação do complexo do EDTA com o cálcio é maior do que a do EDTA com o magnésio.

Sendo assim, na situação do problema representada pela alíquota da amostra de calcário com 10 mL de tampão amoniacal de pH 10 (**mistura 01**), haverá complexação dos dois cátions de metal alcalino.

Entretanto, na situação em que há alíquota da amostra de calcário com 10 mL de KOH (**mistura 02**), haverá complexação apenas do cálcio, pois nesse **meio fortemente alcalino** (lembre-se que hidróxido de potássio é uma base forte) haverá precipitação de hidróxido de magnésio - $Mg(OH)_2$. Com isso, apenas os íons de cálcio estarão livres para formar complexo com EDTA.

Dessa forma, para calcular o número de mols de cálcio vamos utilizar a **mistura 02**. Como, a estequiometria nesse caso é 1 mol M^{+2} (metal alcalino) : 1 mol Y^{4-} (EDTA), podemos calcular o número de mols de cálcio presente na amostra.



$$N \text{ mols}_{Ca^{2+}} = N \text{ mols}_{EDTA}$$

$$N \text{ mols}_{Ca^{2+}} = V_{EDTA} \times [EDTA]$$

$$N \text{ mols}_{Ca^{2+}} = 25,00 \text{ mL} \times \frac{1 \text{ L}}{1000 \text{ mL}} \times 0,0100 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

$$N \text{ mols}_{Ca^{2+}} = 2,5 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

Sabendo o número de mols de cálcio, podemos calcular o número de mols de magnésio pela diferença de volume de EDTA adicionado nas duas misturas.

$$V_{\text{titular } Mg^{2+}} = V_{\text{titular } Mg^{2+} e Ca^{2+}} - V_{\text{titular } Ca^{2+}}$$

$$V_{\text{titular } Mg^{2+}} = 45,60 \text{ mL} - 25 \text{ mL} = 20,60 \text{ mL}$$

A partir do valor de EDTA gasto para titular o magnésio, podemos calcular o número de mols de Mg^{2+} presente na amostra de forma semelhante ao que fizemos para o cálcio.

$$N \text{ mols}_{Mg^{2+}} = N \text{ mols}_{EDTA}$$

$$N \text{ mols}_{Mg^{2+}} = V_{EDTA} \times [EDTA]$$

$$N \text{ mols}_{Mg^{2+}} = 20,60 \text{ mL} \times \frac{1 \text{ L}}{1000 \text{ mL}} \times 0,0100 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

$$N \text{ mols}_{Mg^{2+}} = 2,06 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

Como apenas 10,00 mL da solução de calcário foi titulada, precisamos calcular o teor em 100 mL de solução (houve uma diluição). Sendo assim,



$$t_{Ca^{2+}} = \frac{N \text{ mols } Ca^{2+}}{\text{massa amostra}} \times \text{Fator Diluição} \times \text{Massa Molar}_{Ca^{2+}}$$

$$t_{Ca^{2+}} = \frac{2,5 \times 10^{-4} \text{ mols } Ca^{2+}}{0,2000g \text{ calcário}} \times \frac{100 \text{ mL}}{10 \text{ mL}} \times \frac{40g}{1 \text{ mol}} = 0,5 \text{ ou } 50\%$$

$$t_{Mg^{2+}} = \frac{N \text{ mols } Mg^{2+}}{\text{massa amostra}} \times \text{Fator Diluição} \times \text{Massa Molar}_{Mg^{2+}}$$

$$t_{Mg^{2+}} = \frac{2,06 \times 10^{-4} \text{ mols } Mg^{2+}}{0,2000g \text{ calcário}} \times \frac{100 \text{ mL}}{10 \text{ mL}} \times \frac{24g}{1 \text{ mol}} = 0,25 \text{ ou } 25\%$$

Resposta: letra A

9. (CESPE - Perito Criminal-Química - PEFUCE - 2012) Sabendo-se que as constantes de formação dos complexos de Mg^{2+} e Zn^{2+} com EDTA são $4,9 \times 10^8$ e $3,2 \times 10^{16}$, respectivamente, é correto afirmar que o pH mínimo necessário para a realização da titulação de complexação de Zn^{2+} é menor que o do cátion Mg^{2+} .

Comentários:

A afirmação está correta. Conforme estudamos, quanto maior K_f , menor será o pH exigido para a formação do complexo. Por isso, se K_f do Zn^{2+} é maior, então o pH exigido para sua titulação por complexação será menor.

Resposta: certo

10. (CESPE - Perito Criminal-Química - PEFUCE - 2012) Titulações de complexação com EDTA devem ser realizadas com pH controlado, preferencialmente pH ácido, para evitar a formação de hidróxidos dos metais de interesse.

Comentários:

Conforme estudamos, os ligantes, muitas vezes, precisam dissociar seus prótons (H^+) para poderem se ligar ao metal. Por isso, caso seja adicionado H^+ ao meio, ou seja, o pH diminua, a concentração do ligante $L^-(aq)$, o qual é necessário para a formação do complexo, diminuirá devido ao deslocamento do equilíbrio K_f abaixo no sentido dos reagentes.



Assim, a afirmação está errada.

Resposta: errado



11. (UFJF - Téc. Lab./Química - UFJF - 2017) EDTA (H₄Y) é a designação abreviada e mais popular do ácido etileno-diaminotetracético. Ele é muito usado nas titulações complexométricas. O EDTA sofre ionização em 4 etapas distintas. O que ocorre quando aumentamos o pH de uma solução de EDTA?

- A) O aumento da concentração de Y⁴⁻
- B) O aumento da concentração de H₄Y.
- C) O aumento da concentração de EDTA.
- D) Deslocamento do equilíbrio no sentido de protonar Y⁴⁻
- E) O equilíbrio não é alterado com o aumento do pH.

Comentários:

Com o aumento do pH (aumento da concentração de OH⁻), os hidrogênios ionizáveis do EDTA, que é um ácido fraco, vão sendo consumidos por uma reação de neutralização, como segue:



Sabemos que a desprotonação do EDTA ocorre em etapas (equilíbrios), mas, em linhas gerais, quanto maior o pH, maior será a concentração do EDTA na forma desprotonada Y⁴⁻. Outra forma de enxergar a resposta correta é pensarmos que, ao aumentar o pH, o equilíbrio de um ácido fraco será deslocado para sua forma desprotonada.

Resposta: letra A

12. (UFRN - Téc. Lab./Química - COMPERVE - 2019) Um dado importante para avaliar a qualidade da água é a determinação do índice de dureza da água, que corresponde à presença dos íons Ca²⁺ e Mg²⁺.

O técnico do laboratório recebeu e protocolou uma amostra de água para análise de dureza. O volume da amostra utilizado na titulação foi de 100,0 mL, e o volume de solução de EDTA 0,0100 mol L⁻¹ gasto na titulação foi de 25,0 mL. Considere o resultado expresso em mg de CaCO₃ por 1000 mL e a classificação da dureza da água (tabela abaixo).

Classificação da água	mg de CaCO ₃ L ⁻¹
Muito mole	0 a 70
Mole	70 a 135
Dura	135 a 200
Muito dura	200 a 350

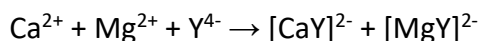
- A) Dura
- B) Mole
- C) Muito mole



D) Muito dura

Comentários:

Na análise de dureza da água, os teores de Ca^{2+} e Mg^{2+} são determinados conjuntamente. Por isso podemos escrever a seguinte reação única para o método:



Obs: como as constantes de equilíbrio de EDTA-Metal são muito altas, podemos aproximar a reação a cima como sendo uma reação completa no sentido dos produtos e, por isso, não utilizei as duas setas do equilíbrio.

Sabendo que o EDTA reage com os metais sempre na proporção 1:1, podemos escrever:

$$n_{\text{EDTA}} = n_{\text{Ca}} + n_{\text{Mg}}$$

$n_{\text{EDTA}} = n_{\text{total}}$, em que total corresponde a soma de Ca^{2+} e Mg^{2+}

$$C_{\text{EDTA}} \cdot V_{\text{EDTA}} = C_{\text{total}} \cdot V_{\text{total}}$$

$$0,01 \text{ mol.L}^{-1} \cdot 25 \text{ mL} = C_{\text{total}} \cdot 100 \text{ mL}$$

$$C_{\text{total}} = 0,25 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

Precisamos agora converter essa concentração total em correspondente de carbonato de cálcio, conforme sugerido pelo próprio enunciado. Para tanto, podemos escrever a seguinte regra de três:

$$1 \text{ mol de CaCO}_3 \quad \underline{\hspace{2cm}} \quad 100 \text{ g (massa molar)}$$

$$0,25 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \quad \underline{\hspace{2cm}} \quad x$$

$$x = 0,25 \text{ g em 1 L}$$

No entanto, a tabela de dureza da água é expressa em mg. Transformando o resultado acima, temos 250 mg em 1L, obtemos, portanto, a classificação muito dura.

Resposta: letra D

Texto referente à questão a seguir:

O teor de cálcio em uma amostra de água de rejeito industrial foi determinado por volumetria de complexação. Na análise, transferiram-se para um erlenmeyer 5,00 mL da amostra, 5,00 mL de solução tampão, 10,00 mL de uma solução de complexo magnésio-EDTA e uma ponta de espátula de negro de eriocromo. Em seguida, procedeu-se a titulação com 38,0 mL de uma solução padrão de EDTA 0,01 mol/L. Considerando essas informações, julgue os itens subsequentes, com relação à análise de cálcio na água descrita acima, à volumetria e aos equilíbrios de complexação.



13. (CESPE - Perito Criminal-Química - PEFUCE - 2012) O teor de cálcio da referida amostra é superior a 3,0 g/L.

Comentários:

Podemos calcular a quantidade de mols de EDTA gastos na titulação, como segue:

$$\text{EDTA: } n = C \cdot V \Rightarrow n = 0,01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,038 \text{ L} = 0,00038 \text{ mol}$$

1 mol de EDTA reage com 1 mol de cálcio, portanto, temos que 0,00038 mol de EDTA reage com a mesma quantidade de Ca^{2+} .

Transformando essa massa em número de mols:

$$1 \text{ mol de } \text{Ca}^{2+} \text{ _____ } 40 \text{ g}$$

$$0,00038 \text{ mol de } \text{Ca}^{2+} \text{ _____ } x$$

$$x = 0,0152 \text{ g de } \text{Ca}^{2+}$$

Por fim, podemos utilizar a fórmula da concentração comum para encontrar o resultado final, como segue:

$$C_{\text{Ca}^{2+}} = \frac{m}{V} \rightarrow C_{\text{Ca}^{2+}} = \frac{0,0152 \text{ g}}{0,005 \text{ L}} \rightarrow C_{\text{Ca}^{2+}} = 3,04 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$$

Resposta: certo



LISTA DE QUESTÕES

Titulação de complexação

1. (Instituto Consulplan - Químico - FEPAM RS - 2023) Na determinação da dureza total da água, o químico realizou titulações com EDTA (ácido etilenodiamino tetra-acético) 0,011 mol/L, conforme metodologia proposta pela Fundação Nacional de Saúde. Nesse processo, 100 mL de amostra foi titulada com EDTA, usando indicador específico, resultando em um consumo médio \pm desvio-padrão de $7,00 \pm 0,01$ mL de titulante. Considere que a reação entre o EDTA e o íon metálico (Ca^{2+}) apresenta estequiometria 1 : 1, conforme exemplificado a seguir:



Sabendo que o resultado de dureza é expresso em mg/L de CaCO_3 , a análise físico-química da referida amostra resultará no valor de dureza total de: (Dados: massa molar do $\text{CaCO}_3 = 100$ g/mol.)

- a) 10
- b) 31
- c) 77
- d) 117
- e) 121

2. (Instituto ACCESS - Tec - UFFS - 2023) A titulometria de complexação baseia-se na formação de complexos solúveis e, normalmente, tem o EDTA como reagente. É utilizada para realizar a titulação de quase todos os metais e envolve a reação em que um íon metálico e um agente ligante formam um complexo suficientemente estável. Nesse cenário, as alternativas abaixo relacionam corretamente alguns dos indicadores utilizados nesse tipo de titulação, à exceção de uma. Assinale-a.

- a) camalgita
- b) alaranjado de xilenol
- c) alaranjado de metila
- d) murexida
- e) solocromo azul escuro

3. (Instituto ACCESS - Eng (UFFS)/UFFS/2023) O crômio (III) reage lentamente com o EDTA, sendo por isso determinado recorrendo a uma titulação de retorno. Uma preparação farmacêutica contendo crômio (III) foi analisada por tratamento de 3,15 g de amostra com 7,00 mL de 0,0247 M de EDTA. A quantidade de EDTA que não reagiu foi titulada com 2,51 mL de solução de zinco 0,0271 M. Qual a porcentagem de crômio na preparação farmacêutica?

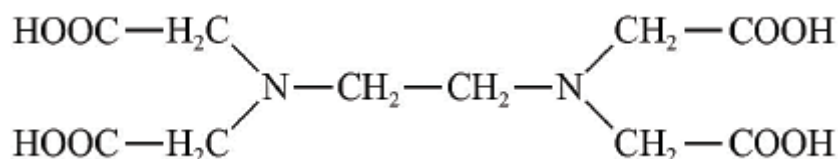


- a) 0,0017 %.
- b) 0,0107 %.
- c) 0,2000 %.
- d) 1,000 %.
- e) 1,1070 %.

