



NÚCLEO OLÍMPICO DE INCENTIVO AO CONHECIMENTO

OLIMPÍADA BRASILEIRA DE QUÍMICA • EXAME NACIONAL

Resolução Comentada OBQ 2011



Modalidade A | 16 questões resolvidas passo a passo

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

RESOLUÇÃO E EDIÇÃO

VITTORIO DALL'OLIO

2011

Gabarito rápido — Parte A

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

Convenções adotadas

Massas atômicas conforme a folha de dados do exame (g mol^{-1}): H=1,0; C=12,0; O=16,0; Na=23,0; Si=28,1; Ba=137,3. Onde o exame omite, adota-se N=14,0; S=32,1; Cl=35,5; K=39,1; Ca=40,1. $R = 0,082 \text{ dm}^3 \text{ atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$; $K_c(\text{H}_2\text{O}) = 1,86 \text{ }^\circ\text{C kg mol}^{-1}$.

Conferência com o material oficial

Parte A — as dez alternativas conferem com o gabarito publicado no caderno anual do Programa Nacional Olimpíadas de Química (*Comentários — edição 2011*, p. 59): **C, C, B, D, A, E, C, E, A, D**.

Parte B — os resultados desta resolução coincidem com as *Respostas escolhidas* publicadas no mesmo caderno: 13a.1 ($\Delta t_c = 3,72 \times 10^{-7} \text{ }^\circ\text{C}$), 13a.2 ($\pi = 4,89 \times 10^{-6} \text{ atm}$), 13b ($M \approx 1,43 \times 10^4 \text{ g mol}^{-1}$), 14a, 14b (SiO_2 limitante), 14c (4,01 g), 16a e 16b ($0,225 \text{ mol L}^{-1}$). O item 16c comporta duas leituras — ver a discussão na própria questão.

Parte A

Questões de Múltipla Escolha

Questão 1

É comum encontrarmos objetos que brilham no escuro, particularmente brinquedos de crianças. Tais objetos podem apresentar o sulfeto de zinco em sua constituição. Este fenômeno ocorre em razão de que alguns elétrons destes átomos absorvem energia luminosa e com isso saltam para níveis de energia mais externos. Esses elétrons retornam aos seus níveis de origem, liberando energia luminosa. Essa característica pode ser explicada considerando o modelo atômico proposto por:

- | | |
|---------------|----------------|
| a) Thomson | d) Marie Curie |
| b) Rutherford | e) Planck |
| c) Bohr | |

Resolução comentada

Palavras-chave do enunciado. “Saltam para níveis de energia mais externos” e “retornam aos seus níveis de origem, liberando energia luminosa”. Isso é, literalmente, a descrição do **salto quântico** — o postulado central do modelo de **Bohr** (1913).

Os três postulados de Bohr:

1. O elétron só pode ocupar órbitas de energia **quantizada** (níveis discretos), nas quais não irradia.
2. Ao absorver um quantum de energia, salta para um nível mais externo (estado *excitado*).
3. Ao retornar, emite a diferença de energia como um fóton:

$$\Delta E = E_{\text{final}} - E_{\text{inicial}} = h\nu$$

Por que não os demais:

- **Thomson (1898)** — modelo do “pudim de passas”: esfera positiva com elétrons incrustados. Não há níveis de energia, logo não explica emissão de luz em frequências definidas.
- **Rutherford (1911)** — modelo nuclear planetário. Prevê o núcleo, mas os elétrons poderiam ter *qualquer* energia; pior, pela eletrodinâmica clássica eles espiralariam para o núcleo em $\sim 10^{-11}$ s. Não explica espectros descontínuos.
- **Marie Curie** — pesquisou radioatividade (descobriu o polônio e o rádio); não propôs modelo atômico.
- **Planck (1900)** — introduziu a quantização da *energia radiante* ($E = h\nu$), base indispensável do trabalho de Bohr, mas não um modelo *atômico*.

O fenômeno real

O brilho prolongado dos brinquedos é **fosforescência**, e não simples fluorescência. No ZnS dopado com Cu ou Eu, o elétron excitado fica “preso” em um estado metaestável (armadilha na rede cristalina) e só decai lentamente — por isso o objeto continua brilhando minutos ou horas após ser retirado da luz.

Resposta

Alternativa (c) — Bohr

Questão 2

Até 1982, a pressão padrão era tomada como 1 atm (101 325 Pa) e a temperatura como 0 °C, e portanto o volume molar de um gás nas CNTP era 22,4 L/mol. A partir de 1982, a IUPAC alterou o valor da pressão padrão, de forma que as novas condições passaram a ser $T = 273,15$ K e $p = 100\,000$ Pa (1 bar). Assim, o valor recomendado hoje pela IUPAC para o volume molar é:

- | | |
|--|--|
| a) $V_m = 0,021631 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$ | d) $V_m = 0,035745 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$ |
| b) $V_m = 0,035845 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$ | e) $V_m = 0,027211 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$ |
| c) $V_m = 0,022711 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$ | |

