



NÚCLEO OLÍMPICO DE INCENTIVO AO CONHECIMENTO

OLIMPÍADA BRASILEIRA DE QUÍMICA • EXAME NACIONAL

Resolução Comentada OBQ 2010



Modalidade A | 16 questões resolvidas passo a passo

Parte I — múltipla escolha | Parte II — analítico-expositivas

RESOLUÇÃO E EDIÇÃO

VITTORIO DALL'OLIO

2010

Gabarito rápido — Parte A

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
c	e	c	b	a	e	d	b	a	d

Convenções adotadas

Massas molares conforme a folha de dados do próprio exame (em g mol^{-1}): H=1; O=16; Mg=24,3; Al=26,9; P=31; S=32; Cl=35,5; Ca=40; Cr=51,9; Fe=55,8; Ba=137,3. Onde o exame omite um valor, adota-se C=12, N=14 e Si=28. Constante dos gases $R = 0,082057 \text{ L atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$; constante de Faraday $F = 96\,485 \text{ C mol}^{-1}$.

Conferência com o material oficial

Parte A — as dez alternativas conferem com o gabarito impresso no caderno original (*RESPOSTAS: 1-c; 2-e; 3-c; 4-b; 5-a; 6-e; 7-d; 8-b; 9-a; 10-d*).

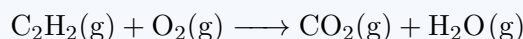
Parte B — todos os resultados numéricos e todas as equações desta resolução foram confrontados com as *Respostas escolhidas* publicadas pelo Programa Nacional Olimpíadas de Química (caderno *Comentários — edição 2010*) e coincidem item a item: 11a, 11b (5,66 mg), 11d ($\approx 1 \text{ mm}^2$), 12a (+3), 12b, 12c (53,8 mg), 12d ($0,4995 \text{ mol L}^{-1}$), 13a, 13d, 14a ($\text{pH} = 2$), 14b ($\text{pH} \approx 1,7$), 14c, 14d, 15a, 15b (1,25 L), 15c (0,07 %), 16a (40 mL), 16b (80 mL) e 16c (16 mL).

Parte A

Questões de Múltipla Escolha

Questão 1

No maçarico de acetileno ocorre a reação de combustão, representada pela equação química (não balanceada) abaixo:



Para que ocorra uma combustão “perfeita” do acetileno, a razão entre os números de mols de acetileno e oxigênio deve ser:

- a) 2/1 b) 3/1 c) 2/5 d) 3/5 e) 5/2

Resolução comentada

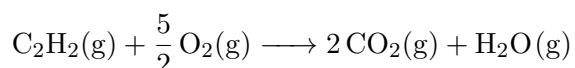
O que significa “combustão perfeita”. É a combustão *completa*: todo o carbono termina como CO_2 e todo o hidrogênio como H_2O , sem formação de CO nem de fuligem. Basta, portanto, balancear a equação.

Passo 1 — Balancear carbono e hidrogênio. Partindo de 1 mol de C_2H_2 :

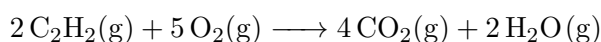
- 2 átomos de C $\Rightarrow$ 2 CO_2 ;
- 2 átomos de H $\Rightarrow$ 1 H_2O .

Passo 2 — Balancear oxigênio. Do lado dos produtos:

$$\underbrace{2 \times 2}_{\text{CO}_2} + \underbrace{1}_{\text{H}_2\text{O}} = 5 \text{ átomos de O} \Rightarrow \frac{5}{2} \text{ O}_2$$



Passo 3 — Menores coeficientes inteiros. Multiplicando tudo por 2:



Passo 4 — Ler a razão pedida.

$$\frac{n(\text{C}_2\text{H}_2)}{n(\text{O}_2)} = \frac{2}{5}$$

Atenção à ordem

A pergunta é a razão **acetileno/oxigênio**, nesta ordem. A alternativa (e), 5/2, é exatamente a razão invertida — a distratora mais capturada.

Resposta

$$\frac{n(\text{C}_2\text{H}_2)}{n(\text{O}_2)} = \frac{2}{5} \Rightarrow \text{Alternativa (c)}$$

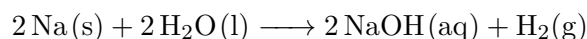
Questão 2

Quando um pequeno pedaço de sódio metálico é colocado na água ocorre _____. (I)
Com este processo forma-se _____. (II). A alternativa que preenche corretamente a frase é:

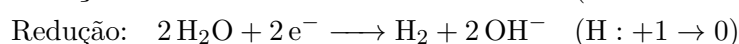
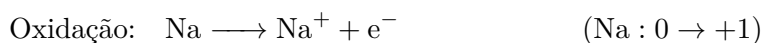
- a) (I) liberação de oxigênio e (II) hidróxido de sódio.
- b) (I) fusão do sódio e (II) óxido de sódio.
- c) (I) eletrólise e (II) hidreto de sódio.
- d) (I) hidrólise e (II) íons hidrônio.
- e) (I) liberação de hidrogênio e (II) hidróxido de sódio.

Resolução comentada

A reação. O sódio é um metal alcalino, com baixíssima energia de ionização (496 kJ mol^{-1}) e potencial de redução muito negativo ($E_{\text{Na}^+/\text{Na}}^\ominus = -2,71 \text{ V}$). Ele reduz a água:



Semirreações — quem oxida e quem reduz:



Note que quem é reduzido é o **hidrogênio da água**, e não o oxigênio. Por isso o gás liberado é H_2 , e não O_2 .

Observação experimental. A reação é fortemente exotérmica ($\Delta H \approx -184 \text{ kJ}$ por mol de Na); o calor funde o sódio (que tem $T_f = 98^\circ \text{C}$) em uma esfera prateada que corre pela superfície, e frequentemente inflama o H_2 liberado. A solução final é alcalina — fica rosa com fenolftaleína.

Eliminando as demais:

- (a) o gás é H_2 , não O_2 . **Falsa.**
- (b) a fusão do sódio é *consequência* do calor liberado, não o processo químico; e o produto é o hidróxido, não o óxido. **Falsa.**
- (c) não há fonte externa de corrente — não é eletrólise; hidreto (NaH) só se forma com H_2 gasoso a alta temperatura. **Falsa.**
- (d) hidrólise é a reação de um íon com a água alterando o pH; aqui há oxirredução. E o meio fica *básico*, não rico em H_3O^+ . **Falsa.**

Resposta

Alternativa (e) — liberação de H_2 e formação de $NaOH$

Questão 3

Dentre os diversos cloretos, conhecem-se os tetracloretos de silício, de enxofre e de xenônio. Nas moléculas desses compostos, os átomos centrais apresentam, respectivamente, hibridação do tipo:

- a) sp^3 , sp^3 e sp^3
- b) sp^3 , sp^3 e sp^3d
- c) sp^3 , sp^3d e sp^3d^2
- d) sp^3d^2 , sp^3 e sp^3d
- e) sp^3d^2 , sp^3d e sp^3

Resolução comentada

Método. A hibridação do átomo central é fixada pelo número de **domínios eletrônicos** (ligações σ + pares isolados):

$$2 \Rightarrow sp \quad 3 \Rightarrow sp^2 \quad 4 \Rightarrow sp^3 \quad 5 \Rightarrow sp^3d \quad 6 \Rightarrow sp^3d^2$$

Como os três compostos são *tetracloretos*, todos têm 4 ligações σ . O que muda é o número de **pares isolados** — e este depende de quantos elétrons de valência sobram no átomo central.