4. (CEBRASPE (CESPE) - Tec (FUB)/FUB/Laboratório - 2023) No que concerne a volumetria, gravimetria e potenciometria, julgue o item a seguir. Situação hipotética: Para a determinação da concentração de Cu^{2+} em uma bebida supostamente contaminada, foi utilizada a volumetria de complexação com EDTA. O álcool de uma alíquota de 100 mL dessa bebida foi evaporado, e o volume novamente completado a 100 mL com água pura. Após ser tamponada a pH 10, essa alíquota de 100 mL foi titulada com 12,5 mL de EDTA 0,004 mol/L. O único metal presente na amostra era o cobre, cuja massa molar é de 63,55 g/mol.

Assertiva: Nessa situação, a concentração de cobre na bebida é maior que 25 mg/L.

5. (DIRENS Aeronáutica - Engenharia Química/2019) O ácido etilenodiaminotetracético (EDTA), é um composto orgânico utilizado na indústria química e de cosméticos, além de ser muito utilizado em análises químicas por titulação complexométrica. Sua estrutura química é apresentada abaixo.



Com relação às reações de complexação, utilizando-se o ácido etilenodiaminotetracético, é correto afirmar que o EDTA

- a) complexa com íons metálicos na proporção de 1:1 não importando a carga do cátion.
- b) pode ser usado em soluções como agente titulante porque os quelatos formados são instáveis.
- c) é um ligante tetradentado e a reação de complexação ocorre por meio dos grupos carboxílicos.
- d) é usado como agente quelante na complexação de metais por ser um bom acceptor de elétrons.

6. (FUNDEP - Químico (INB)/2018) Considere que uma solução aquosa contém íons Cr^{3+} . A uma alíquota de 25 mL dessa solução, é misturado 10 mL do agente complexante 1,2-diaminociclo-hexano tetracético (CDTA), 0,1 mol/L. Tal mistura foi aquecida até a temperatura de ebulição, viabilizando, assim, a complexação do CDTA com íon Cr^{3+} . A mistura é, então, resfriada e o excesso de CDTA é medido por titulação de retorno com íons Bi^{3+} de 0,03 mol/L, consumindo 4 mL até atingir o ponto final.

Nessas condições, é correto afirmar que a concentração de íon cromo III na solução é, em



mol.L⁻¹, igual a:

- a) 0,0352.
- b) 0,352.
- c) 0,0009.
- d) 0,009.

7. (UERR - Químico (CODESAIMA)/2017) Sobre o equilíbrio químico de complexação, assinale a alternativa incorreta.

- a) Na química analítica, a maior parte dos complexos de interesse são mononucleares, ou seja, possuem apenas um átomo central. Existem porém espécies polinucleares como o Ag_2I_3^- (triiodoargenato(I)) e o $\text{Fe}_2\text{PO}_4^{3-}$ (μ -fosfatoferro(III)).
- b) Os ligantes polidentados são denominados “agentes quelantes” e seus complexos são denominados “quelatos”, cuja estabilidade é superior aos complexos obtidos a partir de ligantes monodentados.
- c) Do ponto de vista analítico, as reações de complexação em diversas etapas são muito interessantes. Sob uma dada condição, a concentração do ligante fará com que uma espécie predomine entre os demais complexos.
- d) Os quelantes mais comuns são os ácidos aminocarboxílicos como o ácido trans-1,2-diaminocicloexanotetracético (DCTA), ácido dietilenotriaminopentacético (DTPA), ácido etilenodiaminotetracético (EDTA), e outros. O mais importante em química analítica é o EDTA.
- e) Diferentemente das reações que envolvem ligantes monodentados, as reações envolvendo ligantes polidentados apresentam um grande interesse para a química analítica, pois, além dos quelatos apresentarem uma menor estabilidade e serem solúveis em água, de modo geral, a proporção do metal:ligante é 1:1, independente da carga do íon.

8. (COPEVE UFMG - Técnico (UFMG)/Laboratório/Química/2009) Os teores de cálcio e magnésio de uma amostra de calcário foram determinados através da volumetria de complexação, utilizando-se uma solução de EDTA 0,0100 mol/L. Para tanto, 0,2000g de uma amostra de calcário foi devidamente solubilizada e o volume completado para 100,00 mL. A uma alíquota de 10,00 mL dessa solução foram adicionados 10 mL de uma solução tampão pH 10 de amônia e, à outra alíquota de mesmo volume, foram adicionados 10 mL de uma solução 20% (m/v) de KOH. A titulação de cada alíquota consumiu, respectivamente, 45,60 mL e 25,00 mL do titulante até o ponto final da titulação.

Com base nessas informações, os teores de cálcio e magnésio na amostra são, respectivamente,

- a) 50,0 e 25,0.
- b) 60,0 e 28,8.



c) 40,0 e 24,3.

d) 25,0 e 12,5.

9. (CESPE - Perito Criminal-Química - PEFOCE - 2012) Sabendo-se que as constantes de formação dos complexos de Mg^{2+} e Zn^{2+} com EDTA são $4,9 \times 10^8$ e $3,2 \times 10^{16}$, respectivamente, é correto afirmar que o pH mínimo necessário para a realização da titulação de complexação de Zn^{2+} é menor que o do cátion Mg^{2+} .

10. (CESPE - Perito Criminal-Química - PEFOCE - 2012) Titulações de complexação com EDTA devem ser realizadas com pH controlado, preferencialmente pH ácido, para evitar a formação de hidróxidos dos metais de interesse.

11. (UFJF - Téc. Lab./Química - UFJF - 2017) EDTA (H₄Y) é a designação abreviada e mais popular do ácido etileno-diaminotetracético. Ele é muito usado nas titulações complexométricas. O EDTA sofre ionização em 4 etapas distintas. O que ocorre quando aumentamos o pH de uma solução de EDTA?

A) O aumento da concentração de Y^{4-}

B) O aumento da concentração de H_4Y .

C) O aumento da concentração de EDTA.

D) Deslocamento do equilíbrio no sentido de protonar Y^{4-}

E) O equilíbrio não é alterado com o aumento do pH.

12. (UFRN - Téc. Lab./Química - COMPERVE - 2019) Um dado importante para avaliar a qualidade da água é a determinação do índice de dureza da água, que corresponde à presença dos íons Ca^{2+} e Mg^{2+} .

O técnico do laboratório recebeu e protocolou uma amostra de água para análise de dureza. O volume da amostra utilizado na titulação foi de 100,0 mL, e o volume de solução de EDTA $0,0100 \text{ mol L}^{-1}$ gasto na titulação foi de 25,0 mL. Considere o resultado expresso em mg de $CaCO_3$ por 1000 mL e a classificação da dureza da água (tabela abaixo).

Classificação da água	mg de $CaCO_3 \text{ L}^{-1}$
Muito mole	0 a 70
Mole	70 a 135
Dura	135 a 200
Muito dura	200 a 350

A) Dura

B) Mole

C) Muito mole



D) Muito dura

Texto referente à questão a seguir:

O teor de cálcio em uma amostra de água de rejeito industrial foi determinado por volumetria de complexação. Na análise, transferiram-se para um erlenmeyer 5,00 mL da amostra, 5,00 mL de solução tampão, 10,00 mL de uma solução de complexo magnésio-EDTA e uma ponta de espátula de negro de eriocromo. Em seguida, procedeu-se a titulação com 38,0 mL de uma solução padrão de EDTA 0,01 mol/L. Considerando essas informações, julgue os itens subsequentes, com relação à análise de cálcio na água descrita acima, à volumetria e aos equilíbrios de complexação.

13. (CESPE - Perito Criminal-Química - PEFOCE - 2012) O teor de cálcio da referida amostra é superior a 3,0 g/L.



GABARITO

GABARITO



1	C
2	C
3	C
4	C
5	A
6	A
7	E
8	A
9	C
10	E
11	A
12	D
13	C



TITULAÇÃO DE OXIRREDUÇÃO

Reações oxirredução - Rápida redução

Conforme sugerido pelo nome, esse tipo de titulação se baseia em **reações oxirredução** ou **redox**, que são aquelas que envolvem transferência de elétrons entre diferentes espécies, denominadas. É importante lembrar que, em geral, os elétrons não ficam soltos por aí. Portanto, se uma espécie química sofre **oxidação** (perda de elétrons), **aumentando** seu **NOX**, outra espécie naturalmente irá receber elétrons, reduzindo seu NOX, o que configura a **redução**. A espécie que reduz é responsável pela oxidação da outra e, por isso, recebe o nome de **agente oxidante**. De forma análoga, a espécie que oxida promove a redução de outra espécie, recebendo o nome de **agente redutor**.

Vale aqui uma rápida revisão de alguns conceitos relacionados às reações REDOX.

NOX: é a carga elétrica de uma espécie atômica. Os átomos da forma em que são apresentados na tabela periódica são neutros, carga igual a ZERO, ou seja, número de prótons (carga +1) igual ao número de elétrons (carga -1). Ao realizar uma ligação iônica, o átomo perderá ou ganhará elétrons, a exemplo do $\text{NaCl}_{(s)}$ (cristal composto de íons Na^+ e Cl^-), em que o sódio perde 1 elétron, adquirindo NOX +1, e o cloro ganha 1 elétron e passa a apresentar NOX -1. Além disso, a carga elétrica pode ter caráter parcial (δ), o que acontece nas ligações covalentes, em que um átomo é mais eletronegativo que outro. Por exemplo, no composto CCl_4 , há quatro cloros (átomos mais eletronegativos) ligados ao carbono (menos eletronegativo) por ligações covalentes, aquelas em que há compartilhamento do par eletrônico da ligação. Cada cloro atrairá mais para o seu lado o par eletrônico da ligação covalente com o carbono. Isso acarretará carga parcial negativa para os átomos de cloro, NOX -1, e carga parcial positiva para o carbono, NOX +4, sendo +1 para cada uma de suas 4 ligações.

NOTA: podemos dizer ainda que o NOX tem relação com a capacidade de perder ou ganhar elétrons ou, em ligações covalente, com a capacidade de atrair para si ou se afastar dos elétrons ligantes. Essa capacidade deve ser entendida de modo relativo, ou seja, dependerá do outro átomo envolvido na ligação, seja ela covalente ou iônica. Em outras palavras, um átomo pode tanto oxidar como reduzir, a depender do outro átomo envolvido na ligação.

Oxidação: perda de elétrons por um elemento. No exemplo abaixo, o átomo de bário, inicialmente na forma metálica, NOX 0, oxida a Ba^{2+} , NOX +2, perdendo dois elétrons. Essa reação recebe o nome de **semirreação de oxidação**. Em uma reação redox completa, a espécie química que oxida recebe o nome de **agente redutor**.

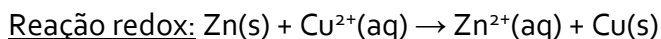
Semirreação de oxidação: $\text{Ba}(s) \rightarrow \text{Ba}^{2+}(s) + 2e^-$

Redução: ganho de elétrons por um elemento. No exemplo abaixo, o íon férrico Fe^{3+} , NOX +3, reduz a Fe^{2+} , NOX +2, ganhando um elétron. Essa reação recebe o nome de **semirreação de redução**. Em uma reação redox completa, a espécie química que reduz recebe o nome de **agente oxidante**.

Semirreação de redução: $\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + 1e^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}(\text{aq})$

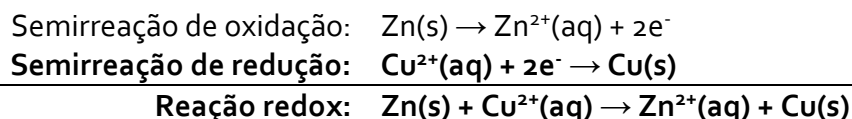


Agente oxidante e agente redutor: conforme já antecipado, o elemento que reduz promoverá a oxidação de outro elemento e, por isso, receberá o nome de agente oxidante. Aquele que oxida será o agente redutor. Na reação abaixo, o Zn oxidou ao passar de NOX 0 para NOX 2+ e, portanto, será o agente redutor. Por outro lado, o Cu faz o caminho inverso, sai de NOX +2 para NOX 0, atuando como agente oxidante. Se somarmos as duas semirreações, desde que



Toda reação redox completa pode ser dividida em duas reações parciais, denominadas **semirreações**: uma **semirreação de oxidação** e a outra **de redução**. Em cada semirreação, aparece apenas um dos pares redox. Note que se somarmos as duas semirreações, os elétrons em lados opostos se anulam, e o total será a reação redox completa. Portanto, **podemos dizer que cada semirreação é uma contribuição parcial para a reação completa**. Nesse caso, o número de elétrons que um perde é igual ao que o outro ganha. Haverá casos que não será e, por isso, será necessário multiplicar uma ou as duas equações para igualar o número de elétrons nas duas semirreações.

Ex.1:



Par REDOX: consiste no par formado entre um elemento ou espécie na forma oxidada e na forma reduzida. Por exemplo, na reação REDOX acima, temos dois pares REDOX: Zn(s)/ Zn²⁺(aq) e Cu²⁺(aq)/ Cu(s).

Para resolução de questões sobre o assunto, você precisará ter conhecimento sobre **balanceamento por oxirredução**. Em caso de dúvida, revise em nossa aula de eletroquímica.

Titulação por oxirredução

Conforme já adiantado, **titulações por oxirredução**

São aquelas em que ocorre uma reação de oxirredução (transferência de elétrons) entre alguma substância do titulado e alguma, do titulante.