Resolução comentada

Passo 1 — Escolher a constante coerente com as unidades do SI. Como a pressão está em pascal e o volume será em m^3 , usa-se

$$R = 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 8,314 \text{ Pa m}^3 \text{ K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

Passo 2 — Aplicar a equação dos gases ideais para 1 mol.

$$V_m = \frac{RT}{p} = \frac{(8,314 \text{ Pa m}^3 \text{ K}^{-1} \text{ mol}^{-1})(273,15 \text{ K})}{100\,000 \text{ Pa}}$$

$$V_m = \frac{2270,9}{100\,000} = 0,022711 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$$

Passo 3 — Confirmar pela via rápida. O antigo valor era 22,4 L/mol a 101 325 Pa. Como $V \propto 1/p$ a T constante:

$$V_m^{\text{novo}} = 22,4 \text{ L mol}^{-1} \times \frac{101\,325}{100\,000} = 22,4 \times 1,01325 = 22,70 \text{ L mol}^{-1}$$

$$22,71 \text{ L mol}^{-1} = 22,71 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} = 0,02271 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} \quad \checkmark$$

Cuidado com as unidades

$1 \text{ m}^3 = 1000 \text{ L}$. As alternativas (b), (d) e (e) estão uma ordem de grandeza fora do razoável; a (a) corresponderia a $21,6 \text{ L/mol}$, valor *menor* que o antigo — impossível, já que a pressão padrão **diminuiu** e o gás deve ocupar *mais* volume.

Resposta

$$V_m = 0,022711 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} = 22,711 \text{ L mol}^{-1} \Rightarrow \text{Alternativa (c)}$$

Questão 3

Para correção da acidez do solo, o procedimento de rotina é a calagem, através da incorporação de um **óxido básico**. É correto afirmar que esse óxido básico pode ser:

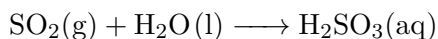
- | | |
|-------------------|-----------------|
| a) MgO_2 | d) NaO |
| b) CaO | e) CO |
| c) SO_2 | |

Resolução comentada

Critério. Óxidos **básicos** são os de metais de baixa eletronegatividade e baixo Nox (grupos 1 e 2, essencialmente): a ligação é predominantemente iônica e o íon O^{2-} livre reage com a água gerando OH^- . Óxidos de ametais são **ácidos**.

Análise alternativa por alternativa:

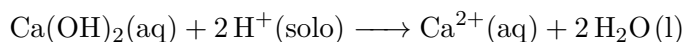
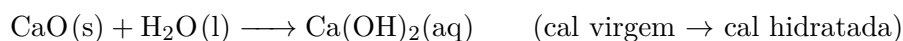
- **(a) MgO_2** — fórmula *incorreta*. O magnésio é do grupo 2, com Nox fixo +2; com O^{2-} forma MgO . A fórmula escrita corresponderia a um *peróxido*, que seria MgO_2 apenas se contivesse O_2^{2-} — espécie instável e sem uso em calagem. **Descartada.**
- **(c) SO_2** — óxido **ácido**. Em água forma ácido sulfuroso, *agravando* a acidez:



É, aliás, um dos causadores da chuva ácida. **Descartada.**

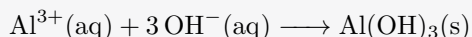
- **(d) NaO** — fórmula *inexistente*. O sódio tem Nox +1, formando Na_2O . **Descartada.**
- **(e) CO** — óxido **neutro** (ou indiferente): não reage com água nem forma sal com bases. Além disso é um gás altamente tóxico. **Descartada.**
- **(b) CaO** — a **cal virgem**, óxido básico por excelência. **Correta.**

Química da calagem. O CaO hidrata-se no solo e neutraliza a acidez:



Duplo benefício agronômico

Além de elevar o pH, a calagem **precipita o alumínio tóxico**:



O Al^{3+} livre é o principal responsável por atrofiar as raízes em solos ácidos — muito mais do que o próprio H^{+} . E o Ca^{2+} liberado é ele próprio um macronutriente.

Resposta

Alternativa (b) — CaO

Questão 4

A porcentagem de álcool adicionado à gasolina é regulamentada por lei, e recentemente foi estabelecido um novo padrão que é de 18 a 24 % (volume/volume). Quando 50 mL de água forem misturados a 50 mL de gasolina comercializada com o **máximo teor permitido** de álcool, será observada a formação de:

- a) 100 mL de uma mistura homogênea
- b) Duas fases de 50 mL cada
- c) Duas fases, sendo a mais densa de 38 mL
- d) Duas fases, sendo a mais densa de 62 mL
- e) Duas fases, sendo a mais densa de 74 mL

Resolução comentada

Passo 1 — Composição da gasolina comercial. “Máximo teor permitido” significa 24 % v/v de etanol:

$$V(\text{etanol}) = 0,24 \times 50 \text{ mL} = 12 \text{ mL}$$

$$V(\text{hidrocarbonetos}) = 50 - 12 = 38 \text{ mL}$$

Passo 2 — O que acontece ao adicionar água. O etanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) é uma molécula **anfífila**, mas com cadeia curtíssima: a hidroxila faz **ligações de hidrogênio** com a água, e essa interação domina. Já os hidrocarbonetos da gasolina são apolares e só interagem por forças de dispersão.