$SiCl_4$ — silício, grupo 14 ($4e^-$ de valência). Os 4 elétrons são todos usados nas 4 ligações Si–Cl:

$$DE = 4 \sigma + 0 \text{ par isolado} = 4 \Rightarrow \boxed{sp^3}$$

Geometria tetraédrica, molécula apolar.

SCl_4 — enxofre, grupo 16 ($6e^-$ de valência). Quatro elétrons vão para as ligações; sobram 2, formando 1 par isolado:

$$DE = 4 \sigma + 1 \text{ par isolado} = 5 \Rightarrow \boxed{sp^3d}$$

Geometria eletrônica de bipirâmide trigonal; geometria molecular de *gangorra* (*seesaw*), com o par isolado em posição equatorial.

$XeCl_4$ — xenônio, grupo 18 ($8e^-$ de valência). Quatro elétrons nas ligações; sobram 4, formando 2 pares isolados:

$$DE = 4 \sigma + 2 \text{ pares isolados} = 6 \Rightarrow \boxed{sp^3d^2}$$

Geometria eletrônica octaédrica; geometria molecular **quadrado planar**, com os dois pares isolados em posições axiais opostas (a 180° , que é a disposição de menor repulsão).

Regra prática

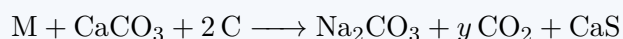
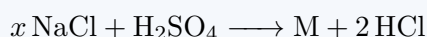
Descendo do grupo 14 para o 18 com o mesmo número de ligantes, cada dois elétrons de valência a mais viram um par isolado, e a hibridação sobe um degrau: $sp^3 \rightarrow sp^3d \rightarrow sp^3d^2$. Só elementos do 3º período em diante (com orbitais d acessíveis) admitem camada de valência expandida — por isso não existe OCl_4 nem NCl_5 .

Resposta

$sp^3, sp^3d, sp^3d^2 \Rightarrow$ Alternativa (c)

Questão 4

Em 1791, Nicolas Leblanc patenteou um método de produção de Na_2CO_3 que utilizava como matéria-prima o sal marinho ($NaCl$), por meio das reações:

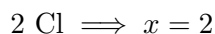


As equações ficarão corretas se x , M e y forem substituídos, respectivamente, por:

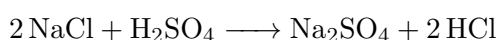
- a) 1, Na_2SO_4 e 1
- b) 2, Na_2SO_4 e 2
- c) 1, $NaHSO_4$ e 1
- d) 2, $NaHSO_4$ e 1
- e) 2, $NaHSO_4$ e 2

Resolução comentada

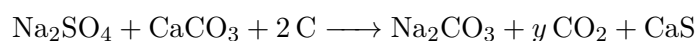
Passo 1 — Determinar x e M pela primeira equação. O lado direito traz 2 HCl , logo são necessários 2 átomos de cloro à esquerda:



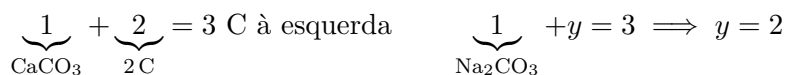
Com $x = 2$, entram também 2 Na . Os 2 hidrogênios do H_2SO_4 saem inteiramente no HCl , de modo que M não contém hidrogênio:



Passo 2 — Determinar y pela segunda equação.

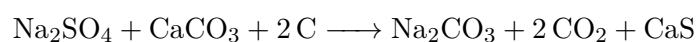


O balanço de **carbono** resolve de imediato:



Conferência completa (com $y = 2$):

Reagentes		Produtos	
Na	2	2	✓
S	1	1	✓
Ca	1	1	✓
C	$1 + 2 = 3$	$1 + 2 = 3$	✓
O	$4 + 3 = 7$	$3 + 4 = 7$	✓



Contexto histórico e ambiental

O processo Leblanc foi a primeira síntese industrial em larga escala da história da química, mas era ambientalmente desastroso: liberava HCl gasoso na atmosfera e gerava montanhas de CaS (o “*galligu*”), que ao contato com a umidade desprendia H₂S. Foi ele que motivou a *Alkali Act* britânica de 1863, uma das primeiras leis ambientais do mundo. Acabou substituído pelo processo Solvay, mais limpo e barato.

Resposta

$$x = 2, \quad \text{M} = \text{Na}_2\text{SO}_4, \quad y = 2 \Rightarrow \text{Alternativa (b)}$$

Questão 5

Um reagente empregado na fluoretação da água é o ácido hexafluorossilícico (H₂SiF₆). Segundo norma do Ministério da Saúde, o valor máximo permitido de fluoreto em água para consumo humano é de 1,5 mg/L. Considerando que o ácido fluorossilícico é utilizado na forma de uma solução aquosa de H₂SiF₆ a 23 %, com densidade igual a 1,19 g/mL, e que todo o flúor presente é disponibilizado na forma de fluoreto, o volume máximo dessa solução que pode ser adicionado a cada m³ de água para consumo humano está entre:

- a) 5 e 9 mL
- b) 9 e 13 mL
- c) 13 e 17 mL
- d) 17 e 21 mL
- e) 21 e 26 mL

Resolução comentada

Estratégia — trabalhar de trás para frente. Parte-se do limite legal de fluoreto e retrocede-se até o volume de solução comercial.

Passo 1 — Massa máxima de fluoreto em 1 m³.

$$1 \text{ m}^3 = 1000 \text{ L} \quad \Rightarrow \quad m(\text{F}^-) = 1,5 \frac{\text{mg}}{\text{L}} \times 1000 \text{ L} = 1500 \text{ mg} = 1,5 \text{ g}$$

Passo 2 — Fração de flúor no H₂SiF₆.

$$M(\text{H}_2\text{SiF}_6) = 2(1) + 28 + 6(19) = 2 + 28 + 114 = 144 \text{ g mol}^{-1}$$

$$w(\text{F}) = \frac{6 \times 19}{144} = \frac{114}{144} = 0,7917 \quad (79,17 \% \text{ da massa do ácido é flúor})$$

Passo 3 — Massa de H₂SiF₆ puro necessária.

$$m(\text{H}_2\text{SiF}_6) = \frac{m(\text{F}^-)}{w(\text{F})} = \frac{1,5 \text{ g}}{0,7917} = 1,895 \text{ g}$$

Passo 4 — Massa da solução comercial a 23 %.

$$m_{\text{solução}} = \frac{m(\text{H}_2\text{SiF}_6)}{0,23} = \frac{1,895 \text{ g}}{0,23} = 8,239 \text{ g}$$

Passo 5 — Converter massa em volume pela densidade.

$$V = \frac{m_{\text{solução}}}{\rho} = \frac{8,239 \text{ g}}{1,19 \text{ g mL}^{-1}} = 6,92 \text{ mL}$$

O valor 6,92 mL cai no intervalo de 5 a 9 mL.