Para viabilizar um experimento de titulação por oxirredução, será necessário um **agente oxidante** ou um **agente redutor** que irá reagir com alguma substância ou elemento da nossa amostra. Em geral, após a reação completa, o indicador interagi com a primeira gota de titulante em excesso, resultando em uma mudança de cor. Como nesse tipo de titulação ocorre transferência de elétrons entre espécies, podemos medir o ponto final com a utilização de voltímetros ou amperímetros (determinações instrumentais).

Listo na tabela abaixo alguns agentes oxidantes e redutores comuns e que podem aparecer em sua prova. Não é uma lista exaustiva e você não precisa decorá-la, mas vale a pena sempre dar uma lida e tentar familiarizar com a maioria das suas substâncias.





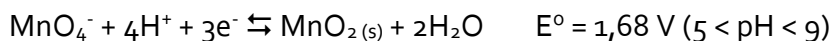
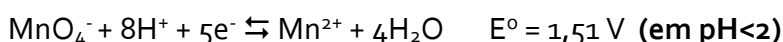
Exemplos de agentes oxidantes	Exemplos de agentes redutores
Ácidos inorgânicos	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (tiosulfato de sódio)
Ácido perclórico (HClO_4)	Metais ($\text{Fe}_{(s)}$, $\text{Zn}_{(s)}$, Fe^{2+} como sais ferrosos, etc)
KMnO_4 (permanganato de potássio)	Azida de sódio (NaN_3)
$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (dicromato de potássio)	Metabissulfito de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$)
Peróxidos (H_2O_2 e Na_2O_2)	
Ozônio (O_3)	
Cloro ativo. Ex: hipoclorito de sódio, NaClO	
Persulfato de potássio ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$)	

Os agentes oxidantes são mais amplamente utilizados em titulações. Isso porque os agentes redutores são mais instáveis em solução, sendo facilmente oxidados pelo oxigênio atmosférico.

Seja pela incidência em questões, seja popularidade do método, cinco tipos de titulação por oxirredução são especialmente importantes: **permanganimetria**; **cerimetria**; **dicromatometria**; **iodimetria**; e **iodimetria**. Por serem tão importantes, vamos a alguns detalhes reacionais e experimentais de cada uma delas.

1) Permanganimetria

O nome é bem sugestivo, pois, nesse tipo de titulação, o agente oxidante é o **permanganato (MnO_4^-)**, em geral, na forma de sal KMnO_4 . A reação de redução e, conseqüentemente, de oxidação da amostra pode ocorrer em dois pH, conforme apresentado abaixo, sendo $\text{pH} < 2$ (oxidação em meio ácido) o mais amplamente utilizado.



em que E° corresponde ao potencial de redução e indica a tendência de uma espécie química a reduzir. Quanto maior E° , mais forte será o agente oxidante.

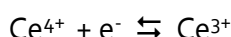
Mais informações importantes sobre o método:

- A **solução de permanganato é instável** (validade 1 dia), ou seja, precisa ser padronizada diariamente, o que é uma **desvantagem**;
- Dispensa o uso do indicador, já que MnO_4^- apresenta coloração púrpura intenso e Mn^{2+} , rosa pálido;
- Sua padronização é realizada com **oxalato de sódio ($\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$)**;
- O **ácido sulfúrico é o mais utilizado para acidificar o meio**, quando é utilizado $\text{pH} < 2$; e
- Reage na presença de ácido clorídrico (HCl), o que é uma **desvantagem**.



2) Cerimetria

Neste método, utiliza solução de Cério IV como agente oxidante.

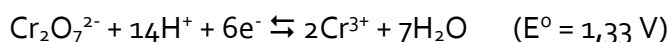


Mais informações importantes sobre o método:

- Solução incolor, o que facilita a visualização do ponto de viragem (ponto final);
- Há apenas uma reação, o que dá maior segurança quanto à estequiometria;
- Pode ser utilizado na presença de ácido clorídrico (HCl);
- Solução estável. Dispensa padronização, pois o padrão primário é a própria substância que contém o Cério IV (Ce⁴⁺): Hexanitratocerato de amônio, (NH₄)₂Ce(NO₃)₆.
- Utilizado para as mesmas aplicações da permanganimetria; e
- Como **desvantagem**, apresenta custo elevado, cerca de 5x maior que os demais métodos.

3) Dicromatometria

O agente oxidante é o dicromato (Cr₂O₇²⁻), em geral, na forma de dicromato de potássio (KCr₂O₇).



Mais informações importantes sobre o método:

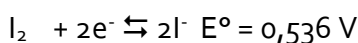
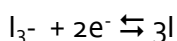
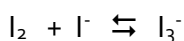
- Alta estabilidade em meio ácido;
- Dispensa padronização, pois o padrão primário é o próprio KCr₂O₇;
- Alta solubilidade em água e em meio ácido;
- Baixo custo;
- **Principais desvantagens:** oxidante não muito forte, decompõe em meio básico e tóxico para manipulação e para o meio ambiente como resíduo (cromo está associado ao risco de câncer).

3) Iodometria e Iodimetria

Iodo como agente oxidante. Segue abaixo a diferenciação dos dois métodos:

- **Iodometria:** titulação indireta do iodo liberado numa reação química.
- **Iodimetria:** titulação direta com solução padrão de iodo.

A reação de redução do iodo ocorre em duas etapas, as quais podem ser somadas para uma reação total.



Mais informações importantes sobre o método:

- A solução de iodo é padronizada com H_3AsO_3 (ácido arsênico) a partir do óxido de arsênio III, **As_2O_3 (padrão primário)**;
- Reação rápida e indicador eficaz (amido); e
- **Principais desvantagens:** não reage completamente com redutores fracos, é instável, e se decompõe em pH básico.

Vale ainda destacar os principais padrões primários utilizados em titulações por oxirredução:

- Redutores: As_2O_3 (óxido de arsênio III) e $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (oxalato de sódio);
- Oxidantes: $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ (hexanitrocercato de amônio) e $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (dicromato de potássio).

Podemos citar também alguns exemplos de iniciadores:

- Amido: forma complexo azul com o iodo. Sua solução não é muito estável.
- Permanganato: MnO_4^- (púrpura intenso) e Mn^{2+} (rosa pálido). Dispensa uso de indicador.
- Ferroína (ortofenantrolina): indica excesso de Fe^{2+} com a formação de cor vermelho-tijolo.



(IDECAN - Prof. Química - Colégio Pedro II) Uma indústria metalúrgica, para analisar o teor de ferro em uma de suas peças, procedeu da seguinte forma: Pesou uma amostra de 0,6 g desta peça, converteu todo o ferro presente em íons $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$ e titulou com uma solução de permanganato de potássio de concentração 0,01 mol.L⁻¹, consumindo 22 mL dessa solução.



Qual o teor de ferro, aproximadamente, em % massa, presente na peça analisada?

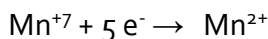
- A) 0,4
- B) 2,1
- C) 10,0
- D) 12,3

Comentários:

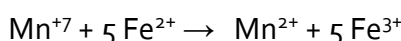
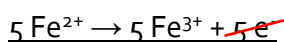
Interessante notar que a titulação pode ser utilizada para determinar o teor de ferro em peças metálicas, desde que seu ferro metálico ($\text{Fe}^0(\text{s})$) seja convertido a $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$. O primeiro passo para a resolução da questão é balancearmos a equação por oxirredução. No entanto, esse processo pode ser demorado conforme estudado em eletroquímica. Por isso, em exercícios de titulação, é suficiente você balancear apenas as espécies envolvidas diretamente no redox, ou seja, átomos que perdem ou ganham elétrons.



Analisando o NOX das espécies envolvidas na reação, notamos que o manganês passa de NOX 7 em MnO_4^- para NOX 2+ em Mn^{2+} . Já o ferro passa de NOX +2 em Fe^{2+} para NOX +3 Fe^{3+} . Portanto, o Mn reduz e o Fe oxida. Nos atendo a balancear apenas esses dois elementos, temos:



Note das equações químicas acima que o número de elétrons está desbalanceado. Para balancear, podemos multiplicar a segunda por 5 e, em seguida, somar as duas equações para obter os coeficientes estequiométricos necessários para resolução da questão.



Pessoal, aqui precisamos ter muito cuidado, pois a relação entre Mn^{+7} e Fe^{2+} não é 1:1. Portanto, para igualar o número de mols (n) e realizar o cálculo estequiométrico da titulação, devemos dividir cada espécie pelo seu respectivo coeficiente estequiométrico, como segue:

$$\frac{n_{\text{MnO}_4^-}}{1} = \frac{n_{\text{Fe}^{2+}}}{5}$$

$$\frac{C_{\text{MnO}_4^-} \cdot V_{\text{MnO}_4^-}}{1} = \frac{n_{\text{Fe}^{2+}}}{5}$$

$$n_{\text{Fe}^{2+}} = 5 \cdot C_{\text{MnO}_4^-} \cdot V_{\text{MnO}_4^-}$$

$$n_{\text{Fe}^{2+}} = 5 \cdot 0,01 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 22 \cdot 10^{-3} \text{L}$$

$$n_{\text{Fe}^{2+}} = 0,011 \text{mol}$$

Transformando número de mols em massa:

$$m_{\text{Fe}^{2+}} = n_{\text{Fe}^{2+}} \cdot \text{MM}_{\text{Fe}^{2+}}$$

$$m_{\text{Fe}^{2+}} = 0,011 \text{mol} \cdot 56 \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$m_{\text{Fe}^{2+}} = 0,06 \text{g}$$

Por fim, precisamos calcular o teor de ferro na peça metálica (total 0,6g analisado):

$$0,6 \text{g} \text{ _____ } 100\%$$

$$0,06 \text{g} \text{ _____ } \text{teor}$$

$$\text{teor} \cong 10\%$$

Resposta: letra C



Detecção instrumental do ponto final

Até aqui, falamos muito da utilização dos indicadores como forma de visualizar o ponto final das titulações. Podemos chamá-lo de o modo clássico de se fazer titulação. No entanto, com o aumento da demanda por análises e maior exigência quanto à precisão e exatidão dos métodos, tem-se aumentado a utilização de instrumentos para detecção do ponto final das titulações.

Embora estamos abordando esse tema dentro do capítulo de titulação por oxirredução, você precisa ter em mente que a detecção instrumental pode ser utilizada para os demais tipos de titulação. Por exemplo, em titulações ácido-base, pode ser utilizado pHmêtros.



Espectrofotômetro

pHmetro

As principais variáveis monitoradas por instrumento para fins de detecção de ponto final são pH, potencial (E°), corrente elétrica e absorção de luz.

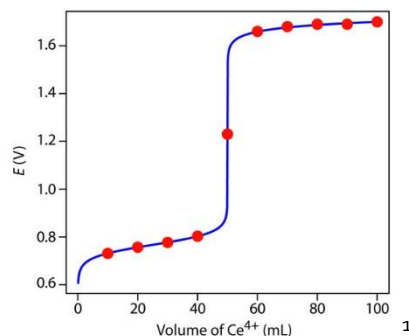
As reações utilizadas em titulações por oxirredução são, em geral, espontâneas, recebendo, portanto, o nome de célula galvânica (pilha). Toda pilha está associada a uma corrente elétrica, que pode ser medida por amperímetro, e a um potencial (E°) que pode ser mensurado por eletrodos. Esse potencial pode ser obtido por meio da equação de Nernst a 298K:

$$E = E^\circ - \frac{0,0257}{n} \ln Q$$

em que E° é o potencial padrão da célula galvânica e Q é o quociente da reação, discutido na aula sobre equilíbrio químico, o qual é calculado de maneira semelhante ao K , mas difere deste por apresentar a condição real ou atual do sistema ou da reação. Essa equação é muito útil para calcular o potencial de uma pilha ou de uma bateria após uma parte da reação REDOX já ter ocorrido.

Para exemplificar, observe a curva de titulação em que o potencial do meio reacional foi monitorado em 10 volumes diferentes (pontos vermelhos), em que o ponto de equivalência corresponde a 1,2V.

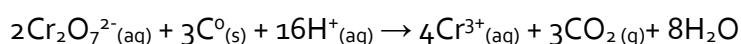




Curva de titulação de 50.0 mL de 0.100 M Fe²⁺ com 0.100 mol/L Ce⁴⁺.

Outra forma de identificar o ponto final por meio de instrumentos é monitorar a absorção de luz a um dado comprimento de onda como forma de mensurar a coloração formada ou consumida em uma reação. Esse processo pode ser realizado em um espectrofotômetro visível. Para que fique mais claro, vamos a um exemplo:

Ex. A dicromatometria pode ser utilizada para quantificar carbono orgânico (C^o) em amostras de solo, de água e de efluente, por meio da reação abaixo:



O dicromato (Cr₂O₇²⁻) apresenta cor laranja e o cromo III (Cr³⁺), verde. Observe na figura abaixo que, quanto maior a concentração de carbono orgânico em solução, mais a reação irá se processar, mais cromo III será formado e mais verde ficará a solução.



Variação da cor da solução de dicromato de acordo com a concentração de carbono orgânico em mg/L

Sendo assim, podemos utilizar um espectrofotômetro para monitorar uma das cores e identificar o ponto final da titulação. Se for escolhido um comprimento de onda na região de absorção de compostos amarelos,

¹ Disponível em:

[https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical_Chemistry/Book%3A_Analytical_Chemistry_2.0_\(Harvey\)/09_Titrimetric_Methods/9.4%3A_Redox_Titrations](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical_Chemistry/Book%3A_Analytical_Chemistry_2.0_(Harvey)/09_Titrimetric_Methods/9.4%3A_Redox_Titrations). Acessado em 01 out. 2019.