Resultado: o etanol **migra integralmente para a fase aquosa** (fenômeno da *extração líquido-líquido*), enquanto os hidrocarbonetos permanecem separados.

Passo 3 — Volumes das duas fases resultantes.

$$\text{Fase aquosa (água + etanol)} = 50 + 12 = \mathbf{62 \text{ mL}}$$

$$\text{Fase orgânica (hidrocarbonetos)} = \mathbf{38 \text{ mL}}$$

Passo 4 — Qual é a mais densa?

$$\rho(\text{água}) \approx 1,00 \text{ g cm}^{-3} \quad \rho(\text{gasolina}) \approx 0,75 \text{ g cm}^{-3}$$

A fase aquosa é a **inferior** (mais densa) e mede 62 mL.

O “teste da proveta”

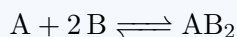
É exatamente este o ensaio usado pelos postos e pelo Inmetro para detectar adulteração. Mede-se 50 mL de gasolina, adiciona-se 50 mL de solução aquosa de NaCl e agita-se. O aumento do volume da fase aquosa *revela* o teor de álcool. Usa-se salmoura, e não água pura, porque o **efeito salting-out** força o etanol a se distribuir de forma mais completa e torna a interface mais nítida. Na alternativa (c), 38 mL é o volume da fase *menos* densa — a distratora para quem confunde as duas camadas.

Resposta

Duas fases; a mais densa (aquosa) com 62 mL $\Rightarrow$ Alternativa (d)

Questão 5

Supondo que a seguinte reação ocorra por meio de um mecanismo de uma **única etapa elementar** nas duas direções:



Sendo k_1 e k_2 as constantes, a uma determinada temperatura, para as reações direta e inversa, respectivamente, assinale a alternativa correta.

- a) $k_1/k_2 = k = [\text{AB}_2]/[\text{A}][\text{B}]^2$
- b) $k_1/k_2 = k = [\text{A}][\text{B}]^2/[\text{AB}_2]$
- c) $k_2/k_1 = k = [\text{AB}_2]^2/[\text{A}][\text{B}]$
- d) $k_2/k_1 = k = [\text{A}][\text{B}]^2/[\text{AB}_2]^2$
- e) $k_2 + k_1 = k' = [\text{AB}_2]/[\text{A}][\text{B}]^2$

Resolução comentada

Passo 1 — Escrever as leis de velocidade. A informação “etapa **elementar**” é o que autoriza ler os expoentes diretamente dos coeficientes estequiométricos (o que *não* é permitido em reações globais):

$$\begin{aligned} \text{Direta: } v_1 &= k_1 [\text{A}] [\text{B}]^2 \\ \text{Inversa: } v_2 &= k_2 [\text{AB}_2] \end{aligned}$$

Passo 2 — Impor a condição de equilíbrio. O equilíbrio químico é **dinâmico**: as duas reações continuam ocorrendo, mas com velocidades *iguais*, de modo que as concentrações não

mudam:

$$v_1 = v_2 \quad \implies \quad k_1 [A] [B]^2 = k_2 [AB_2]$$

Passo 3 — Isolar a razão das constantes.

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{[AB_2]}{[A] [B]^2} = K_c$$

O resultado reproduz exatamente a forma da constante de equilíbrio: produtos no numerador, reagentes no denominador, cada um elevado ao seu coeficiente.

Por que isso é importante

Esta dedução, devida a Guldberg e Waage, foi historicamente a **primeira justificativa** da lei da ação das massas — e mostra que a constante de equilíbrio não é um postulado isolado, mas uma *consequência* da cinética. Ela também explica por que um catalisador não desloca o equilíbrio: ao acelerar a reação direta, ele acelera a inversa na mesma proporção, de modo que k_1/k_2 permanece constante.

Sobre a alternativa (e): soma de constantes de velocidade não tem significado físico algum — as unidades de k_1 ($L^2 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}$) e de k_2 (s^{-1}) sequer são compatíveis.

Resposta

$$\frac{k_1}{k_2} = K_c = \frac{[AB_2]}{[A][B]^2} \Rightarrow \text{Alternativa (a)}$$

Questão 6

O volume de ácido nítrico $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ necessário para neutralizar uma mistura de 0,40 g de hidróxido de sódio e 1,71 g de hidróxido de bário é:

- a) 20 mL b) 30 mL c) 50 mL d) 200 mL e) 300 mL

Resolução comentada

Ideia central. Numa neutralização completa, o que precisa ser igualado é a quantidade de matéria de H^+ e de OH^- — e não a de “ácido” e “base”. É preciso, portanto, contar quantas hidroxilas cada base fornece.