Cadeia de conversões em um só cálculo

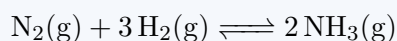
$$V = \frac{1,5 \text{ g F}^-}{1} \times \underbrace{\frac{144}{114}}_{\text{F} \rightarrow \text{H}_2\text{SiF}_6} \times \underbrace{\frac{1}{0,23}}_{\text{puro} \rightarrow \text{solução}} \times \underbrace{\frac{1 \text{ mL}}{1,19 \text{ g}}}_{\text{massa} \rightarrow \text{volume}} = 6,92 \text{ mL}$$

Resposta

$$V \approx 6,9 \text{ mL} \Rightarrow \text{Alternativa (a) — entre 5 e 9 mL}$$

Questão 6

A amônia pode ser obtida através da reação



Se essa reação é realizada em um recipiente fechado, e em determinado instante constata-se a existência de um **mesmo número de mols** de cada um dos reagentes e do produto, pode-se

afirmar que a razão inicial entre os números de mols de $\text{N}_2(\text{g})$ e $\text{H}_2(\text{g})$ era de:

- a) 1:1 b) 2:3 c) 1:3 d) 3:1 e) 3:5

Resolução comentada

Montagem. Sejam a e b as quantidades iniciais de N_2 e H_2 , e seja x a quantidade de N_2 já consumida no instante considerado. Pela estequiometria 1:3:2, consomem-se $3x$ de H_2 e formam-se $2x$ de NH_3 .

mol	N_2	H_2	NH_3
Início	a	b	0
Variação	$-x$	$-3x$	$+2x$
Instante dado	$a - x$	$b - 3x$	$2x$

Passo 1 — Impor a condição do enunciado. As três quantidades são iguais; chame esse valor comum de n :

$$a - x = n, \quad b - 3x = n, \quad 2x = n$$

Passo 2 — Extrair x e voltar às quantidades iniciais. Da terceira igualdade, $x = \frac{n}{2}$. Substituindo:

$$a = n + x = n + \frac{n}{2} = \frac{3n}{2}$$

$$b = n + 3x = n + \frac{3n}{2} = \frac{5n}{2}$$

Passo 3 — Razão pedida.

$$\frac{a}{b} = \frac{3n/2}{5n/2} = \frac{3}{5}$$

Verificação numérica

Tome $n = 2$ mol. Então $x = 1$, $a = 3$ e $b = 5$. Partindo de 3 mol de N_2 e 5 mol de H_2 , após 1 mol de N_2 reagir sobram $3 - 1 = 2$ mol de N_2 , $5 - 3 = 2$ mol de H_2 e formam-se 2 mol de NH_3 . As três quantidades valem 2 mol. ✓

Cuidado conceitual

O enunciado *não* diz que o sistema atingiu o equilíbrio — fala apenas de “determinado instante”. Não há, portanto, nenhum K envolvido: a questão é puramente estequiométrica.

Resposta

$$n(\text{N}_2) : n(\text{H}_2) = 3:5 \Rightarrow \text{Alternativa (e)}$$

Questão 7

Assinale a opção que apresenta a equação química da reação cuja entalpia é a **entalpia padrão de formação** do gás etano (C_2H_6).

- a) $2 \text{C}(\text{g}) + 6 \text{H}(\text{g}) \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_6(\text{g})$
- b) $2 \text{C}(\text{s}) + 6 \text{H}(\text{g}) \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_6(\text{g})$
- c) $2 \text{C}(\text{g}) + 3 \text{H}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_6(\text{g})$
- d) $2 \text{C}(\text{s}) + 3 \text{H}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_6(\text{g})$
- e) $\text{CH}_4(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_6(\text{g})$

Resolução comentada

Definição rigorosa. A entalpia padrão de formação $\Delta_f H^\ominus$ é a variação de entalpia da reação que forma **1 mol** da substância a partir de seus elementos constituintes, cada um no seu **estado padrão de referência** — a forma mais estável a 298,15 K e 1 bar.

Os estados de referência aqui são:



Por que não as outras:

- (a) e (c) usam $\text{C}(\text{g})$ — carbono atômico gasoso é uma espécie altamente energética, não o estado padrão. Essas reações correspondem a entalpias de atomização, não de formação.
- (a) e (b) usam $\text{H}(\text{g})$ — hidrogênio *atômico*, e não a molécula H_2 , que é a forma estável.
- (e) parte de CH_4 , que é um *composto*, não um elemento. Além disso a equação sequer está balanceada: à esquerda há C_1 , à direita C_2 .
- (d) usa grafite sólido e H_2 gasoso, forma 1 mol de C_2H_6 , e está balanceada. **Correta.**

Conferência do balanceamento de (d):



$$\Delta_f H^\ominus(\text{C}_2\text{H}_6, \text{g}) = -84,0 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Consequência da definição

Como todo elemento no estado padrão forma a si mesmo sem variação de entalpia, $\Delta_f H^\ominus$ de $\text{C}(\text{grafite})$, $\text{H}_2(\text{g})$, $\text{O}_2(\text{g})$, $\text{N}_2(\text{g})$ etc. é **exatamente zero**, por convenção. Já o diamante tem $\Delta_f H^\ominus = +1,9 \text{ kJ mol}^{-1}$, pois o grafite é o alótropo de referência.

Resposta



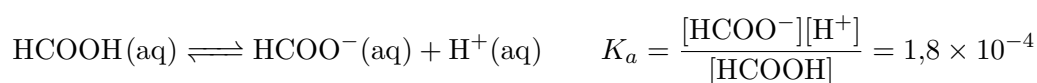
Questão 8

O ácido fórmico (HCOOH) é um ácido monoprotico, moderadamente fraco, cujo valor de K_a é igual a $1,8 \times 10^{-4}$. Em uma solução de ácido fórmico de concentração igual a $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, a porcentagem de moléculas ionizadas está entre:

- a) 20 e 30 %
 b) 30 e 40 %
 c) 40 e 60 %
 d) 50 e 60 %
 e) 60 e 70 %

Resolução comentada

Equilíbrio de ionização.



mol L ⁻¹	HCOOH	HCOO ⁻	H ⁺
Início	$1,0 \times 10^{-3}$	0	0
Variação	$-x$	$+x$	$+x$
Equilíbrio	$1,0 \times 10^{-3} - x$	x	x

Passo 1 — Testar a aproximação usual (e descartá-la). A simplificação $C - x \approx C$ exige $K_a/C \leq 10^{-2}$. Aqui:

$$\frac{K_a}{C} = \frac{1,8 \times 10^{-4}}{1,0 \times 10^{-3}} = 0,18$$

Como $0,18 \gg 10^{-2}$, a aproximação **não pode** ser usada: o ácido está fracamente concentrado e ioniza-se em grau alto. É preciso resolver a equação do segundo grau completa.

Passo 2 — Resolver exatamente.

$$\frac{x^2}{1,0 \times 10^{-3} - x} = 1,8 \times 10^{-4}$$

$$x^2 + 1,8 \times 10^{-4}x - 1,8 \times 10^{-7} = 0$$

$$\Delta = (1,8 \times 10^{-4})^2 + 4(1,8 \times 10^{-7}) = 3,24 \times 10^{-8} + 7,20 \times 10^{-7} = 7,524 \times 10^{-7}$$

$$\sqrt{\Delta} = 8,674 \times 10^{-4}$$

$$x = \frac{-1,8 \times 10^{-4} + 8,674 \times 10^{-4}}{2} = \frac{6,874 \times 10^{-4}}{2} = 3,44 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$$

(A raiz negativa é descartada por não ter sentido físico.)

Passo 3 — Grau de ionização.

$$\alpha = \frac{x}{C} = \frac{3,44 \times 10^{-4}}{1,0 \times 10^{-3}} = 0,344 \quad \Rightarrow \quad 34,4 \%$$

Lei da diluição de Ostwald

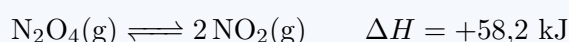
O resultado ilustra que α **crece com a diluição**: o mesmo ácido fórmico a $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ estaria ionizado em apenas 1,3 %. Diluir mil vezes elevou o grau de ionização de 1,3 % para 34 %. Quem usasse a aproximação simplificada obteria $x = \sqrt{K_a C} = 4,24 \times 10^{-4}$, ou seja, 42 % — cairia erroneamente na alternativa (c).