² KNUPP, A. M.; FERREIRA, EP de B. Uso de espectrofotometria como alternativa para a diminuição da produção de resíduos de cromo na quantificação do carbono da biomassa microbiana. Embrapa Arroz e Feijão. Documentos, 2009.

então a absorvância (parâmetro de absorção de luz) irá diminuir com o aumento do carbono em solução. Se for monitorado a cor verde, a absorvância irá aumentar com o aumento do carbono em solução.

Outra alternativa para essa aplicação é construir uma curva de calibração (equação de reta) relacionando absorvância e concentração de carbono. Após essa calibração, as amostras podem ser analisadas no espectrofotômetro e ter suas concentrações de carbono determinadas, da mesma forma que estudamos ou estudaremos em nossa aula sobre espectrofotometria.

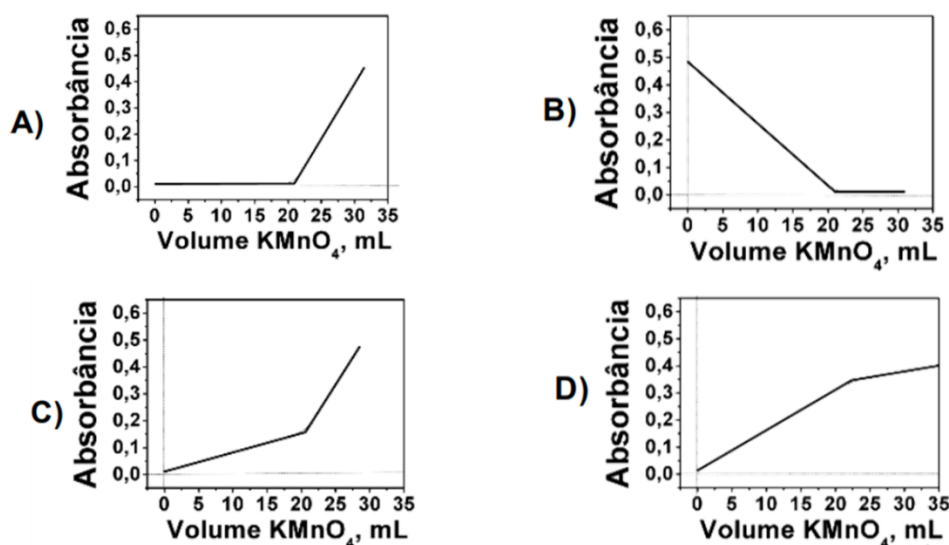


(COMPERVE - Téc. Lab/Química - UFRN - 2019) A padronização do permanganato de potássio foi realizada utilizando-se o padrão primário oxalato de sódio e a titulação espectrofotométrica conforme a seguinte reação:



Pesou-se 0,1985g de oxalato de sódio diluindo-o em 50 mL de solução de ácido sulfúrico pH 2,5. Em seguida, monitorou-se a absorvância em $\lambda = 545\text{ nm}$ registrando-se os seus valores em função do volume de KMnO_4 adicionado.

Sabendo-se que a única espécie que absorve a luz, nesse comprimento de onda, é o permanganato de potássio, o perfil característico dessa titulação está em



Comentários:

Um bom exemplo de como instrumentos analíticos, nesse caso um espectrofotômetro VIS, podem ser utilizados em titulações. Embora haja uma série de informações quantitativas no enunciado, é suficiente nos concentrarmos na análise qualitativa da reação e no comportamento da espécie absorvente (que absorve luz) permanganato de potássio (cor: púrpura intenso) no comprimento de onda mencionado, $\lambda = 545\text{ nm}$.



De início, há no titulado (no erlenmeyer) apenas oxalato de sódio ($\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$), o qual não absorve luz a 545 nm e, portanto, a absorbância será 0,0. A partir dessa informação apenas, as alternativas A, C e D poderiam ser corretas.

A partir do início da titulação, antes do ponto de equivalência (PE), todo permanganato de potássio (KMnO_4) é consumido pelo oxalato por meio da reação apresentada no enunciado. Se todo KMnO_4 é consumido antes do PE, então nenhuma cor será formada até esse ponto e a absorbância é mantida constante a 0,0. Sendo assim, apenas letra A respeita essa condição e é o gabarito da questão.

Após o PE, a primeira gota de KMnO_4 adicionado em excesso será suficiente para colorir a solução de púrpura intenso e iniciar o processo de aumento de absorção de luz (aumento de absorbância), conforme observado no gráfico da alternativa A.

Resposta: letra A



PRINCIPAIS PONTOS DO TÓPICO

Titulação de Oxirredução

Um dos agentes (titulado ou titulante) é oxidante, enquanto o outro será redutor, produzindo uma reação de oxirredução (reação na qual uma espécie perde elétron ou aumenta o NOX e outra espécie ganha elétron ou diminui o NOX). É necessário que a diferença do potencial de redução entre titulante e titulado seja elevada, o que facilitará a identificação do ponto final.

Listo na tabela abaixo alguns agentes oxidantes e redutores comuns e que podem aparecer em sua prova:

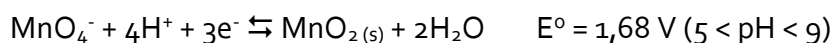
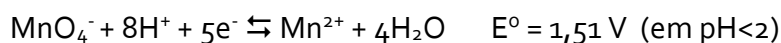
Exemplos de agentes oxidantes	Exemplos de agentes redutores
Ácidos inorgânicos	Na ₂ S ₂ O ₃ (tiosulfato de sódio)
Ácido perclórico (HClO ₄)	Metais (Fe _(s) , Zn _(s) , Fe ²⁺ como sais ferrosos, etc)
KMnO ₄ (permanganato de potássio)	Azida de sódio (NaN ₃)
K ₂ Cr ₂ O ₇ (dicromato de potássio)	Metabissulfito de sódio (Na ₂ S ₂ O ₅)
Peróxidos (H ₂ O ₂ e Na ₂ O ₂)	
Ozônio (O ₃)	
Cloro ativo. Ex: hipoclorito de sódio, NaClO	
Persulfato de potássio (K ₂ S ₂ O ₈)	

Os agentes oxidantes são mais amplamente utilizados em titulações. Isso porque os agentes redutores são mais instáveis em solução, sendo facilmente oxidados pelo oxigênio atmosférico.

Seja pela incidência em questões, seja popularidade do método, cinco tipos de titulação por oxirredução são especialmente importantes: **permanganimetria**; **cerimetria**; **dicromatometria**; **iodometria**; e **iodimetria**.

1) Permanganimetria

O agente oxidante é o **permanganato (MnO₄⁻)**, em geral, na forma de sal KMnO₄. A reação de redução e, consequentemente, de oxidação da amostra pode ocorrer em dois pH, conforme apresentado abaixo, sendo pH < 2 (oxidação em meio ácido) o mais amplamente utilizado.



Mais informações importantes sobre o método:

- A **solução de permanganato é instável** (validade 1 dia), ou seja, precisa ser padronizada diariamente, o que é uma **desvantagem**;
- Dispensa o uso do indicador, já que MnO₄⁻ apresenta coloração púrpura intenso e Mn²⁺, rosa pálido;
- Sua padronização é realizada com **oxalato de sódio (Na₂C₂O₄)**;
- O **ácido sulfúrico é o mais utilizado para acidificar o meio**, quando é utilizado pH < 2; e



- Reage na presença de ácido clorídrico (HCl), o que é uma **desvantagem**.

2) Cerimetria

Neste método, utiliza solução de Cério IV como agente oxidante.

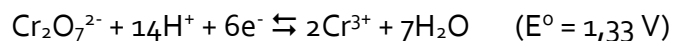


Mais informações importantes sobre o método:

- Solução incolor, o que facilita a visualização do ponto de viragem (ponto final);
- Há apenas uma reação, o que dá maior segurança quanto à estequiometria;
- Pode ser utilizado na presença de ácido clorídrico (HCl);
- Solução estável. Dispensa padronização, pois o padrão primário é a própria substância que contém o Cério IV (Ce^{4+}): Hexanitratocerato de amônio, $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$.
- Utilizado para as mesmas aplicações da permanganimetria; e
- Como **desvantagem**, apresenta custo elevado, cerca de 5x maior que os demais métodos.

3) Dicromatometria

O agente oxidante é o dicromato ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$), em geral, na forma de dicromato de potássio (KCr_2O_7).



Mais informações importantes sobre o método:

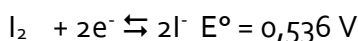
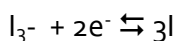
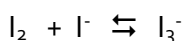
- Alta estabilidade em meio ácido;
- Dispensa padronização, pois o padrão primário é o próprio KCr_2O_7 ;
- Alta solubilidade em água e em meio ácido;
- Baixo custo;
- **Principais desvantagens:** oxidante não muito forte, decompõe em meio básico e tóxico para manipulação e para o meio ambiente como resíduo (cromo está associado ao risco de câncer).

3) Iodometria e Iodimetria

Iodo como agente oxidante. Segue abaixo a diferenciação dos dois métodos:

- **Iodometria:** titulação indireta do iodo liberado numa reação química.
- **Iodimetria:** titulação direta com solução padrão de iodo.

A reação de redução do iodo ocorre em duas etapas, as quais podem ser somadas para uma reação total.



Mais informações importantes sobre o método:

- A solução de iodo é padronizada com H_3AsO_3 (ácido arsênico) a partir do óxido de arsênio III, **As_2O_3 (padrão primário)**;
- Reação rápida e indicador eficaz (amido); e
- **Principais desvantagens:** não reage completamente com redutores fracos, é instável, e se decompõe em pH básico.

Vale ainda destacar os principais padrões primários utilizados em titulações por oxirredução:

- Redutores: As_2O_3 (óxido de arsênio III) e $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (oxalato de sódio);
- Oxidantes: $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ (hexanitrocercato de amônio) e $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (dicromato de potássio).

Podemos citar também alguns exemplos de indicadores:

- Amido: forma complexo azul com o iodo. Sua solução não é muito estável.
- Permanganato: MnO_4^- (púrpura intenso) e Mn^{2+} (rosa pálido). Dispensa uso de indicador.
- Ferroína (ortofenantrolina): indica excesso de Fe^{2+} com a formação de cor vermelho-tijolo.



QUESTÕES COMENTADAS

Titulação de oxirredução

1. (FGV - TecGes Admin (ALEMA) - ALEMA - 2023) A demanda química de oxigênio (DQO) é definida como a quantidade de oxidante (íons dicromato) que reage com a amostra sob condições controladas. A quantidade de oxidante consumido é medida por titulação contra solução padronizada de sulfato ferroso amoniacal e expressa em termos do equivalente de oxigênio ($O_2 + 4e^- + 4H^+ \rightarrow 2H_2O$). A equação química que representa a reação de dicromato com íons Fe^{2+} é:



50,00mL de amostra, livre de interferentes, foi tratada com 25,00mL de solução de $K_2Cr_2O_7$ com concentração igual a $0,04167 mol.L^{-1}$, além de H_2SO_4 e Ag_2SO_4 . A titulação do excesso de dicromato na amostra consumiu 12,50mL de solução de sulfato ferroso amoniacal $0,2500 mol.L^{-1}$. A titulação do branco consumiu 25,00mL de solução de sulfato ferroso amoniacal $0,2500 mol.L^{-1}$.

Dado: Massa molar de $O_2 = 32,00 g.mol^{-1}$. A DQO da amostra, expressa em $mgO_2 L^{-1}$, é igual a:

- a) 3,13.
- b) 62,5.
- c) 222.
- d) 500.
- e) 625.

Comentários:

Primeiramente, devemos calcular o número de mols de dicromato ($K_2Cr_2O_7$) adicionado. A concentração da solução de $K_2Cr_2O_7$ é $0,04167 mol/L$ e o volume adicionado é $25,00 mL (0,02500 L)$, então a quantidade de mols será:

$$N^\circ \text{ de mols de } Cr_2O_7^{2-} \text{ adicionado} = 0,025 \times 0,04167 = 0,001042 \text{ mol}$$

Precisamos determinar, então, a quantidade de oxidante que reagiu com amostra. Para isto, iremos determinar o excesso de oxidante adicionado, por meio dos dados da titulação com sulfato ferroso. O volume de Fe^{+2} usado na titulação pode ser determinado da seguinte forma: volume utilizado = volume do branco - volume do consumido; Volume utilizado = $25 mL - 12,5 mL = 12,5 mL$.