Passo 1 — OH^- vindo do NaOH (monobase).

$$M(\text{NaOH}) = 23,0 + 16,0 + 1,0 = 40,0 \text{ g mol}^{-1}$$

$$n(\text{NaOH}) = \frac{0,40 \text{ g}}{40,0 \text{ g mol}^{-1}} = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \implies n_1(OH^-) = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

Passo 2 — OH^- vindo do $Ba(OH)_2$ (dibase).

$$M(\text{Ba(OH)}_2) = 137,3 + 2(16,0 + 1,0) = 137,3 + 34,0 = 171,3 \text{ g mol}^{-1}$$

$$n(\text{Ba}(\text{OH})_2) = \frac{1,71 \text{ g}}{171,3 \text{ g mol}^{-1}} = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

$$n_2(\text{OH}^-) = 2 \times 1,0 \times 10^{-2} = 2,0 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

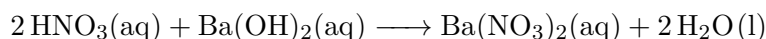
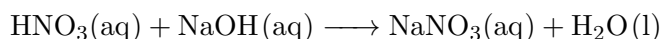
Passo 3 — Total de hidroxilas.

$$n_{\text{total}}(\text{OH}^-) = 1,0 \times 10^{-2} + 2,0 \times 10^{-2} = 3,0 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

Passo 4 — Volume de HNO_3 . O ácido nítrico é **monoprótico**: $n(\text{H}^+) = n(\text{HNO}_3)$.

$$V = \frac{n(\text{HNO}_3)}{C} = \frac{3,0 \times 10^{-2} \text{ mol}}{0,1 \text{ mol L}^{-1}} = 0,30 \text{ L} = 300 \text{ mL}$$

Equações envolvidas:



Armadilha

Quem esquece o fator 2 do $\text{Ba}(\text{OH})_2$ soma $1,0 \times 10^{-2} + 1,0 \times 10^{-2} = 2,0 \times 10^{-2} \text{ mol}$ e obtém 200 mL — exatamente a alternativa (d). O “0,40 g” e o “1,71 g” foram escolhidos justamente para dar 10^{-2} mol de *cada base*, deixando o fator 2 como único discriminante.

Resposta

$$V = 300 \text{ mL} \Rightarrow \text{Alternativa (e)}$$

Questão 7

O etanol anidro pode ser obtido a partir do etanol 96° GL por tratamento com cal virgem, CaO . A cal virgem reage com a água conforme a equação abaixo, desidratando o etanol:



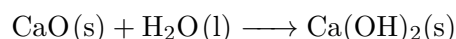
Sobre esse processo é CORRETO afirmar que:

- o hidróxido de cálcio formado reage com o etanol.
- o óxido de cálcio reage com etanol para retirar a água.
- o hidróxido de cálcio formado pode ser separado por filtração.
- a mistura obtida após a reação é uma mistura homogênea.
- o óxido de cálcio atua como um agente redutor.

Resolução comentada

O problema a resolver. Etanol e água formam uma **mistura azeotrópica** de composição 95,6 % m/m em etanol, que ferve a 78,2 °C — abaixo do ponto de ebulição de ambos os componentes puros. Nenhuma destilação simples, por mais eficiente, ultrapassa essa barreira. É por isso que se recorre a um **agente químico dessecante**.

Como o CaO resolve. O óxido de cálcio sequestra a água *quimicamente* — não por destilação —, convertendo-a em um sólido:

**(c) — Correta**

Repare nos estados físicos na própria equação do enunciado: reagente **sólido**, produto **sólido**. O Ca(OH)_2 é praticamente insolúvel em etanol (e pouco solúvel mesmo em água, $K_{ps} = 5,5 \times 10^{-6}$), permanecendo em suspensão. Trata-se de um sistema **heterogêneo** sólido-líquido, e a separação natural é a **filtração** (na prática, filtra-se e depois destila-se o etanol recolhido).

(a) — Falsa

O etanol é um ácido extremamente fraco ($pK_a \approx 16$, comparável ao da água). O Ca(OH)_2 é base fraca demais para desprotoná-lo em extensão apreciável — não há formação de etóxido de cálcio nessas condições. Se reagisse, aliás, o processo destruiria justamente o produto desejado.

(b) — Falsa

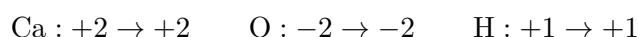
Inverte o mecanismo: o CaO reage com a **água**, e não com o etanol. A própria equação do enunciado deixa isso explícito.

(d) — Falsa

Justamente o contrário: há um sólido disperso no líquido, o que caracteriza uma mistura **heterogênea**. Fosse homogênea, o item (c) seria impossível.

(e) — Falsa

Não há oxirredução alguma. Confira os números de oxidação antes e depois:



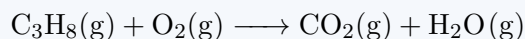
Nenhum Nox se altera — é uma reação ácido-base de Lewis (o O^{2-} é a base; a água, o ácido).