Resposta

$$\alpha = 34,4 \% \Rightarrow \text{Alternativa (b) — entre 30 e 40 \%}$$

Questão 9

Em um recipiente fechado, tem-se o equilíbrio



A concentração de $\text{NO}_2(\text{g})$, no equilíbrio, aumentará se:

- a) a temperatura do recipiente for aumentada.
- b) o volume do recipiente for diminuído.
- c) a pressão do sistema for aumentada.
- d) um gás inerte for adicionado.
- e) a temperatura do recipiente for diminuída.

Resolução comentada

Ferramenta. Princípio de Le Chatelier: perturbado, o sistema desloca-se no sentido que *atenua* a perturbação. Dois fatos governam esta questão:

- $\Delta H > 0$: a reação direta é **endotérmica** — absorve calor. Pode-se escrever o calor como um “reagente”:



- $\Delta n_{\text{gás}} = 2 - 1 = +1$: o lado direito tem **mais** mols de gás.

(a) — Correta

Aumentar T equivale a fornecer calor, que age como reagente: o equilíbrio desloca-se para a **direita**, produzindo mais NO_2 . Note que aqui não se trata apenas de deslocamento — a própria **constante** aumenta, pela equação de van't Hoff:

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H^\ominus}{RT^2} > 0$$

(b) e (c) — Falsas

Diminuir o volume é o mesmo que aumentar a pressão por compressão. O sistema reage deslocando-se para o lado de **menor** número de mols gasosos, ou seja, para a **esquerda** (formando N_2O_4).

Uma sutileza importante

Comprimir o sistema *aumenta* a concentração de NO_2 em termos absolutos (menos volume para a mesma matéria), mas o deslocamento do equilíbrio consome parte dele. O efeito líquido sobre $[\text{NO}_2]$ é de aumento, embora menor que o esperado — o que torna a redação da questão ambígua. Contudo, a *quantidade de matéria* de NO_2 diminui inequivocamente, e é essa a leitura pretendida pela banca. A alternativa (a), por sua vez, aumenta NO_2 sem nenhuma ambiguidade.

(d) — Falsa

Adicionar gás inerte a **volume constante** aumenta a pressão total, mas não altera as pressões parciais nem as concentrações das espécies participantes. Como Q não muda, não há deslocamento algum.

(e) — Falsa

Diminuir T desloca no sentido *exotérmico*, isto é, para a esquerda: NO_2 diminui. Este é o experimento clássico de demonstração — o tubo selado com a mistura, mergulhado em água quente, escurece (marrom de NO_2); em gelo, torna-se quase incolor (N_2O_4).

Resposta

Alternativa (a) — aumento de temperatura

Questão 10

Há 5 frascos **idênticos** numerados de I a V, contendo amostras de gases à **mesma temperatura**:

Frasco I	0,10 mol de H_2
Frasco II	0,10 mol de N_2
Frasco III	0,10 mol de O_2
Frasco IV	0,05 mol de NO_2
Frasco V	0,05 mol de CO_2

Considerando que todos são gases ideais, assinale a alternativa correta.

- Os frascos I, III e V contêm o mesmo número de átomos.
- Os frascos que contêm as maiores densidades de gás são os frascos IV e V.
- Os frascos II e IV contêm o mesmo número de moléculas.
- A pressão exercida pelos gases dos frascos IV e V é menor do que a pressão exercida pelos outros gases.
- O frasco IV contém a maior massa de gases.

Resolução comentada

Tabela-mestra. Como os frascos são idênticos (V igual) e a temperatura é a mesma, calcula-se tudo de uma vez. As massas molares usadas são $H_2 = 2$, $N_2 = 28$, $O_2 = 32$, $NO_2 = 46$ e $CO_2 = 44$.

Frasco	n (mol)	Moléculas	Átomos (mol)	Massa (g)
I (H_2)	0,10	$0,10 N_A$	$0,10 \times 2 = 0,20$	$0,10 \times 2 = 0,20$
II (N_2)	0,10	$0,10 N_A$	$0,10 \times 2 = 0,20$	$0,10 \times 28 = 2,80$
III (O_2)	0,10	$0,10 N_A$	$0,10 \times 2 = 0,20$	$0,10 \times 32 = \mathbf{3,20}$
IV (NO_2)	0,05	$0,05 N_A$	$0,05 \times 3 = 0,15$	$0,05 \times 46 = 2,30$
V (CO_2)	0,05	$0,05 N_A$	$0,05 \times 3 = 0,15$	$0,05 \times 44 = 2,20$

(a) — Falsa

I e III têm 0,20 mol de átomos, mas V tem apenas 0,15 mol ($0,05 \times 3$ átomos por molécula de CO_2).

(b) — Falsa

Com o mesmo volume, $\rho = m/V$ é proporcional à massa. As maiores massas estão nos frascos III (3,20 g) e II (2,80 g) — e não em IV e V.

(c) — Falsa

II tem 0,10 mol e IV tem 0,05 mol: o dobro de moléculas em II.

(d) — Verdadeira

Da equação dos gases ideais, com V e T fixos:

$$P = \frac{nRT}{V} \propto n$$

A pressão depende *apenas* da quantidade de matéria — a identidade química do gás é irrelevante. Como

$$n_{IV} = n_V = 0,05 < n_I = n_{II} = n_{III} = 0,10$$

os frascos IV e V estão, de fato, à menor pressão (exatamente metade da dos demais).

(e) — Falsa

O frasco IV tem 2,30 g, enquanto o III tem 3,20 g.

A ideia central da questão

É a hipótese de Avogadro em ação: volumes iguais de gases quaisquer, nas mesmas condições de P e T , contêm o mesmo número de *moléculas* — independentemente de massa, tamanho ou natureza química. Toda a questão se resolve separando o que depende de n (pressão, número de moléculas) do que depende de M (massa, densidade).

Resposta

Alternativa (d)

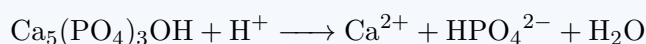
Parte B

Questões Analítico-Expositivas

Questão 11 — Apatita, esmalte dentário e cárie

Adaptada da 42ª Olimpíada Búlgara de Química.

A apatita é o nome dado a um grupo de minerais de fórmula geral $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{X}$. Dependendo se $\text{X} = \text{F}$, Cl ou OH , tem-se a fluoroapatita, a cloroapatita ou a hidroxiapatita. Todos são insolúveis em água, mas solúveis em ácido mineral. A hidroxiapatita tem densidade de $3,156 \text{ g mL}^{-1}$ e dissolve-se em ácido conforme a equação **não balanceada**:



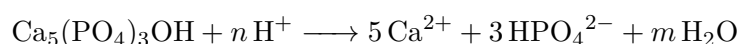
O esmalte dentário é composto principalmente de hidroxiapatita, e sua espessura na superfície de mastigação dos molares é de cerca de 2,5 mm. A cárie resulta da destruição do esmalte sob ação de agentes ácidos, sendo um dos principais o ácido láctico ($\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$, ácido 2-hidroxipropânico).

- Reescreva a equação acima, balanceada.
- Quantos miligramas de ácido láctico irão causar uma cárie com área (da cavidade) de 1 mm^2 ?
- Escreva as fórmulas estruturais do ácido láctico e do lactato de cálcio.
- Qual a área da cavidade dentária que seria necessária para produzir lactato de cálcio em quantidade suficiente para a neutralização do ácido clorídrico contido em 47,5 mL de suco gástrico, se a concentração de ácido clorídrico no suco gástrico é $0,12 \text{ g/L}$?