Dessa forma, a quantidade de mols de Fe^{+2} que reagiu com o oxidante é $Fe^{2+} = 0,25 \times 0,01250 = 0,003125 mol$. Sendo assim, utilizando a equação dada, temos que para cada mol de $Cr_2O_7^{2-}$, são necessários 6 moles de Fe^{2+} . Portanto, podemos descobrir os mols utilizados de $Cr_2O_7^{2-}$:

$$\text{Excesso de } Cr_2O_7^{2-} \text{ adicionado} = (\text{Mols de } Fe^{2+})/6 = 0,003125 \text{ mol} / 6 = 0,000521 \text{ mol}$$



Então, o número de mols de dicromato consumidos pela amostra, que é o total de dicromato adicionado menos o excesso que não reagiu representa o dicromato consumido pela amostra.

$$\text{Mols de Cr}_2\text{O}_7^{2-} \text{ consumidos} = 0,001042 \text{ mol} - 0,000521 \text{ mol} = 0,000521 \text{ mol}$$

A relação entre dicromato e oxigênio é:



Cada mol de dicromato equivale a 1.5 moles de O_2 (pois cada $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ganha 6 elétrons e cada O_2 ganha 4 elétrons, então $1 \text{ mol Cr}_2\text{O}_7^{2-} = 1.5 \text{ mol O}_2$).

$$\text{Mols de O}_2 \text{ consumido} = 0,000521 \times 1,5 = 0,0007815 \text{ mol}$$

A massa molar de O_2 é 32,00 g/mol.

$$\text{Massa} = \text{mol} \times \text{Massa molar}$$

$$\text{Massa} = 0,0007815 \text{ mol} \times 32,00 \text{ g/mol} = 0,025008 \text{ g} = 25,008 \text{ mg}$$

Lembrando que volume da amostra é 50 mL (0,05L) então

$$\text{DQO} = 25,008 \text{ mg} / 0,05 \text{ L}$$

$$\text{DQO} = 500,16 \text{ mg/L}$$

Resposta: letra D.

2. (CEBRASPE (CESPE) - Tec (FUB)/FUB/Laboratório/Química/2023) Na titulação representada pela equação seguinte, o potencial no ponto de equivalência é igual à média aritmética dos potenciais padrão de redução dos dois pares redox envolvidos na reação.



Comentários:

O potencial no ponto de equivalência em uma titulação redox é determinado pela **média ponderada dos potenciais individuais**, em que o peso é o número de elétrons envolvido no processo. Nesse caso, o número de elétrons envolvido no processo são 2 elétrons, veja que a equação já se encontra balanceada. Portanto, o potencial não é a média aritmética dos potenciais padrão de redução dos dois pares redox envolvidos na reação.

Resposta: Errado.

3. (Instituto ACCESS - Eng (UFFS)/UFFS - 2023) Uma solução de triiodeto foi padronizada com óxido de arsênio (As_4O_6 , 395,683 g/mol). A titulação de 40,00 mL de uma solução preparada por dissolução de 0,2486g de As_4O_6 num volume de 150,0 mL necessitou de 41,83 mL de I_3^- .



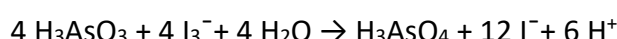
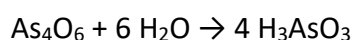
Calcule a molaridade da solução de I_3^- .



- a) 0,00164 M.
- b) 0,01602 M.
- c) 0,02204 M.
- d) 1,6023 M.
- e) 2,2204 M.

Comentários:

A questão envolve uma titulação entre o óxido de arsênio e o triiodeto, conforme as equações balanceadas:



Para calcular a molaridade do triiodeto, é necessário saber o número de mols do óxido de arsênio. A partir da massa presente em 40mL e do peso molar, é possível calcular o número de mols de As_4O_6 .

Massa de As_4O_6 presente em 40mL = 40mL x 0,2486g /150mL

Massa de As_4O_6 presente em 40mL = 0,0663 g

$$n = 0,0663 \text{ g} / 395,683 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1} = 1,675 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

A reação de titulação é 4:1, então a quantidade em mols de I_3^- é igual à 4 vezes de As_4O_6 . Portanto, os mols de I_3^- são:

$$n_{\text{I}_3^-} = 4 \times n_{\text{As}_4\text{O}_6} = 6,70 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

A molaridade é a quantidade de mols por volume. Portanto, a molaridade do I_3^- é:

$$C = n_{\text{I}_3^-} / V_{\text{I}_3^-} = 6,70 \times 10^{-4} \text{ mol} / 41,83 \text{ mL} = 0,016 \text{ M}$$

Resposta: letra B.

4. (FGV - Prof (Pref SP) - 2023) O método de Winkler para a determinação de oxigênio dissolvido considera a fixação de O_2 no momento da coleta via reação com íons Mn^{2+} , que é adicionado ao frasco coletor junto com solução alcalina de iodeto/azida. A sequência de reações que ocorrem no momento da coleta é:



Já no laboratório, a solução é acidificada e o precipitado é dissolvido:



O iodo formado é titulado com tiosulfato permitindo a determinação do O_2 . Nesta sequência de reações, 1 mol de I_2 titulado equivale a:



- a) 4 mols de O₂;
- b) 2 mols de O₂;
- c) 1 mol de O₂;
- d) 0,5 mol de O₂;
- e) 0,25 mol de O₂.

Comentários:

Nesta questão, são fornecidas diversas reações químicas. Para respondê-la, é importante prestar atenção na última reação fornecida: $Mn^{4+} + 2 I^- \rightarrow Mn^{2+} + I_2$. Esta reação mostra que cada mol de Mn^{4+} reage com 2 mols de I^- para produzir 1 mol de I_2 , portanto a proporção é de 1:1 para Mn^{4+} e I_2 . Na penúltima reação vemos que para cada mol de $MnO(OH)_2$ forma-se 1 mol de Mn^{4+} , a proporção é de 1:1 para $MnO(OH)_2$ e Mn^{4+} . Agora, observando a segunda reação fornecida: $2Mn(OH)_2 + O_2 \rightarrow 2 MnO(OH)_2$, vemos que 1 mol de O_2 reage com 2 mols de $Mn(OH)_2$ para produzir 2 mols de $MnO(OH)_2$. Por consequência, para que seja produzido 1 mol de $MnO(OH)_2$ são necessários 1 mol de $Mn(OH)_2$ e 0,5 mol de O_2 . Portanto, podemos concluir que cada mol de I_2 titulado temos 0,5 mol de O_2 .

Resposta: Letra D.

5. (IADES - Químico (CFQ)/2021) De acordo com as duas equações químicas apresentadas, a padronização de soluções de permanganato de potássio ($KMnO_4$) para uso em volumetria de oxido-redução pode ser realizada mediante uma titulação com uma massa conhecida de oxalato de sódio ($Na_2C_2O_4$ - 134 g mol⁻¹), previamente dissolvida em meio ácido aquoso. Sabendo que foram consumidos 10,00 mL de solução não padronizada de $KMnO_4$ para se chegar ao ponto final da padronização com 0,3350 g de $Na_2C_2O_4$, é correto afirmar que a solução de permanganato se encontra na concentração de



- a) 0,050 mol L⁻¹.
- b) 0,250 mol L⁻¹.
- c) 0,100 mol L⁻¹.
- d) 0,150 mol L⁻¹.
- e) 0,001 mol L⁻¹.

Comentários:

Da equação balanceada, podemos estruturar a seguinte regra de três:



$$\begin{aligned} 2 \text{ mol de KMnO}_4 & \quad \text{_____} \quad 5 \text{ mol de H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \\ x \text{ de KMnO}_4 & \quad \text{_____} \quad (0,3350 \text{ g}/134 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}) \text{ mol de H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \\ x & = 1,0\cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ de KMnO}_4 \end{aligned}$$

Sabendo o número de mols de KMnO_4 e o volume gasto na titulação, podemos calcular a sua concentração:

$$\begin{aligned} [\text{KMnO}_4] & = \frac{n}{V} = \frac{1,0\cdot 10^{-3} \text{ mol}}{10\cdot 10^{-3} \text{ L}} \\ [\text{KMnO}_4] & = 0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \end{aligned}$$

Resposta: letra C

6. (ITA - Vestibular (ITA)/ 2021) Numa titulação de oxirredução, 50,00 mL de uma solução ácida de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ a $0,38 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ foi titulada com uma solução padronizada de permanganato de potássio a $4,2 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, até que a solução resultante adquirisse leve coloração rósea. Sobre esta titulação, são feitas as seguintes afirmações:

- (1) O volume da solução de permanganato de potássio gasto na titulação foi de 100 mL.
- (2) O menor coeficiente estequiométrico inteiro para Fe^{2+} na reação redox balanceada é 7.
- (3) No ponto final, o volume total da solução será de 120 mL.
- (4) Um precipitado sólido de cor esverdeada será observado como produto dessa reação.
- (5) O número total de elétrons envolvidos na reação redox é 22 milimols.
- (6) A razão entre os volumes do titulante e do titulado no ponto final é 2,1.

A soma dos números associados às afirmações CORRETAS é igual a

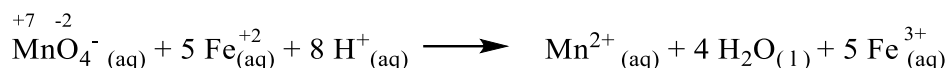
- a) 0.
- b) 1.
- c) 3.
- d) 6.
- e) 11.

Comentários:

(1) - Falso



A equação da reação do ferro com permanganato de potássio em meio ácido mostrada a seguir:



Da equação balanceada, podemos estruturar a seguinte regra de três:

$$\begin{array}{ccc} 1 \text{ mol de KMnO}_4 & \text{_____} & 5 \text{ mol de Fe} \\ (V \cdot 4,2 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}) \text{ de KMnO}_4 & \text{_____} & (0,38 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,05 \text{ L}) \text{ de Fe} \\ & & V = 0,09 \text{ L} = 90 \text{ mL} \end{array}$$

(2) - Falso

O menor coeficiente estequiométrico inteiro para Fe^{2+} na reação redox balanceada é **5**.

(3) - Falso

No ponto final, o volume total da solução será 50,0 mL (amostra) + 90,0 mL (titulante) = **140 mL**.

(4) - Falso

Não há formação de precipitados, pois todos os nitratos são solúveis.

(5) - Falso

$$\begin{array}{ccc} 1 \text{ mol de MnO}_4 & \text{_____} & 5 \text{ mol de e}^- \\ (90 \text{ mL} \cdot 4,2 \times 10^{-2} \text{ mol/L}) \text{ mol de MnO}_4 & \text{_____} & x \text{ mol de e}^- \\ & & x = 19 \text{ mmol de e}^- \end{array}$$

(6) - Falso

A razão entre os volumes do titulante e do titulado no ponto final é:

$$\frac{V_{\text{titulante}}}{V_{\text{titulado}}} = \frac{90}{50} = 1,8$$

Resposta: letra A

7. (FCC - 2016 - SEGEP-MA - Analista Ambiental – Químico) Considere a reação $5 \text{Fe}^{2+} + \text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ \rightarrow 5 \text{Fe}^{3+} + \text{Mn}^{2+} + 4 \text{H}_2\text{O}$ utilizada em uma titulação redox para determinação do teor de ferro em 2 g de uma amostra de minério contendo ferro. Nessa titulação foram gastos 47,5 mL de solução $0,02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ de KMnO_4 para alcançar o ponto de equivalência. A porcentagem em massa de ferro na amostra é

Dados:

Massas molares ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)



K = 39;

Fe = 56;

Mn = 55; O = 16;

H = 1

a) 26,7.

b) 13,3.

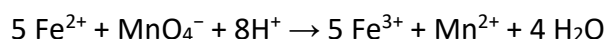
c) 37,8.

d) 1,33.

e) 3,78.

Comentários:

A questão fornece a seguinte reação química balanceada:



Pessoal, aqui precisamos ter muito cuidado, pois a relação entre MnO_4^- e Fe^{2+} não é 1:1. Portanto, para igualar o número de mols (n) e realizar o cálculo estequiométrico da titulação, devemos dividir cada espécie pelo seu respectivo coeficiente estequiométrico, como segue:

$$\frac{n_{\text{MnO}_4^-}}{1} = \frac{n_{\text{Fe}^{2+}}}{5}$$

$$\frac{C_{\text{MnO}_4^-} \cdot V_{\text{MnO}_4^-}}{1} = \frac{n_{\text{Fe}^{2+}}}{5}$$

$$n_{\text{Fe}^{2+}} = 5 \cdot C_{\text{MnO}_4^-} \cdot V_{\text{MnO}_4^-}$$

$$n_{\text{Fe}^{2+}} = 5 \cdot 0,02 \text{ mol.L}^{-1} \cdot 47,5 \cdot 10^{-3} \text{ L}$$

$$n_{\text{Fe}^{2+}} = 4,75 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

Transformando número de mols em massa:



$$m_{\text{Fe}^{2+}} = n_{\text{Fe}^{2+}} \cdot MM_{\text{Fe}^{2+}}$$
$$m_{\text{Fe}^{2+}} = 4,75 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot 56 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$
$$m_{\text{Fe}^{2+}} = 0,266 \text{ g}$$

Por fim, precisamos calcular o teor de ferro amostra de minério (total 2 g analisado):

$$2 \text{ g} \quad \text{_____} \quad 100\%$$

$$0,266 \text{ g} \quad \text{_____} \quad \text{teor}$$

$$\text{teor} = 13,3\%$$

Resposta: letra B

8. (FAURGS - Técnico (UFRGS)/Laboratório/Química/2014) O teor de peróxido de hidrogênio, em uma solução cosmética, pode ser determinado por titulação com permanganato de potássio, de acordo com 5 $\text{H}_2\text{O}_2 + 2 \text{MnO}_4^- + 6 \text{H}^+ \rightarrow 2 \text{Mn}^{2+} + 5 \text{O}_2 + 8 \text{H}_2\text{O}$.

São gastos 20,0 mL de uma solução padrão de KMnO_4 0,0100 mol/L na titulação de 25,0 mL da solução cosmética.

Considere as afirmações abaixo sobre o procedimento relatado.

I - A concentração de H_2O_2 na solução cosmética é de 0,02 mol/L.

II - O ponto final dessa titulação é indicado pelo aparecimento de uma leve cor violeta permanente, o que indica excesso de solução titulante.