Resposta

Alternativa (c)

Questão 8

A combustão completa do propano ocorre segundo a equação não balanceada:



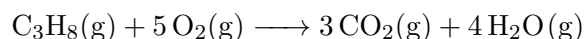
A relação entre os volumes de $\text{O}_2(\text{g})$ consumido e de $\text{CO}_2(\text{g})$ produzido é de:

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

Resolução comentada

Passo 1 — Balancear. Partindo de 1 mol de C_3H_8 :

- $3 \text{ C} \Rightarrow 3 \text{ CO}_2$;
- $8 \text{ H} \Rightarrow 4 \text{ H}_2\text{O}$;
- oxigênio nos produtos: $3 \times 2 + 4 \times 1 = 10 \text{ átomos} \Rightarrow 5 \text{ O}_2$.



Passo 2 — Da estequiometria molar para a volumétrica. Todas as espécies pedidas são **gases nas mesmas condições** de P e T . Pela hipótese de Avogadro, volumes iguais contêm o mesmo número de mols, logo

$$V \propto n$$

e os coeficientes estequiométricos podem ser lidos *diretamente* como proporção de volumes:

$$\frac{V(\text{O}_2)}{V(\text{CO}_2)} = \frac{n(\text{O}_2)}{n(\text{CO}_2)} = \frac{5}{3}$$

Condição de validade

Essa leitura direta só vale porque H_2O aparece como **vapor** (g) e todas as espécies estão à mesma P e T . Se a água fosse líquida, ela sairia da contagem gasosa — o que não afeta esta razão específica, mas alteraria, por exemplo, a variação total de volume da reação ($\Delta n_{\text{gás}} = 7 - 6 = +1$ com água gasosa; -2 com água líquida).

Resposta

$$V(\text{O}_2) : V(\text{CO}_2) = 5:3 \Rightarrow \text{Alternativa (e)}$$

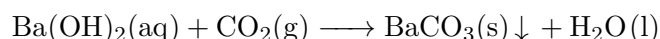
Questão 9

A quantidade de gás carbônico produzida pela respiração de seres vivos pode ser acompanhada através da reação desse gás com uma solução saturada de hidróxido de bário, medindo-se o aumento de massa dessa solução. Esse aumento de massa se deve à:

- a) formação de carbonato de bário.
- b) adsorção do CO_2 pela água.
- c) formação de ácido carbônico.
- d) precipitação do hidróxido de bário.
- e) formação de óxido de bário.

Resolução comentada

A reação — a clássica “água de barita”.



O CO_2 , óxido ácido, é capturado pela base forte formando um carbonato **insolúvel** ($K_{ps}(\text{BaCO}_3) = 5,0 \times 10^{-9}$), que se manifesta como turvação branca.

Por que a massa aumenta. O sistema (solução + precipitado) ganha exatamente a massa do CO_2 que foi absorvido do ar — matéria que estava na fase gasosa e passou para a fase condensada. Pesar o frasco antes e depois quantifica diretamente a respiração:

$$\Delta m = m(\text{CO}_2 \text{ absorvido}) \implies n(\text{CO}_2) = \frac{\Delta m}{44 \text{ g mol}^{-1}}$$

A **força motriz** que torna a captura praticamente total é justamente a precipitação do BaCO_3 : ao remover o carbonato da solução, o equilíbrio é puxado continuamente no sentido da absorção (princípio de Le Chatelier).

Eliminando as demais:

- (b) confunde *adsorção* (adesão à *superfície*) com *absorção*. Além disso, a mera dissolução física do CO_2 em água é pequena e reversível — insuficiente para uma medida analítica confiável. **Falsa.**
- (c) o H_2CO_3 é apenas um *intermediário* instável e minoritário; em meio fortemente básico ele é imediatamente neutralizado. Não é ele que se acumula. **Falsa.**
- (d) o $\text{Ba}(\text{OH})_2$ é *consumido*, não precipitado. A solução era saturada, de modo que a base já estava dissolvida; retirá-la do meio *diminuiria* a massa dissolvida, não a aumentaria. **Falsa.**
- (e) BaO é obtido apenas por decomposição térmica a temperaturas elevadas, jamais em solução aquosa — em contato com água ele se converteria de volta em $\text{Ba}(\text{OH})_2$. **Falsa.**

Por que barita e não cal

A mesma reação ocorre com $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (água de cal), mas o $\text{Ba}(\text{OH})_2$ é **bem mais solúvel** (3,9 g/100 mL a 20 °C, contra 0,17 do hidróxido de cálcio). Uma solução saturada de barita contém, portanto, muito mais base disponível e captura muito mais CO_2 antes de saturar — o que a torna preferível em medidas quantitativas.