Resolução comentada

a) Balanceamento da dissolução ácida

Passo 1 — Fixar os coeficientes pelos elementos “âncora”. Cada fórmula unitária traz 5 átomos de Ca e 3 grupos fosfato:



Passo 2 — Determinar n pelo balanço de carga.

$$\begin{array}{ll} \text{Esquerda:} & 0 + n(+1) = +n \\ \text{Direita:} & 5(+2) + 3(-2) = +10 - 6 = +4 \end{array} \quad \Rightarrow \quad n = 4$$

Passo 3 — Determinar m pelo balanço de hidrogênio.

$$\underbrace{1}_{\text{OH}} + \underbrace{4}_{4\text{H}^+} = 5 \quad \text{e} \quad \underbrace{3}_{3\text{HPO}_4^{2-}} + 2m = 5 \implies m = 1$$

Conferência do oxigênio: esquerda = $3 \times 4 + 1 = 13$; direita = $3 \times 4 + 1 = 13$. ✓



b) Massa de ácido láctico para abrir 1 mm² de cárie

Passo 1 — Volume de esmalte destruído. A cavidade atravessa toda a espessura do esmalte:

$$V = A \times e = 1 \text{ mm}^2 \times 2,5 \text{ mm} = 2,5 \text{ mm}^3 = 2,5 \times 10^{-3} \text{ cm}^3$$

(pois $1 \text{ cm}^3 = 1000 \text{ mm}^3$).

Passo 2 — Massa de hidroxiapatita.

$$m = \rho V = 3,156 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \times 2,5 \times 10^{-3} \text{ cm}^3 = 7,89 \times 10^{-3} \text{ g} = 7,89 \text{ mg}$$

Passo 3 — Massa molar da hidroxiapatita.

$$\begin{aligned} M(\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}) &= 5(40) + 3[31 + 4(16)] + (16 + 1) \\ &= 200 + 3(95) + 17 = 200 + 285 + 17 = 502 \text{ g mol}^{-1} \end{aligned}$$

Passo 4 — Quantidade de matéria de apatita e de ácido.

$$n(\text{apatita}) = \frac{7,89 \times 10^{-3} \text{ g}}{502 \text{ g mol}^{-1}} = 1,572 \times 10^{-5} \text{ mol}$$

O ácido láctico é **monoprótico** e o item (a) mostra que são necessários 4 H⁺ por fórmula unitária:

$$n(\text{ác. láctico}) = 4 \times 1,572 \times 10^{-5} = 6,287 \times 10^{-5} \text{ mol}$$

Passo 5 — Converter em massa. $M(\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3) = 3(12) + 6(1) + 3(16) = 90 \text{ g mol}^{-1}$

$$m = 6,287 \times 10^{-5} \text{ mol} \times 90 \text{ g mol}^{-1} = 5,66 \times 10^{-3} \text{ g}$$

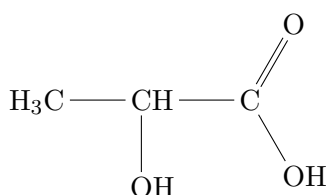
$$m(\text{ácido láctico}) \approx 5,7 \text{ mg}$$

Por que a fluoretação funciona

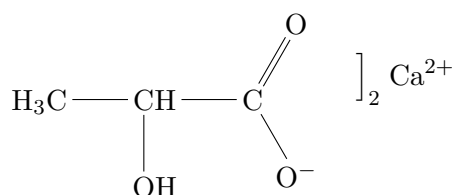
Trocando o OH⁻ pelo F⁻, forma-se fluoroapatita, Ca₅(PO₄)₃F. O íon fluoreto é menor e menos básico que a hidroxila, encaixa-se melhor na rede cristalina e a torna bem menos solúvel em meio ácido — é exatamente o princípio da Questão 5 desta mesma prova.

c) Fórmulas estruturais

Ácido láctico (ácido 2-hidroxiopropanoico), C₃H₆O₃: uma cadeia de três carbonos com a carboxila no C1 e a hidroxila no C2.



Lactato de cálcio, $\text{Ca}(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3)_2$: sal formado pela desprotonação da carboxila (não da hidroxila do C2, que é muito menos ácida). São necessários **dois** ânions lactato para neutralizar a carga $2+$ do cálcio:



ácido: $\text{CH}_3 - \text{CH}(\text{OH}) - \text{COOH}$ sal: $\text{Ca}(\text{CH}_3 - \text{CH}(\text{OH}) - \text{COO})_2$

Carbono assimétrico

O C2 do ácido láctico está ligado a quatro grupos diferentes ($-\text{H}$, $-\text{OH}$, $-\text{CH}_3$ e $-\text{COOH}$): é um **centro estereogênico**. Existem, portanto, os enantiômeros L -(+) e D -(−). O produzido nos músculos e pelas bactérias orais é predominantemente o L -láctico.

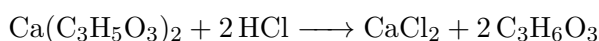
d) Área de cavidade que neutraliza o ácido do suco gástrico

Passo 1 — Quantidade de HCl a neutralizar.

$$m(\text{HCl}) = 0,12 \frac{\text{g}}{\text{L}} \times 0,0475 \text{ L} = 5,70 \times 10^{-3} \text{ g}$$

$$n(\text{HCl}) = \frac{5,70 \times 10^{-3} \text{ g}}{36,5 \text{ g mol}^{-1}} = 1,562 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

Passo 2 — Quantidade de lactato de cálcio necessária. A ação antiácida converte o ácido forte no ácido fraco:



Cada mol do sal consome 2 mol de HCl:

$$n(\text{lactato de Ca}) = \frac{1,562 \times 10^{-4}}{2} = 7,81 \times 10^{-5} \text{ mol}$$

Passo 3 — Quantidade de apatita que fornece esse cálcio. Pelo item (a), cada fórmula unitária de hidroxiapatita libera **5** Ca^{2+} , e cada Ca^{2+} origina um lactato de cálcio:

$$n(\text{apatita}) = \frac{7,81 \times 10^{-5}}{5} = 1,562 \times 10^{-5} \text{ mol}$$

Passo 4 — Voltar à geometria da cavidade.

$$m = 1,562 \times 10^{-5} \text{ mol} \times 502 \text{ g mol}^{-1} = 7,84 \times 10^{-3} \text{ g}$$

$$V = \frac{m}{\rho} = \frac{7,84 \times 10^{-3} \text{ g}}{3,156 \text{ g cm}^{-3}} = 2,484 \times 10^{-3} \text{ cm}^3 = 2,484 \text{ mm}^3$$

$$A = \frac{V}{e} = \frac{2,484 \text{ mm}^3}{2,5 \text{ mm}} = 0,994 \text{ mm}^2$$

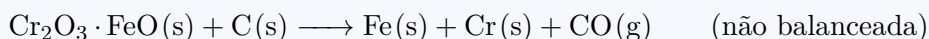
$$A \approx 1,0 \text{ mm}^2$$

Hipótese adotada e uma sutileza estequiométrica

O cálculo acima supõe que **todo** o Ca^{2+} liberado do esmalte é convertido em lactato de cálcio, o que exige ácido láctico em excesso. Se, em vez disso, exigíssemos o balanço estrito do item (b) — em que cada fórmula unitária consome apenas 4 lactatos e libera 5 Ca^{2+} —, o lactato seria o limitante (4 lactatos $\Rightarrow$ 2 mol de $\text{Ca}(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3)_2$ por fórmula unitária), e a área subiria para $\approx 2,5 \text{ mm}^2$. O valor redondo de 1 mm^2 obtido pela via do cálcio indica que essa era a leitura pretendida pela banca.