III - A concentração de H_2O_2 na solução cosmética é de 0,008 mol/L.

IV - Trata-se de um exemplo de titulometria de oxirredução, em que o KMnO_4 atua como agente redutor, já que o nox do manganês se reduz de 7 para 2.

Quais estão corretas?

- a) Apenas I e II.
- b) Apenas I e IV.
- c) Apenas II e III.
- d) Apenas II e IV.
- e) Apenas I, II e IV.



Comentários:

Item I: Correto. Da equação balanceada, podemos estruturar a seguinte regra de três:

$$\begin{array}{ccc} 2 \text{ mols de MnO}_4^- & \text{_____} & 5 \text{ mols de H}_2\text{O}_2 \\ (20 \cdot 10^{-3} \text{ L} \cdot 0,01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}) \text{ de MnO}_4^- & \text{_____} & (\text{C mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,025 \text{ L}) \text{ de H}_2\text{O}_2 \\ & & \text{C} = 0,02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \end{array}$$

Item II: Correto. Os indicadores indicam o ponto final da reação a partir da **mudança de cor**, ocorre quando há excesso de solução titulante. Nesse caso, ocorre o aparecimento de uma leve cor violeta permanente.

Item III: Incorreto. A concentração de H₂O₂ na solução cosmética é de 0,02 mol/L.

Item IV: Incorreto. O KMnO₄ atua como **agente oxidante**, pois sofre redução, o nox do manganês se reduz de 7 para 2.

Resposta: letra A

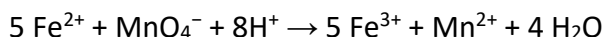
9. (FUNPAR) - ITAIPU/Técnico Químico/2014) A titulação redox se baseia numa reação de oxirredução entre analito e titulante. A titulação utilizando permanganato de potássio facilita a visualização, porque a solução do íon permanganato possui cor violeta intensa, enquanto que a solução de Mn²⁺ é quase que incolor. A solução de permanganato pode ser utilizada para titular solução de íons Fe²⁺.

Ao se titular uma alíquota de 10 mL de uma solução 1,1 mol.L⁻¹ de Fe²⁺, o volume esperado de permanganato 0,100 mol.L⁻¹ a ser consumido é de:

- a) 4,4 mL.
- b) 11 mL.
- c) 22 mL.
- d) 55 mL.
- e) 77 mL.

Comentários:

A reação de oxirredução entre o ferro e o permanganato de potássio é a seguinte:



A relação entre MnO₄⁻ e Fe²⁺ é 1:5. Dessa forma, o cálculo estequiométrico segue:



$$\frac{n_{\text{MnO}_4^-}}{1} = \frac{n_{\text{Fe}^{2+}}}{5}$$

$$\frac{C_{\text{MnO}_4^-} \cdot V_{\text{MnO}_4^-}}{1} = \frac{C_{\text{Fe}^{2+}} \cdot V_{\text{Fe}^{2+}}}{5}$$

$$C_{\text{Fe}^{2+}} \cdot V_{\text{Fe}^{2+}} = 5 \cdot C_{\text{MnO}_4^-} \cdot V_{\text{MnO}_4^-}$$

$$1,1 \text{ mol.L}^{-1} \cdot 10 \text{ mL} = 5 \cdot 0,1 \text{ mol.L}^{-1} \cdot V_{\text{MnO}_4^-}$$

$$V_{\text{MnO}_4^-} = 22 \text{ mL}$$

Resposta: letra C

10. (IBFC - Prof. Química - SEAP-DF - 2013) Para tratamento de anemia, médicos em geral, recomendam a ingestão de uma solução aquosa de sulfato ferroso. Desta forma, soluções contendo íons Fe^{2+} podem ser determinadas em meio ácido por meio de uma titulação com solução de permanganato, de acordo com a reação NÃO BALANCEADA:



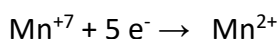
Quantos mililitros de uma solução $0,0240 \text{ mol L}^{-1}$ são necessários para titular $20,00 \text{ mL}$ de uma solução $0,112 \text{ mol L}^{-1}$ em Fe^{2+} .

- A) 18,7 mL
- B) 11,7 mL
- C) 93,3 mL
- D) 46,7 mL

Comentários:

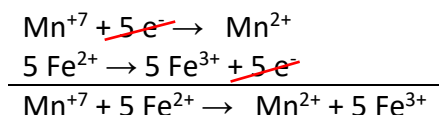
É válido elogiar a atitude do avaliador em grifar que a equação não está balanceada. Na minha opinião, deve ser cobrado conhecimento acerca do assunto e não introduzir peguinhas nas questões que levam os candidatos ao erro. Dito isso, vale reforçar o Bizu de que, em questões de titulação, é suficiente balancear (encontrar os coeficientes estequiométricos) apenas das espécies ou átomos que sofrem oxidação ou redução.

Analisando o NOX das espécies envolvidas na reação, notamos que o manganês passa de NOX 7 em MnO_4^- para NOX 2+ em Mn^{2+} . Já o ferro passa de NOX +2 em Fe^{2+} para NOX +3 Fe^{3+} . Portanto, o Mn reduz e o Fe oxida. Nos atendo a balancear apenas esses dois elementos, temos:





Note das equações químicas acima que o número de elétrons está desbalanceado. Para balancear, podemos multiplicar a segunda por 5 e, em seguida, somar as duas equações para obter os coeficientes estequiométricos necessários para resolução da questão.



Para igualar o número de mols (n) e realizar o cálculo estequiométrico do volume necessário de permanganato para titular o ferro presente, devemos dividir cada espécie pelo seu respectivo coeficiente estequiométrico e desenvolver os cálculos, como segue:

$$\frac{n_{\text{MnO}_4^-}}{1} = \frac{n_{\text{Fe}^{2+}}}{5}$$

$$\frac{C_{\text{MnO}_4^-} \cdot V_{\text{MnO}_4^-}}{1} = \frac{C_{\text{Fe}^{2+}} \cdot V_{\text{Fe}^{2+}}}{5}$$

$$\frac{0,0240 \text{ mol.L}^{-1} \cdot V_{\text{MnO}_4^-}}{1} = \frac{0,112 \text{ mol.L}^{-1} \cdot 20 \text{ mL}}{5}$$

$$V_{\text{MnO}_4^-} = 18,7 \text{ mL}$$

Resposta: letra A

11. (CESPE - Téc. de Lab./Química - 2015) Diferentemente da volumetria de neutralização, a volumetria de oxirredução é limitada pela impossibilidade de se utilizar indicadores que acusem o final da titulação por meio da mudança de cor do sistema.

Comentários:

Em todos os tipos de titulação que estudamos, mencionamos indicadores que indicam o ponto final da reação a partir da mudança de cor. Na titulação por oxirredução, por exemplo, temos o amido que forma um complexo azul com o iodo, a ferroína que desenvolve coloração vermelho-tijolo na presença de Fe^{2+} em excesso e o permanganato (MnO_4^{2-}) que muda de púrpura intenso para rosa pálido ao ser reduzido a Mn^{2+} . Assim, a afirmação está errada.

Resposta: errado

Texto referente à questão a seguir:



O peróxido de hidrogênio é uma das substâncias que estão sob controle da Polícia Federal. A determinação de peróxido de hidrogênio pode ser feita por titulação direta com permanganato de potássio em meio ácido, quando a seguinte reação tem lugar:



Um procedimento comum é o seguinte: transferir 25,00 mL da amostra para um balão volumétrico aferido de 500,0 mL e completar o volume com água; agitar bem; transferir 25,00 mL dessa solução para um erlenmeyer; diluir com 200 mL de água destilada; adicionar 20 mL de ácido sulfúrico diluído e titular com KMnO_4 0,02 mol/L. No caso de soluções ligeiramente coloridas ou nas titulações com permanganato diluído, recomenda-se o uso de ferroína como indicador.

No que se refere à determinação de peróxido de hidrogênio por permanganimetria, de acordo com o procedimento descrito acima, julgue os itens subsequentes:

12. (CESPE - Perito Criminal Federal/Química - PF - 2004) Admitindo-se que se tenha gasto 20,00 mL de KMnO_4 0,02000 mol/L para titular completamente uma amostra pelo procedimento descrito no texto, então a concentração de peróxido de hidrogênio nessa amostra é igual a 0,8000 mol/L.

Comentários:

Da equação balanceada, podemos estruturar a seguinte regra de três:

$$\begin{array}{ccc} 2 \text{ mol de } \text{KMnO}_4 & \text{_____} & 5 \text{ mol de } \text{H}_2\text{O}_2 \\ (0,02 \text{ L} \cdot 0,02 \text{ mol/L}) \text{ de } \text{KMnO}_4 & \text{_____} & (C \cdot 0,025 \text{ L}) \text{ de } \text{H}_2\text{O}_2 \\ & & C = 0,04 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \end{array}$$

Você deve se atentar ao fato de que antes de ser aliquotado 25 mL para o erlenmeyer, a solução inicial foi diluída 25:500, que na forma simplificada corresponde a 1:20. Isto quer dizer que o fator de diluição é 20. Portanto, para obter a concentração da solução inicial, basta multiplicar o resultado $0,04 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ por 20, obtendo $0,8 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Resposta: certo

Texto referente à questão a seguir:

O peróxido de hidrogênio é uma das substâncias que estão sob controle da Polícia Federal. A determinação de peróxido de hidrogênio pode ser feita por titulação direta com permanganato de potássio em meio ácido, quando a seguinte reação tem lugar:



Um procedimento comum é o seguinte: transferir 25,00 mL da amostra para um balão volumétrico aferido de 500,0 mL e completar o volume com água; agitar bem; transferir 25,00 mL dessa solução para um erlenmeyer; diluir com 200 mL de água destilada; adicionar 20 mL de ácido sulfúrico diluído e titular com KMnO_4 0,02 mol/L. No caso de soluções ligeiramente coloridas ou nas titulações com permanganato diluído, recomenda-se o uso de ferroína como indicador.



No que se refere à determinação de peróxido de hidrogênio por permanganimetria, de acordo com o procedimento descrito acima, julgue os itens subsequentes:

13. (CESPE - Perito Criminal Federal/Química - PF) A transferência de 25,00 mL da solução do balão volumétrico para o erlenmeyer pode ser feita com proveta sem prejuízo da precisão do método analítico.

Comentários:

Nessa titulação, estamos interessados em determinar a concentração de peróxido, a qual dependerá não só do volume gasto da solução de permanganato de potássio (determinado na bureta ao final da reação), mas também do volume transferido do balão volumétrico para o erlenmeyer. Isso significa que essa transferência quantitativa deve ser realizada com o máximo de precisão e exatidão. Estudamos que as vidrarias de maior precisão são balões volumétricos, buretas e pipetas volumétricas. Nesse caso, o mais apropriado seria a utilização de uma pipeta volumétrica de 25,0 mL. Vale ressaltar que a proveta, embora seja considerada uma vidraria volumétrica, apresenta precisão e exatidão inferiores à pipeta volumétrica. Portanto, a utilização de proveta causaria certo prejuízo à precisão do método.

Resposta: errado

14. (IDECAN - Prof. Química - Colégio Pedro II) Uma indústria metalúrgica, para analisar o teor de ferro em uma de suas peças, procedeu da seguinte forma: Pesou uma amostra de 0,6 g desta peça, converteu todo o ferro presente em íons $\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}$ e titulou com uma solução de permanganato de potássio de concentração $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$, consumindo 22 mL dessa solução.



Qual o teor de ferro, aproximadamente, em % massa, presente na peça analisada?

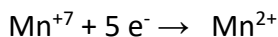
- A) 0,4
- B) 2,1
- C) 10,0
- D) 12,3

Comentários:

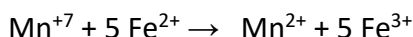
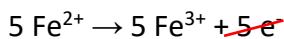
Interessante notar que a titulação pode ser utilizada para determinar o teor de ferro em peças metálicas, desde que seu ferro metálico ($\text{Fe}^0_{(\text{s})}$) seja convertido a $\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}$. O primeiro passo para a resolução da questão é balancearmos a equação por oxirredução. No entanto, esse processo pode ser demorado conforme estudado em eletroquímica. Por isso, em exercícios de titulação, é suficiente você balancear apenas as espécies envolvidas diretamente no redox, ou seja, átomos que perdem ou ganham elétrons.

Analisando o NOX das espécies envolvidas na reação, notamos que o manganês passa de NOX 7 em MnO_4^- para NOX 2+ em Mn^{2+} . Já o ferro passa de NOX +2 em Fe^{2+} para NOX +3 Fe^{3+} . Portanto, o Mn reduz e o Fe oxida. Nos atendo a balancear apenas esses dois elementos, temos:





Note das equações químicas acima que o número de elétrons está desbalanceado. Para balancear, podemos multiplicar a segunda por 5 e, em seguida, somar as duas equações para obter os coeficientes estequiométricos necessários para resolução da questão.