Resposta

Alternativa (a) — formação de BaCO_3

Questão 10

Uma amostra de um ácido diprótico pesando 12,25 g foi dissolvida em água e o volume da solução completado para 500 mL. Se 25,0 mL desta solução são neutralizados com 12,5 mL de uma solução de KOH $1,00 \text{ mol L}^{-1}$, a massa molar desse ácido, considerando que os dois prótons foram neutralizados, é igual a:

- a) 2,25 b) 24,5 c) 49,0 d) 98,0 e) 122,5

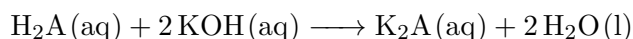
Resolução comentada

Passo 1 — Quantidade de base gasta na alíquota.

$$n(\text{KOH}) = 1,00 \text{ mol L}^{-1} \times 0,0125 \text{ L} = 1,25 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

Como o KOH é monobase, $n(\text{OH}^-) = 1,25 \times 10^{-2} \text{ mol}$.

Passo 2 — Quantidade de ácido na alíquota de 25,0 mL. O ácido é **diprótico** (H_2A), logo cada mol consome 2 mol de base:



$$n_{25}(\text{ácido}) = \frac{n(\text{OH}^-)}{2} = \frac{1,25 \times 10^{-2}}{2} = 6,25 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

Passo 3 — Escalar para o balão de 500 mL. A alíquota é $\frac{25,0}{500} = \frac{1}{20}$ do total:

$$n_{500}(\text{ácido}) = 20 \times 6,25 \times 10^{-3} = 0,125 \text{ mol}$$

Passo 4 — Massa molar.

$$M = \frac{m}{n} = \frac{12,25 \text{ g}}{0,125 \text{ mol}} = 98,0 \text{ g mol}^{-1}$$

Que ácido é esse?

$M = 98,0 \text{ g mol}^{-1}$ com dois prótons ionizáveis identifica o **ácido sulfúrico**:

$$M(\text{H}_2\text{SO}_4) = 2(1,0) + 32,1 + 4(16,0) = 98,1 \text{ g mol}^{-1}$$

O H_3PO_4 (98,0) tem a mesma massa molar, mas é *triprótico*.

Erro de impressão no caderno original

No caderno da prova as alternativas aparecem rotuladas como “a) b) c) **c)** e)” — a quarta opção foi impressa com a letra *c* repetida. A resposta correta é o valor 98,0, que ocupa a **quarta** posição da lista.

Armadilhas numéricas. Esquecer o fator 2 da diprotia leva a 196 g mol^{-1} (ausente das opções); aplicá-lo duas vezes leva a 49,0, a alternativa (c). Esquecer de escalar de 25 mL para 500 mL leva a 1960.

Resposta

$$M = 98,0 \text{ g mol}^{-1} \Rightarrow \text{quarta alternativa (98,0)}$$

Parte B

Questões Analítico-Expositivas

Questão 11 — Periodicidade

Considerando os 3 elementos (A, B e C) indicados na tabela periódica abaixo, determine:

	A														B		
		C															

- a) O átomo que apresenta:
- a.1) o maior raio atômico;
 - a.2) a maior afinidade eletrônica;
 - a.3) a maior energia de ionização.
- b) A fórmula do composto formado entre:
- b.1) o átomo A e o átomo B;
 - b.2) o átomo B e o flúor;
 - b.3) o átomo C e o oxigênio.

Resolução comentada

Identificação prévia dos três elementos

Lendo as posições na grade:

Símbolo	Grupo	Período	Elemento	Configuração de valência
A	1	3	Na (sódio)	[Ne] $3s^1$
B	16	3	S (enxofre)	[Ne] $3s^2 3p^4$
C	2	4	Ca (cálcio)	[Ar] $4s^2$

a.1) Maior raio atômico

O raio atômico **cresce para a esquerda e para baixo** na tabela: aumenta com o número

quântico principal n (mais camadas) e diminui com a carga nuclear efetiva Z_{ef} ao longo de um período.

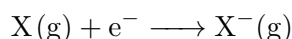
- S e Na estão no *mesmo* período. Como o enxofre está muito mais à direita, tem Z_{ef} bem maior e é **muito menor** que o sódio.
- Ca está um período *abaixo* do Na (camada $4s$ contra $3s$), o que o faria maior; mas está uma casa à direita, o que o faria menor. **O efeito da camada extra domina.**

$$r(\text{Ca}) = 197 \text{ pm} > r(\text{Na}) = 186 \text{ pm} \gg r(\text{S}) = 104 \text{ pm}$$

Maior raio atômico: **C (Ca)**

a.2) Maior afinidade eletrônica

A afinidade eletrônica mede a energia liberada quando um átomo gasoso *captura* um elétron:



Ela cresce da esquerda para a direita: elementos próximos de completar o octeto ganham muita estabilidade ao receber um elétron.

- S ($3s^2 3p^4$) precisa de apenas 2 elétrons para atingir a configuração do argônio — recebe o primeiro avidamente.
- Na e Ca são metais: sua tendência natural é *perder* elétrons, não ganhar. O Ca, com subnível $4s$ completo, tem afinidade praticamente nula (formalmente negativa).

$$\text{S} : 200 \text{ kJ mol}^{-1} \quad \text{Na} : 53 \text{ kJ mol}^{-1} \quad \text{Ca} : \approx 2 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Maior afinidade eletrônica: **B (S)**

a.3) Maior energia de ionização

A EI é o oposto: a energia *necessária* para arrancar um elétron. Cresce para a direita e para cima, exatamente onde o raio é menor e Z_{ef} é maior.