Questão 12 — Cromo: obtenção e eletrodeposição

O cromo ocorre em minérios como as cromitas. A espécie mineral chamada cromita propriamente dita tem fórmula $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{FeO}$. A partir dela, o cromo metálico pode ser obtido por aquecimento com carvão em forno elétrico:



Pode-se aplicar um revestimento de cromo em uma peça metálica por imersão em um tanque com solução de dicromato de potássio e aplicação de corrente elétrica.

- Indique o estado de oxidação do Cr na cromita propriamente dita.
- Escreva a equação química acima balanceada.

Se uma peça de aço é imersa em um tanque que contém 1 litro de uma solução $0,500 \text{ mol L}^{-1}$ de dicromato de potássio e submetida a uma corrente elétrica de $0,500 \text{ A}$ durante 20,00 minutos:

- Qual a massa de cromo que será depositada?
- Qual será a concentração da solução de dicromato de potássio remanescente?

Resolução comentada**a) Estado de oxidação do cromo na cromita**

A notação $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{FeO}$ indica um **óxido duplo**: a soma formal de dois óxidos simples. Basta analisar cada um separadamente.

Em Cr_2O_3 , com $\text{Nox}(\text{O}) = -2$:

$$2x + 3(-2) = 0 \Rightarrow 2x = +6 \Rightarrow x = +3$$

$$\text{Nox}(\text{Cr}) = +3 \quad (\text{e } \text{Nox}(\text{Fe}) = +2 \text{ no } \text{FeO})$$

Fórmula alternativa

A cromita é frequentemente escrita como FeCr_2O_4 , um espinélio em que o Fe^{2+} ocupa sítios tetraédricos e o Cr^{3+} , octaédricos. A carga total dos cátions, $(+2) + 2(+3) = +8$, equilibra os 4 O^{2-} .

b) Equação balanceada da redução carbotérmica

Escrevendo a cromita como Cr_2FeO_4 , o balanceamento sai direto do oxigênio: cada O é removido como uma molécula de CO, o que exige um C.



Conferência: Cr 2 = 2; Fe 1 = 1; O 4 = 4; C 4 = 4. ✓

Trata-se de uma oxirredução: o carbono oxida-se ($0 \rightarrow +2$) e ambos os metais reduzem-se (Cr : $+3 \rightarrow 0$; Fe : $+2 \rightarrow 0$). O produto industrial é o **ferrocromo**, liga usada diretamente na fabricação de aços inoxidáveis.

c) Massa de cromo depositada (eletrolise)

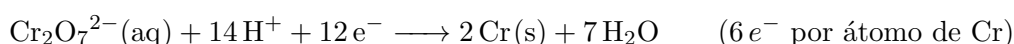
Passo 1 — Carga elétrica total (1ª lei de Faraday).

$$Q = It = 0,500 \text{ A} \times (20,00 \times 60) \text{ s} = 0,500 \times 1200 = 600 \text{ C}$$

Passo 2 — Quantidade de matéria de elétrons.

$$n(e^-) = \frac{Q}{F} = \frac{600 \text{ C}}{96485 \text{ C mol}^{-1}} = 6,219 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

Passo 3 — Semirreação catódica. No dicromato o cromo está como Cr(VI); para depositar cromo metálico ele precisa receber 6 elétrons:



$$n(\text{Cr}) = \frac{n(e^-)}{6} = \frac{6,219 \times 10^{-3}}{6} = 1,036 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

Passo 4 — Converter em massa.

$$m(\text{Cr}) = 1,036 \times 10^{-3} \text{ mol} \times 51,9 \text{ g mol}^{-1} = 5,38 \times 10^{-2} \text{ g}$$

$$m(\text{Cr}) = 5,38 \times 10^{-2} \text{ g} \approx 53,8 \text{ mg}$$

d) Concentração remanescente de dicromato

Passo 1 — Quantidade inicial.

$$n_0(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 0,500 \text{ mol L}^{-1} \times 1,00 \text{ L} = 0,500 \text{ mol}$$

Passo 2 — Quantidade consumida. Cada íon dicromato contém 2 átomos de cromo:

$$n_{\text{consumido}}(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) = \frac{n(\text{Cr})}{2} = \frac{1,036 \times 10^{-3}}{2} = 5,18 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

Passo 3 — Quantidade e concentração finais.

$$n_{\text{final}} = 0,500 - 5,18 \times 10^{-4} = 0,49948 \text{ mol}$$

Como o volume permanece 1,00 L:

$$[\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7]_{\text{final}} = 0,4995 \text{ mol L}^{-1} \approx 0,500 \text{ mol L}^{-1}$$

Interpretação prática

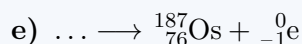
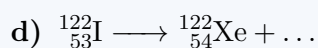
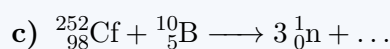
Apenas 0,10 % do dicromato foi consumido — o banho eletrolítico praticamente não se esgota em 20 minutos com essa corrente. É exatamente esse o princípio dos banhos industriais de cromagem: a solução é um reservatório enorme frente ao que se deposita, de modo que a taxa de deposição permanece constante ao longo de muitas peças.

Questão 13 — Transmutações nucleares

A primeira observação da transmutação de um núcleo foi feita por Ernest Rutherford, em 1919, e consistiu na transformação de núcleos de nitrogênio-14 em oxigênio-17. Sabendo que as reações de transmutação nuclear são representadas por uma equação onde são mencionados, nesta ordem, o **núcleo alvo**, a **partícula projétil**, o **núcleo remanescente** e a **partícula ejetada**, escreva:

- A equação nuclear da transmutação de nitrogênio-14 em oxigênio-17.
- A equação da transmutação de alumínio-27 em magnésio-24.

Complete e equilibre as seguintes equações nucleares:



Resolução comentada

As duas leis de conservação que resolvem tudo

Em qualquer equação nuclear conservam-se:

- (i) o número de massa A (ii) o número atômico Z

Some A e Z dos dois lados; o que faltar é a partícula procurada.

a) Nitrogênio-14 $\longrightarrow$ oxigênio-17

O projétil de Rutherford eram partículas α emitidas pelo rádio. Escrevendo com a incógnita:



$$A: 14 + 4 = 17 + A \implies A = 1$$

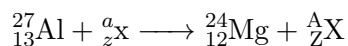
$$Z: 7 + 2 = 8 + Z \implies Z = 1$$

$A = 1$, $Z = 1$ é o **próton** (${}^1_1\text{H}$).



Em notação compacta: ${}^{14}\text{N}(\alpha, \text{p}){}^{17}\text{O}$. Foi este o experimento de 1919 que **descobriu o próton** e realizou a primeira transmutação artificial de um elemento — a velha ambição dos alquimistas, enfim cumprida.

b) Alumínio-27 $\longrightarrow$ magnésio-24



O número atômico *cai* de 13 para 12 e o número de massa cai 3 unidades. A combinação que fecha as contas é a entrada de um próton e a saída de uma partícula α :

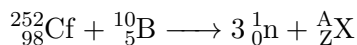
$$A: 27 + 1 = 24 + 4 = 28 \checkmark$$

$$Z: 13 + 1 = 12 + 2 = 14 \checkmark$$



Notação compacta: ${}^{27}\text{Al}(\text{p}, \alpha){}^{24}\text{Mg}$.

c) ${}^{252}\text{Cf}$ bombardeado com ${}^{10}\text{B}$



$$A: 252 + 10 = 3(1) + A \implies A = 262 - 3 = 259$$

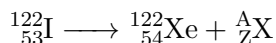
$$Z: 98 + 5 = 3(0) + Z \implies Z = 103$$

O elemento de $Z = 103$ é o **laurêncio** (Lr).