Pessoal, aqui precisamos ter muito cuidado, pois a relação entre Mn^{+7} e Fe^{2+} não é 1:1. Portanto, para igualar o número de mols (n) e realizar o cálculo estequiométrico da titulação, devemos dividir cada espécie pelo seu respectivo coeficiente estequiométrico, como segue:

$$\frac{n_{\text{MnO}_4^-}}{1} = \frac{n_{\text{Fe}^{2+}}}{5}$$

$$\frac{C_{\text{MnO}_4^-} \cdot V_{\text{MnO}_4^-}}{1} = \frac{n_{\text{Fe}^{2+}}}{5}$$

$$n_{\text{Fe}^{2+}} = 5 \cdot C_{\text{MnO}_4^-} \cdot V_{\text{MnO}_4^-}$$

$$n_{\text{Fe}^{2+}} = 5 \cdot 0,01 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 22 \cdot 10^{-3} \text{L}$$

$$n_{\text{Fe}^{2+}} = 0,011 \text{mol}$$

Transformando número de mols em massa:

$$m_{\text{Fe}^{2+}} = n_{\text{Fe}^{2+}} \cdot \text{MM}_{\text{Fe}^{2+}}$$

$$m_{\text{Fe}^{2+}} = 0,011 \text{mol} \cdot 56 \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$m_{\text{Fe}^{2+}} = 0,06 \text{g}$$

Por fim, precisamos calcular o teor de ferro na peça metálica (total 0,6g analisado):

$$0,6 \text{g} \quad \text{_____} \quad 100\%$$

$$0,06 \text{g} \quad \text{_____} \quad \text{teor}$$



teor \cong 10%

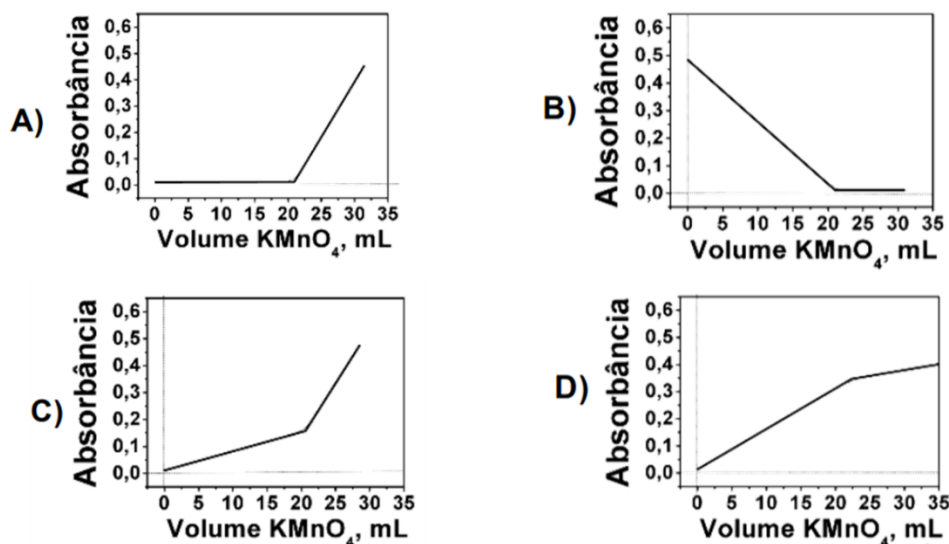
Resposta: letra C

15. (COMPERVE - Téc. Lab/Química - UFRN - 2019) A padronização do permanganato de potássio foi realizada utilizando-se o padrão primário oxalato de sódio e a titulação espectrofotométrica conforme a seguinte reação:



Pesou-se 0,1985g de oxalato de sódio diluindo-o em 50 mL de solução de ácido sulfúrico pH 2,5. Em seguida, monitorou-se a absorbância em $\lambda = 545\text{ nm}$ registrando-se os seus valores em função do volume de KMnO_4 adicionado.

Sabendo-se que a única espécie que absorve a luz, nesse comprimento de onda, é o permanganato de potássio, o perfil característico dessa titulação está em



Comentários:

Um bom exemplo de como instrumentos analíticos, nesse caso um espectrofotômetro VIS, podem ser utilizados em titulações. Embora haja uma série de informações quantitativas no enunciado, é suficiente nos concentrarmos na análise qualitativa da reação e no comportamento da espécie absorvente (que absorve luz) permanganato de potássio (cor: púrpura intenso) no comprimento de onda mencionado, $\lambda = 545\text{ nm}$.

De início, há no titulado (no erlenmeyer) apenas oxalato de sódio ($\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$), o qual não absorve luz a 545 nm e, portanto, a absorbância será 0,0. A partir dessa informação apenas, as alternativas A, C e D poderiam ser corretas.

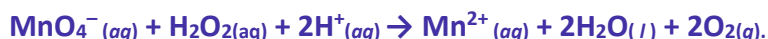
A partir do início da titulação, antes do ponto de equivalência (PE), todo permanganato de potássio (KMnO_4) é consumido pelo oxalato por meio da reação apresentada no enunciado. Se todo KMnO_4 é consumido antes do PE, então nenhuma cor será formada até esse ponto e a absorbância é mantida constante a 0,0. Sendo assim, apenas letra A respeita essa condição e é o gabarito da questão.



Após o PE, a primeira gota de KMnO_4 adicionado em excesso será suficiente para colorir a solução de púrpura intenso e iniciar o processo de aumento de absorção de luz (aumento de absorbância), conforme observado no gráfico da alternativa A.

Resposta: letra A

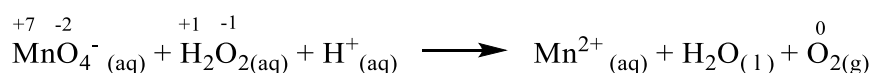
16. (CESPE/CEBRASPE Adaptada - Técnico em Química - FUB - 2014) A equação da reação de oxirredução da água oxigenada com permanganato de potássio em meio ácido mostrada a seguir está corretamente balanceada.



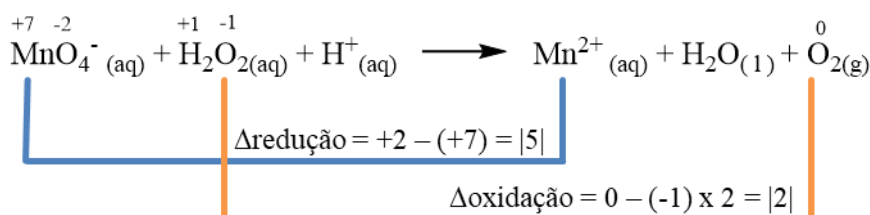
Comentários:

Para balancearmos essa equação por **oxirredução** iremos utilizar quatro passos:

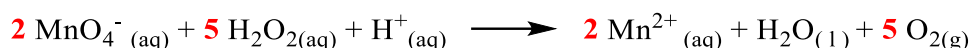
1º passo: Determinamos o número de oxidação (Nox) de todos os átomos e íons da reação;



2º passo: Determinamos a variação (Δ) da oxidação e da redução;

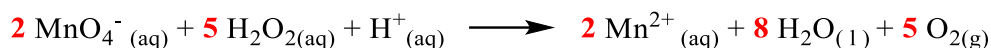


3º passo: Invertemos os valores de Δ ;

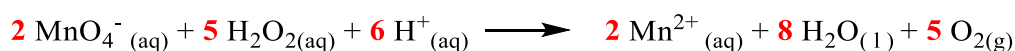


4º passo: Determinamos os demais coeficientes pelo método das tentativas.

Pelo método da tentativa, iniciaremos a balanceamento dos átomos de oxigênio (O). No lado esquerdo (dos reagentes) há 18 O ($2 \times 4 + 5 \times 2$), então teremos também 18 O do lado direito. Então:



Agora podemos balancear os átomos de hidrogênio. No lado direito (dos produtos) temos 16 H, desta forma, o coeficiente para H^+ é 6.



Uma vez definido todos os coeficientes estequiométricos, é bom certificar se a reação está realmente balanceada. Vamos à contagem.

- Lado direito: 2 Mn, 18 O e 16 H.
- Lado esquerdo: 2 Mn, 18 O e 16 H



Lembre-se de verificar também o balanceamento das cargas!

Em todo balanceamento envolvendo íons, temos que fazer o BALANÇO DE CARGA que é o somatório das cargas do lado dos produtos é igual ao somatório das cargas do lado dos reagentes.

- Lado direito: $(-2) + (+6) = +4$
- Lado esquerdo: $(+2) \times 2 = 4$

Temos, então, a equação balanceada, e os coeficientes estequiométricos são 2, 5, 6, 2, 8 e 5, respectivamente, o que torna a questão errada.

Resposta: Errado



LISTA DE QUESTÕES

Titulação de oxirredução

1. (FGV - TecGes Admin (ALEMA) - ALEMA - 2023) A demanda química de oxigênio (DQO) é definida como a quantidade de oxidante (íons dicromato) que reage com a amostra sob condições controladas. A quantidade de oxidante consumido é medida por titulação contra solução padronizada de sulfato ferroso amoniacal e expressa em termos do equivalente de oxigênio ($O_2 + 4e^- + 4H^+ \rightarrow 2H_2O$). A equação química que representa a reação de dicromato com íons Fe^{2+} é:



50,00mL de amostra, livre de interferentes, foi tratada com 25,00mL de solução de $K_2Cr_2O_7$ com concentração igual a $0,04167 mol.L^{-1}$, além de H_2SO_4 e Ag_2SO_4 . A titulação do excesso de dicromato na amostra consumiu 12,50mL de solução de sulfato ferroso amoniacal $0,2500 mol.L^{-1}$. A titulação do branco consumiu 25,00mL de solução de sulfato ferroso amoniacal $0,2500 mol.L^{-1}$.

Dado: Massa molar de $O_2 = 32,00 g.mol^{-1}$. A DQO da amostra, expressa em $mgO_2 L^{-1}$, é igual a:

- a) 3,13.
- b) 62,5.
- c) 222.
- d) 500.
- e) 625.

Comentários:

Primeiramente, devemos calcular o número de mols de dicromato ($K_2Cr_2O_7$) adicionado. A concentração da solução de $K_2Cr_2O_7$ é $0,04167 mol/L$ e o volume adicionado é 25,00 mL ($0,02500 L$), então a quantidade de mols será:

$$N^\circ \text{ de mols de } Cr_2O_7^{2-} \text{ adicionado} = 0,025 \times 0,04167 = 0,001042 \text{ mol}$$

Precisamos determinar, então, a quantidade de oxidante que reagiu com amostra. Para isto, iremos determinar o excesso de oxidante adicionado, por meio dos dados da titulação com sulfato ferroso. O volume de Fe^{+2} usado na titulação pode ser determinado da seguinte forma: volume utilizado = volume do branco - volume do consumido; Volume utilizado = 25 mL - 12,5 mL = 12,5 mL.

Dessa forma, a quantidade de mols de Fe^{+2} que reagiu com o oxidante é $Fe^{2+} = 0,25 \times 0,01250 = 0,003125$ mol. Sendo assim, utilizando a equação dada, temos que para cada mol de $Cr_2O_7^{2-}$, são necessários 6 moles de Fe^{2+} . Portanto, podemos descobrir os mols utilizados de $Cr_2O_7^{2-}$:

$$\text{Excesso de } Cr_2O_7^{2-} \text{ adicionado} = (\text{Mols de } Fe^{2+})/6 = 0,003125 \text{ mol} / 6 = 0,000521 \text{ mol}$$



Então, o número de mols de dicromato consumidos pela amostra, que é o total de dicromato adicionado menos o excesso que não reagiu representa o dicromato consumido pela amostra.

Mols de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ consumidos = $0,001042 \text{ mol} - 0,000521 \text{ mol} = 0,000521 \text{ mol}$

A relação entre dicromato e oxigênio é:



Cada mol de dicromato equivale a 1.5 moles de O_2 (pois cada $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ganha 6 elétrons e cada O_2 ganha 4 elétrons, então $1 \text{ mol } \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} = 1.5 \text{ mol } \text{O}_2$).

Mols de O_2 consumido = $0,000521 \times 1,5 = 0,0007815 \text{ mol}$

A massa molar de O_2 é $32,00 \text{ g/mol}$.

Massa = mol X Massa molar

Massa = $0,0007815 \text{ mol} \times 32,00 \text{ g/mol} = 0,025008 \text{ g} = 25,008 \text{ mg}$

Lembrando que volume da amostra é $50 \text{ mL} (0,05\text{L})$ então

$\text{DQO} = 25,008 \text{ mg} / 0,05 \text{ L}$

$\text{DQO} = 500,16 \text{ mg/L}$

Resposta: letra D.

2. (CEBRASPE (CESPE) - Tec (FUB)/FUB/Laboratório/Química/2023) Na titulação representada pela equação seguinte, o potencial no ponto de equivalência é igual à média aritmética dos potenciais padrão de redução dos dois pares redox envolvidos na reação.



3. (Instituto ACCESS - Eng (UFFS)/UFFS - 2023) Uma solução de triiodeto foi padronizada com óxido de arsênio (As_4O_6 , $395,683 \text{ g/mol}$). A titulação de $40,00 \text{ mL}$ de uma solução preparada por dissolução de $0,2486\text{g}$ de As_4O_6 num volume de $150,0 \text{ mL}$ necessitou de $41,83 \text{ mL}$ de I_3^- .

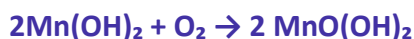


Calcule a molaridade da solução de I_3^- .

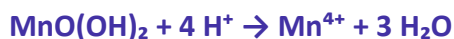
- a) $0,00164 \text{ M}$.
- b) $0,01602 \text{ M}$.
- c) $0,02204 \text{ M}$.
- d) $1,6023 \text{ M}$.
- e) $2,2204 \text{ M}$.