- Na tem um único elétron $3s^1$ sobre um caroço de gás nobre — perdê-lo confere a configuração estável do neônio. EI mínima.
- Ca perde $4s^2$ com relativa facilidade; além disso o elétron está mais distante do núcleo.
- S tem o menor raio e o maior Z_{ef} do trio.

$$\text{S} : 1000 \text{ kJ mol}^{-1} > \text{Ca} : 590 \text{ kJ mol}^{-1} > \text{Na} : 496 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Maior energia de ionização: **B (S)**

Coerência interna

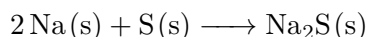
Não é coincidência que B lidere *ambas* as propriedades energéticas: EI alta e afinidade eletrônica alta caminham juntas — são as duas faces do mesmo Z_{ef} elevado. Sua combinação é justamente o que define a **eletronegatividade** (escala de Mulliken).

b.1) Composto entre A (Na) e B (S)

Metal alcalino + calcogênio $\Rightarrow$ composto iônico. Cada sódio cede 1 elétron; cada enxofre recebe 2:



Pela eletroneutralidade são necessários **dois** cátions por ânion:

**b.2) Composto entre B (S) e o flúor**

Aqui os dois são ametais: a ligação é **covalente**. O enxofre, por pertencer ao 3º período, dispõe de orbitais $3d$ e admite **camada de valência expandida**, podendo acomodar até 6 ligações. O composto mais estável e representativo é:



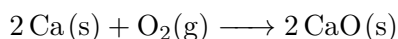
Geometria **octaédrica** (AX_6 , hibridação sp^3d^2), molécula apolar. É um gás excepcionalmente inerte, usado como isolante elétrico em subestações — e um gás de efeito estufa potentíssimo.

Outras estequiometrias aceitáveis

O enxofre também forma SF_4 (AX_4E , gangorra) e SF_2 (AX_2E_2 , angular). Qualquer uma seria defensável, mas o SF_6 é o termo mais estável da série e o esperado como resposta. Note o contraste com o oxigênio, do 2º período, que *não* tem orbitais d acessíveis e por isso só forma OF_2 .

b.3) Composto entre C (Ca) e o oxigênio

Metal alcalinoterroso + oxigênio $\Rightarrow$ óxido iônico. As cargas $+2$ e -2 se cancelam na proporção 1:1:



É exatamente o óxido básico da Questão 3 desta mesma prova.

Questão 12 — Estruturas de Lewis e geometria

Para cada uma das espécies químicas abaixo:



a) Escreva a estrutura de Lewis.

b) Indique:

b.1) a hibridação do átomo central;

- b.2) o número de pares de elétrons não ligantes sobre o átomo central;
- b.3) o número de ligações sigma e de ligações pi envolvendo o átomo central;
- b.4) a geometria em torno do átomo central.

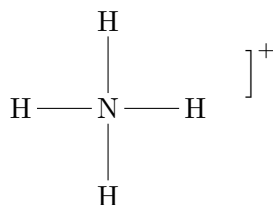
Resolução comentada

Roteiro aplicado a todas as espécies

(1) Contar os elétrons de valência totais, *somando* a carga negativa e *subtraindo* a positiva. (2) Distribuir formando o esqueleto σ e completando os octetos dos ligantes. (3) Sobras viram pares isolados no átomo central; faltas viram ligações π . (4) Domínios eletrônicos (σ + pares isolados) fixam a hibridação e a geometria.

I) Íon amônio, NH_4^+

Contagem: $5(\text{N}) + 4 \times 1(\text{H}) - 1(\text{carga } +) = 8 \text{ elétrons} = 4 \text{ pares}$. Todos os quatro pares formam ligações N–H; não sobra nenhum.

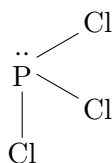


Uma das quatro ligações é **dativa**: o nitrogênio da amônia doa seu par isolado ao H^+ . Formadas, porém, as quatro ligações são **rigorosamente idênticas**.

Hibridação: sp^3 Pares isolados: 0
 Ligações: 4 σ , 0 π Geometria: **tetraédrica** ($109,5^\circ$)

II) Tricloreto de fósforo, PCl_3

Contagem: $5(\text{P}) + 3 \times 7(\text{Cl}) = 26 \text{ elétrons} = 13 \text{ pares}$. Três pares nas ligações P–Cl, nove completando os octetos dos cloros, e **um sobra** sobre o fósforo.