Esta é justamente uma das reações de síntese do laurêncio, último dos actínídeos, produzido em aceleradores de íons pesados.

d) Decaimento do iodo-122



$$A: 122 = 122 + A \implies A = 0$$

$$Z: 53 = 54 + Z \implies Z = -1$$

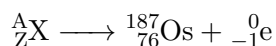
Massa nula e carga -1 : é um **elétron**, ou seja, uma partícula β^- (acompanhada de um antineutrino do elétron).



Como reconhecer de imediato

A constante e Z que **sobe** uma unidade é a assinatura inequívoca da emissão β^- : um nêutron do núcleo converteu-se em próton. Se Z *caísse* uma unidade com A constante, seria emissão de pósitron ou captura eletrônica.

e) Precursor do ósmio-187



$$A: A = 187 + 0 = 187$$

$$Z: Z = 76 + (-1) = 75$$

O elemento de $Z = 75$ é o **rênio** (Re).



O relógio rênio-ósmio

O ${}^{187}\text{Re}$ tem meia-vida de $\approx 4,2 \times 10^{10}$ anos — cerca de três vezes a idade do Universo. Essa lentidão o torna um cronômetro geológico precioso: a razão ${}^{187}\text{Os}/{}^{187}\text{Re}$ data meteoritos e depósitos minerais, e foi peça-chave na identificação da camada de irídio da extinção do Cretáceo.

Questão 14 — Um ácido diprótico hipotético

Considere uma solução de um ácido hipotético H_2X $0,010 \text{ mol L}^{-1}$ e calcule:

- a) O pH dessa solução, admitindo a ionização de apenas 1 próton.
- b) O pH da mesma solução, admitindo que os dois prótons se ionizam completamente.

Se em um experimento determina-se que o pH de uma solução $0,050 \text{ mol L}^{-1}$ desse ácido é 1,26:

- c) Compare as forças dos ácidos H_2X e HX^- .
- d) Uma solução do sal NaHX seria ácida, básica ou neutra?

Dados

$$\log 2 = 0,30 \quad \log 5 = 0,70 \quad \log 6 = 0,77$$

Resolução comentada**a) pH com ionização de apenas um próton**

Admitindo que somente a primeira ionização ocorre, e que ela é completa:

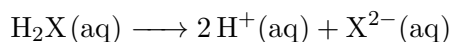


Cada mol de ácido libera 1 mol de H^+ :

$$[\text{H}^+] = 0,010 = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$$

$$\text{pH} = -\log(1,0 \times 10^{-2}) = 2,00$$

$\text{pH} = 2,00$

b) pH com ionização completa dos dois prótons

Agora cada mol de ácido libera 2 mol de H^+ :

$$[\text{H}^+] = 2 \times 0,010 = 2,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$$

$$\text{pH} = -\log(2,0 \times 10^{-2}) = -\log 2 - \log 10^{-2} = -0,30 + 2,00 = 1,70$$

$\text{pH} = 1,70$

Leitura dos dois limites

Os itens (a) e (b) delimitam o intervalo físico possível: qualquer ácido diprótico real, a $0,010 \text{ mol L}^{-1}$, terá pH *entre* 1,70 e 2,00 — mais próximo de 2,00 se a segunda ionização for desprezível, e mais próximo de 1,70 se ela for extensa.

c) Comparação entre as forças de H_2X e HX^-

Passo 1 — Estabelecer o valor de referência. Se *apenas* o primeiro próton se ionizasse (completamente) numa solução $0,050 \text{ mol L}^{-1}$:

$$[\text{H}^+] = 5,0 \times 10^{-2} \quad \Rightarrow \quad \text{pH} = 2 - \log 5 = 2,00 - 0,70 = 1,30$$

Passo 2 — Confrontar com o valor medido. O experimento fornece $\text{pH} = 1,26 < 1,30$: a solução é *ligeiramente mais ácida* do que a primeira ionização sozinha explicaria.

$$[\text{H}^+]_{\text{medido}} = 10^{-1,26} = 5,5 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$$

Passo 3 — Interpretar quantitativamente.

$$\begin{aligned} \text{de } \text{H}_2\text{X} \Rightarrow \text{HX}^- : & \quad 5,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1} \\ \text{excedente, de } \text{HX}^- \Rightarrow \text{X}^{2-} : & \quad 5,5 \times 10^{-2} - 5,0 \times 10^{-2} = 5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \end{aligned}$$

Ou seja, a **primeira** ionização é praticamente total (100 %), enquanto a **segunda** atinge apenas

$$\frac{5,0 \times 10^{-3}}{5,0 \times 10^{-2}} = 0,10 = 10 \%$$

Estimando K_{a2} :

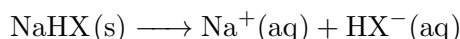
$$K_{a2} = \frac{[\text{H}^+][\text{X}^{2-}]}{[\text{HX}^-]} = \frac{(5,5 \times 10^{-2})(5,0 \times 10^{-3})}{4,5 \times 10^{-2}} = 6,1 \times 10^{-3}$$

$$K_{a1} \gg K_{a2} \approx 6 \times 10^{-3} : \text{H}_2\text{X} \text{ é ácido forte; } \text{HX}^- \text{ é ácido fraco}$$

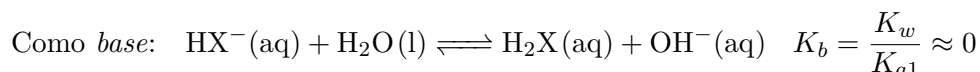
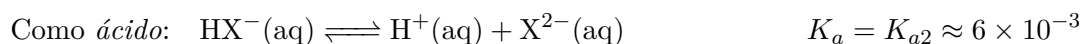
Por que sempre $K_{a1} > K_{a2}$. Arrancar o segundo próton significa removê-lo de uma espécie que já é *negativa* (HX^-), contra a atração eletrostática — enquanto o primeiro sai de uma espécie neutra. Em ácidos dipróticos reais a razão K_{a1}/K_{a2} é tipicamente de 10^4 a 10^6 . O par $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HSO}_4^-$ é o análogo real deste H_2X : o primeiro próton é forte, o segundo tem $K_{a2} = 1,2 \times 10^{-2}$.

d) Caráter de uma solução de NaHX

O sal dissocia-se totalmente:



O Na^+ vem de base forte (NaOH) e é um cátion **espectador** — não hidrolisa. Tudo depende do HX^- , que é **anfiprótico** e pode seguir dois caminhos concorrentes:



Como H_2X é ácido *forte*, sua base conjugada HX^- é **desprezivelmente básica**: K_{a1} é enorme, logo $K_b = K_w/K_{a1}$ é praticamente nulo. Sobra apenas o comportamento ácido.

$$K_a \gg K_b \quad \Rightarrow \quad \text{predomina a liberação de } \text{H}^+$$

$$\text{A solução de NaHX é ÁCIDA}$$

Contraste esclarecedor

Compare com o NaHCO_3 (bicarbonato de sódio), cuja solução é **básica**. Lá o ácido de origem (H_2CO_3) é fraco ($K_{a1} = 4,4 \times 10^{-7}$), de modo que $K_b = K_w/K_{a1} = 2,3 \times 10^{-8}$ *supera* $K_{a2} = 4,7 \times 10^{-11}$ — e o íon age como base. A regra geral para um ânion anfiprótico é comparar K_{a2} com K_w/K_{a1} : vence o maior.