4. (FGV - Prof (Pref SP) - 2023) O método de Winkler para a determinação de oxigênio dissolvido considera a fixação de O_2 no momento da coleta via reação com íons Mn^{2+} , que é adicionado ao frasco coletor junto com solução alcalina de iodeto/azida. A sequência de reações que ocorrem no momento da coleta é:



Já no laboratório, a solução é acidificada e o precipitado é dissolvido:



O iodo formado é titulado com tiosulfato permitindo a determinação do O_2 . Nesta sequência de reações, 1 mol de I_2 titulado equivale a:

- a) 4 mols de O_2 ;
- b) 2 mols de O_2 ;
- c) 1 mol de O_2 ;
- d) 0,5 mol de O_2 ;
- e) 0,25 mol de O_2 .

5. (IADES - Químico (CFQ)/2021) De acordo com as duas equações químicas apresentadas, a padronização de soluções de permanganato de potássio ($KMnO_4$) para uso em volumetria de oxido-redução pode ser realizada mediante uma titulação com uma massa conhecida de oxalato de sódio ($Na_2C_2O_4$ - 134 g mol^{-1}), previamente dissolvida em meio ácido aquoso. Sabendo que foram consumidos 10,00 mL de solução não padronizada de $KMnO_4$ para se chegar ao ponto final da padronização com 0,3350 g de $Na_2C_2O_4$, é correto afirmar que a solução de permanganato se encontra na concentração de



- a) 0,050 mol L^{-1} .
- b) 0,250 mol L^{-1} .
- c) 0,100 mol L^{-1} .
- d) 0,150 mol L^{-1} .
- e) 0,001 mol L^{-1} .



6. (ITA - Vestibular (ITA)/ 2021) Numa titulação de oxirredução, 50,00 mL de uma solução ácida de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ a $0,38 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ foi titulada com uma solução padronizada de permanganato de potássio a $4,2 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, até que a solução resultante adquirisse leve coloração rósea. Sobre esta titulação, são feitas as seguintes afirmações:

- (1) O volume da solução de permanganato de potássio gasto na titulação foi de 100 mL.
- (2) O menor coeficiente estequiométrico inteiro para Fe^{2+} na reação redox balanceada é 7.
- (3) No ponto final, o volume total da solução será de 120 mL.
- (4) Um precipitado sólido de cor esverdeada será observado como produto dessa reação.
- (5) O número total de elétrons envolvidos na reação redox é 22 milimols.
- (6) A razão entre os volumes do titulante e do titulado no ponto final é 2,1.

A soma dos números associados às afirmações CORRETAS é igual a

- a) 0.
- b) 1.
- c) 3.
- d) 6.
- e) 11.

7. (FCC - 2016 - SEGEP-MA - Analista Ambiental – Químico) Considere a reação $5 \text{Fe}^{2+} + \text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ \rightarrow 5 \text{Fe}^{3+} + \text{Mn}^{2+} + 4 \text{H}_2\text{O}$ utilizada em uma titulação redox para determinação do teor de ferro em 2 g de uma amostra de minério contendo ferro. Nessa titulação foram gastos 47,5 mL de solução $0,02 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de KMnO_4 para alcançar o ponto de equivalência. A porcentagem em massa de ferro na amostra é

Dados:

Massas molares ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)

K = 39;

Fe = 56;

Mn = 55; O = 16;

H = 1



- a) 26,7.
- b) 13,3.
- c) 37,8.
- d) 1,33.
- e) 3,78.

8. (FAURGS - Técnico (UFRGS)/Laboratório/Química/2014) O teor de peróxido de hidrogênio, em uma solução cosmética, pode ser determinado por titulação com permanganato de potássio, de acordo com $5 \text{H}_2\text{O}_2 + 2 \text{MnO}_4^- + 6 \text{H}^+ \rightarrow 2 \text{Mn}^{2+} + 5 \text{O}_2 + 8 \text{H}_2\text{O}$.

São gastos 20,0 mL de uma solução padrão de KMnO_4 0,0100 mol/L na titulação de 25,0 mL da solução cosmética.

Considere as afirmações abaixo sobre o procedimento relatado.

I - A concentração de H_2O_2 na solução cosmética é de 0,02 mol/L.

II - O ponto final dessa titulação é indicado pelo aparecimento de uma leve cor violeta permanente, o que indica excesso de solução titulante.

III - A concentração de H_2O_2 na solução cosmética é de 0,008 mol/L.

IV - Trata-se de um exemplo de titulometria de oxirredução, em que o KMnO_4 atua como agente redutor, já que o nox do manganês se reduz de 7 para 2.

Quais estão corretas?

- a) Apenas I e II.
- b) Apenas I e IV.
- c) Apenas II e III.
- d) Apenas II e IV.
- e) Apenas I, II e IV.

9. (FUNPAR) - ITAIPU/Técnico Químico/2014) A titulação redox se baseia numa reação de oxirredução entre analito e titulante. A titulação utilizando permanganato de potássio facilita a visualização, porque a



solução do íon permanganato possui cor violeta intensa, enquanto que a solução de Mn^{2+} é quase que incolor. A solução de permanganato pode ser utilizada para titular solução de íons Fe^{2+} .

Ao se titular uma alíquota de 10 mL de uma solução $1,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de Fe^{2+} , o volume esperado de permanganato $0,100 \text{ mol.L}^{-1}$ a ser consumido é de:

- a) 4,4 mL.
- b) 11 mL.
- c) 22 mL.
- d) 55 mL.
- e) 77 mL.

10. (IBFC - Prof. Química - SEAP-DF - 2013) Para tratamento de anemia, médicos em geral, recomendam a ingestão de uma solução aquosa de sulfato ferroso. Desta forma, soluções contendo íons Fe^{2+} podem ser determinadas em meio ácido por meio de uma titulação com solução de permanganato, de acordo com a reação NÃO BALANCEADA:



Quantos mililitros de uma solução $0,0240 \text{ mol L}^{-1}$ são necessários para titular 20,00mL de uma solução $0,112 \text{ mol L}^{-1}$ em Fe^{2+} .

- A) 18,7 mL
- B) 11,7 mL
- C) 93,3 mL
- D) 46,7 mL

11. (CESPE - Téc. de Lab./Química - 2015) Diferentemente da volumetria de neutralização, a volumetria de oxirredução é limitada pela impossibilidade de se utilizar indicadores que acusam o final da titulação por meio da mudança de cor do sistema.

Texto referente à questão a seguir:

O peróxido de hidrogênio é uma das substâncias que estão sob controle da Polícia Federal. A determinação de peróxido de hidrogênio pode ser feita por titulação direta com permanganato de potássio em meio ácido, quando a seguinte reação tem lugar:



Um procedimento comum é o seguinte: transferir 25,00 mL da amostra para um balão volumétrico aferido de 500,0 mL e completar o volume com água; agitar bem; transferir 25,00 mL dessa solução para um erlenmeyer; diluir com 200 mL de água destilada; adicionar 20 mL de ácido sulfúrico diluído e titular com KMnO_4 0,02 mol/L. No caso de soluções ligeiramente coloridas ou nas titulações com permanganato diluído, recomenda-se o uso de ferroína como indicador.

No que se refere à determinação de peróxido de hidrogênio por permanganimetria, de acordo com o procedimento descrito acima, julgue os itens subsequentes:

12. (CESPE - Perito Criminal Federal/Química - PF - 2004) Admitindo-se que se tenha gasto 20,00 mL de KMnO_4 0,02000 mol/L para titular completamente uma amostra pelo procedimento descrito no texto, então a concentração de peróxido de hidrogênio nessa amostra é igual a 0,8000 mol/L.

Texto referente à questão a seguir:

O peróxido de hidrogênio é uma das substâncias que estão sob controle da Polícia Federal. A determinação de peróxido de hidrogênio pode ser feita por titulação direta com permanganato de potássio em meio ácido, quando a seguinte reação tem lugar:



Um procedimento comum é o seguinte: transferir 25,00 mL da amostra para um balão volumétrico aferido de 500,0 mL e completar o volume com água; agitar bem; transferir 25,00 mL dessa solução para um erlenmeyer; diluir com 200 mL de água destilada; adicionar 20 mL de ácido sulfúrico diluído e titular com KMnO_4 0,02 mol/L. No caso de soluções ligeiramente coloridas ou nas titulações com permanganato diluído, recomenda-se o uso de ferroína como indicador.

No que se refere à determinação de peróxido de hidrogênio por permanganimetria, de acordo com o procedimento descrito acima, julgue os itens subsequentes:

13. (CESPE - Perito Criminal Federal/Química - PF) A transferência de 25,00 mL da solução do balão volumétrico para o erlenmeyer pode ser feita com proveta sem prejuízo da precisão do método analítico.

14. (IDECAN - Prof. Química - Colégio Pedro II) Uma indústria metalúrgica, para analisar o teor de ferro em uma de suas peças, procedeu da seguinte forma: Pesou uma amostra de 0,6 g desta peça, converteu todo o ferro presente em íons $\text{Fe}^{2+}_{(aq)}$ e tituló com uma solução de permanganato de potássio de concentração 0,01 mol.L⁻¹, consumindo 22 mL dessa solução.



Qual o teor de ferro, aproximadamente, em % massa, presente na peça analisada?

A) 0,4

B) 2,1



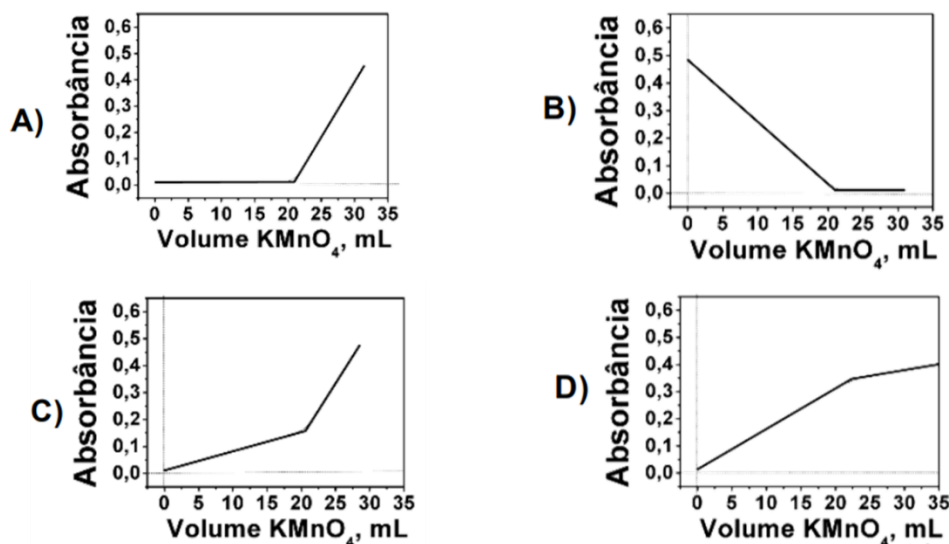
- C) 10,0
D) 12,3

15. (COMPERVE - Téc. Lab/Química - UFRN - 2019) A padronização do permanganato de potássio foi realizada utilizando-se o padrão primário oxalato de sódio e a titulação espectrofotométrica conforme a seguinte reação:

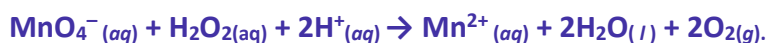


Pesou-se 0,1985g de oxalato de sódio diluindo-o em 50 mL de solução de ácido sulfúrico pH 2,5. Em seguida, monitorou-se a absorvância em $\lambda = 545\text{ nm}$ registrando-se os seus valores em função do volume de KMnO_4 adicionado.

Sabendo-se que a única espécie que absorve a luz, nesse comprimento de onda, é o permanganato de potássio, o perfil característico dessa titulação está em



16. (CESPE/CEBRASPE Adpatada - Técnico em Química - FUB - 2014) A equação da reação de oxirredução da água oxigenada com permanganato de potássio em meio ácido mostrada a seguir está corretamente balanceada.



GABARITO

GABARITO



1	D
2	E
3	B
4	D
5	C
6	A
7	B
8	A
9	C
10	A
11	E
12	C
13	E
14	C
15	A
16	E



ESSA LEI TODO MUNDO CONHECE: PIRATARIA É CRIME.

Mas é sempre bom revisar o porquê e como você pode ser prejudicado com essa prática.



1 Professor investe seu tempo para elaborar os cursos e o site os coloca à venda.



2 Pirata divulga ilicitamente (grupos de rateio), utilizando-se do anonimato, nomes falsos ou laranjas (geralmente o pirata se anuncia como formador de "grupos solidários" de rateio que não visam lucro).



3 Pirata cria alunos fake praticando falsidade ideológica, comprando cursos do site em nome de pessoas aleatórias (usando nome, CPF, endereço e telefone de terceiros sem autorização).



4 Pirata compra, muitas vezes, clonando cartões de crédito (por vezes o sistema anti-fraude não consegue identificar o golpe a tempo).



5 Pirata fere os Termos de Uso, adultera as aulas e retira a identificação dos arquivos PDF (justamente porque a atividade é ilegal e ele não quer que seus fakes sejam identificados).



6 Pirata revende as aulas protegidas por direitos autorais, praticando concorrência desleal e em flagrante desrespeito à Lei de Direitos Autorais (Lei 9.610/98).



7 Concurseiro(a) desinformado participa de rateio, achando que nada disso está acontecendo e esperando se tornar servidor público para exigir o cumprimento das leis.



8 O professor que elaborou o curso não ganha nada, o site não recebe nada, e a pessoa que praticou todos os ilícitos anteriores (pirata) fica com o lucro.



Deixando de lado esse mar de sujeira, aproveitamos para agradecer a todos que adquirem os cursos honestamente e permitem que o site continue existindo.