Questão 15 — Análise de carbonato de bário contaminado

Em um laboratório há uma amostra de carbonato de bário contaminada com sulfato de bário. Para determinar a porcentagem de contaminante, um técnico tomou 10 g dessa amostra e reagiu com excesso de ácido clorídrico, produzindo 10,55 g de cloreto de bário.

- Escreva a equação da reação de carbonato de bário com o ácido clorídrico.
- Calcule o volume de gás desprendido em condições ambientes (1 atm e 27 °C).
- Determine a porcentagem de sulfato de bário na amostra.

Resolução comentada**A chave da análise**

O BaSO_4 é um dos sais mais insolúveis que se conhece ($K_{ps} = 1,1 \times 10^{-10}$) e, ao contrário do carbonato, **não reage com HCl** — o íon SO_4^{2-} é base fraca demais para ser protonada por ácido clorídrico. Logo, *todo* o bário que aparece como BaCl_2 veio exclusivamente do BaCO_3 . É isso que permite quantificar o contaminante por diferença.

a) Equação da reação

O carbonato é uma base de Brønsted e é decomposto por ácido forte, com efervescência:



O mecanismo em duas etapas é $\text{CO}_3^{2-} + 2\text{H}^+ \longrightarrow \text{H}_2\text{CO}_3$, seguido da decomposição $\text{H}_2\text{CO}_3 \longrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$, que ocorre espontaneamente porque o ácido carbônico é instável em solução.

b) Volume de CO_2 desprendido

Passo 1 — Massas molares.

$$M(\text{BaCl}_2) = 137,3 + 2(35,5) = 137,3 + 71,0 = 208,3 \text{ g mol}^{-1}$$

$$M(\text{BaCO}_3) = 137,3 + 12 + 3(16) = 197,3 \text{ g mol}^{-1}$$

Passo 2 — Quantidade de BaCl_2 formada.

$$n(\text{BaCl}_2) = \frac{10,55 \text{ g}}{208,3 \text{ g mol}^{-1}} = 5,065 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

Passo 3 — Estequiometria. Pela equação, a proporção $\text{BaCO}_3 : \text{BaCl}_2 : \text{CO}_2$ é 1:1:1:

$$n(\text{CO}_2) = n(\text{BaCl}_2) = 5,065 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

Passo 4 — Equação dos gases ideais.

$$T = 27 + 273 = 300 \text{ K}$$

$$V = \frac{nRT}{P} = \frac{(5,065 \times 10^{-2} \text{ mol})(0,082057 \text{ L atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1})(300 \text{ K})}{1 \text{ atm}}$$

$$V = 5,065 \times 10^{-2} \times 24,617 = 1,247 \text{ L}$$

$$V(\text{CO}_2) \approx 1,25 \text{ L}$$

c) Porcentagem de sulfato de bário**Passo 1 — Massa de BaCO₃ que originou o cloreto.**

$$m(\text{BaCO}_3) = n \times M = 5,065 \times 10^{-2} \text{ mol} \times 197,3 \text{ g mol}^{-1} = 9,993 \text{ g}$$

Passo 2 — Contaminante por diferença.

$$m(\text{BaSO}_4) = 10,000 - 9,993 = 0,007 \text{ g}$$

Passo 3 — Porcentagem.

$$\%(\text{BaSO}_4) = \frac{0,007 \text{ g}}{10 \text{ g}} \times 100 \% = 0,07 \%$$

$$\%(\text{BaSO}_4) \approx 0,07 \% \quad (\text{amostra praticamente pura})$$

Duas fragilidades do enunciado original

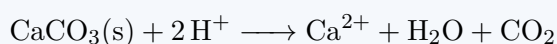
(i) O enunciado chama o BaCl₂ de “precipitado”, mas o cloreto de bário é **solúvel** em água ($\approx 36 \text{ g}/100 \text{ mL}$ a 20°C). Ele só pode ser recuperado como sólido após a *evaporação* da solução — é assim que a massa de 10,55 g deve ser entendida.

(ii) Os números fornecidos tornam a contaminação quase nula: se a amostra fosse 100 % BaCO₃, produziria $\frac{10}{197,3} \times 208,3 = 10,56 \text{ g}$ de BaCl₂ — praticamente o valor dado. O resultado de 0,07 % está correto para os dados do exame, mas está dentro do erro experimental de qualquer balança analítica, o que sugere um deslize numérico na elaboração da questão.

Questão 16 — Cálculos com solução de HCl

Calcule quantos mililitros de uma solução de HCl $0,250 \text{ mol L}^{-1}$ são necessários para:

- Preparar 100 mL de uma solução de HCl $0,100 \text{ mol L}^{-1}$.
- Neutralizar 50 mL de uma solução de Ba(OH)₂ $0,200 \text{ mol L}^{-1}$.
- Dissolver 0,200 g de CaCO₃(s), de acordo com a reação



Resolução comentada

Estratégia comum aos três itens

Em todos os casos o caminho é o mesmo: descobrir a **quantidade de matéria de HCl** exigida e, ao final, dividir pela concentração da solução estoque:

$$V = \frac{n(\text{HCl})}{0,250 \text{ mol L}^{-1}}$$

a) Preparo por diluição

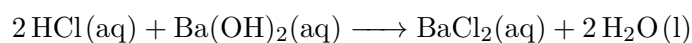
Na diluição, a **quantidade de matéria de soluto se conserva** — apenas acrescenta-se solvente:

$$\begin{aligned} n_{\text{antes}} &= n_{\text{depois}} \quad \Rightarrow \quad C_1 V_1 = C_2 V_2 \\ 0,250 \text{ mol L}^{-1} \times V_1 &= 0,100 \text{ mol L}^{-1} \times 0,100 \text{ L} \\ V_1 &= \frac{0,0100 \text{ mol}}{0,250 \text{ mol L}^{-1}} = 0,0400 \text{ L} \end{aligned}$$

$$V = 40,0 \text{ mL}$$

Procedimento: medir 40,0 mL com pipeta volumétrica, transferir para balão de 100 mL e completar com água destilada até o menisco.

b) Neutralização do hidróxido de bário



O ponto decisivo é que o Ba(OH)_2 é uma **díbase**: libera 2 OH^- por fórmula unitária.

$$n(\text{Ba(OH)}_2) = 0,200 \text{ mol L}^{-1} \times 0,0500 \text{ L} = 1,00 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

$$n(\text{OH}^-) = 2 \times 1,00 \times 10^{-2} = 2,00 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

Na neutralização completa, $n(\text{H}^+) = n(\text{OH}^-)$:

$$V = \frac{2,00 \times 10^{-2} \text{ mol}}{0,250 \text{ mol L}^{-1}} = 0,0800 \text{ L}$$

$$V = 80,0 \text{ mL}$$

c) Dissolução do carbonato de cálcio

$$M(\text{CaCO}_3) = 40 + 12 + 3(16) = 100 \text{ g mol}^{-1}$$

$$n(\text{CaCO}_3) = \frac{0,200 \text{ g}}{100 \text{ g mol}^{-1}} = 2,00 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

Pela equação fornecida, cada mol de carbonato consome **2** mol de H^+ :

$$n(\text{HCl}) = 2 \times 2,00 \times 10^{-3} = 4,00 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$V = \frac{4,00 \times 10^{-3} \text{ mol}}{0,250 \text{ mol L}^{-1}} = 1,60 \times 10^{-2} \text{ L}$$

$$V = 16,0 \text{ mL}$$

Erro clássico nos itens (b) e (c)

Esquecer o fator 2. Em (b) daria 40 mL e em (c), 8 mL — ambos exatamente metade do correto. Sempre confira quantos H^+ (ou OH^-) cada fórmula unitária realmente envolve antes de dividir pela concentração.