(os dois pontos sobre o fósforo representam o par de elétrons não ligante)

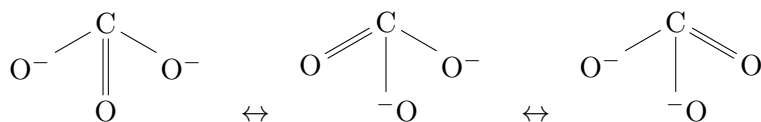
Hibridação: sp^3 Pares isolados: 1
 Ligações: 3 σ , 0 π Geometria: **piramidal trigonal** ($\approx 100^\circ$)

O par isolado ocupa um dos quatro vértices do tetraedro eletrônico, mas *não* conta para a geometria molecular. Como ele repele mais que os pares ligantes, o ângulo Cl–P–Cl fecha abaixo dos $109,5^\circ$ ideais. Molécula **polar**.

III) Íon carbonato, CO_3^{2-}

Contagem: $4(\text{C}) + 3 \times 6(\text{O}) + 2(\text{carga}) = 24 \text{ elétrons} = 12 \text{ pares}$.

Três ligações σ C–O usam 3 pares; completar os octetos dos três oxigênios exigiria 9 pares, totalizando 12 — mas então o carbono ficaria com apenas 6 elétrons. Um dos oxigênios cede um par para formar uma **ligação π** .



(três estruturas de ressonância **equivalentes**; a estrutura real é a média ponderada delas)

Hibridação: sp^2 Pares isolados: 0
 Ligações: 3 σ , 1 π Geometria: **trigonal plana** (120°)

Ressonância e ordem de ligação

Não existe uma dupla “fixa”. O orbital p não hibridizado do carbono superpõe-se *simultaneamente* aos três oxigênios, formando um sistema π **deslocalizado**. Todas as três ligações C–O são idênticas, com ordem de ligação

$$OL = \frac{4 \text{ ligações}}{3 \text{ posições}} = 1,33$$

e comprimento 129 pm — intermediário entre C–O simples (143 pm) e C=O dupla (123 pm). O íon é **apolar** por simetria D_{3h} .

IV) Íon nitrato, NO_3^-

Contagem: $5(\text{N}) + 3 \times 6(\text{O}) + 1(\text{carga}) = 24$ elétrons — exatamente as mesmas 24 do carbonato.

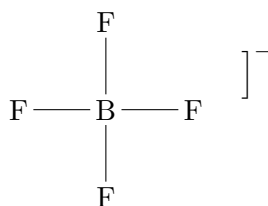
O NO_3^- e o CO_3^{2-} são, portanto, **isoeletrônicos**, e tudo que vale para um vale para o outro:

Hibridação: sp^2 Pares isolados: 0
 Ligações: 3 σ , 1 π Geometria: **trigonal plana** (120°)

Também com três estruturas de ressonância, ordem de ligação 1,33 e íon apolar. A única diferença é a carga nuclear do átomo central, que torna as ligações N–O (124 pm) um pouco mais curtas.

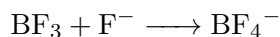
V) Íon tetrafluoroborato, BF_4^-

Contagem: $3(\text{B}) + 4 \times 7(\text{F}) + 1(\text{carga}) = 32$ elétrons = 16 pares. Quatro nas ligações B–F e doze completando os octetos dos flúores. Nada sobra no boro.



Hibridação: sp^3 Pares isolados: 0
 Ligações: 4 σ , 0 π Geometria: **tetraédrica** ($109,5^\circ$)

Note que o boro do BF_3 é sp^2 e deficiente em elétrons (só 6); ao receber o par isolado de um F^- — reação ácido–base de **Lewis** — ele completa o octeto e **muda de hibridação**, $sp^2 \rightarrow sp^3$:



É exatamente o mesmo fenômeno do ácido bórico visto em outras provas da OBQ.

Quadro-resumo

Espécie	e^- val.	Hibridação	Pares isolados	σ / π	Geometria
I NH_4^+	8	sp^3	0	4 / 0	tetraédrica
II PCl_3	26	sp^3	1	3 / 0	piramidal trigonal
III CO_3^{2-}	24	sp^2	0	3 / 1	trigonal plana
IV NO_3^-	24	sp^2	0	3 / 1	trigonal plana
V BF_4^-	32	sp^3	0	4 / 0	tetraédrica

Padrão a memorizar

Todas as espécies sp^3 da lista com 0 pares isolados são tetraédricas (NH_4^+ , BF_4^-); a única com par isolado é piramidal (PCl_3). As espécies sp^2 são planas e trazem sempre uma ligação π deslocalizada. Espécies **isoeletrônicas** com o mesmo número de ligantes têm sempre a mesma geometria — daí CO_3^{2-} , NO_3^- e também BO_3^{3-} e SO_3 serem todos trigonais planos.

Questão 13 — Propriedades coligativas de uma macromolécula

Uma macromolécula biológica foi isolada de uma fonte natural em quantidade muito pequena e sua massa molar foi determinada como sendo $4,0 \times 10^5 \text{ g mol}^{-1}$. Para uma solução preparada pela dissolução de 0,8 mg dessa macromolécula em 10,0 g de água:

- a) Calcule:
- o ponto de congelamento;
 - a pressão osmótica, a 25°C .
- b) Suponha que a massa molar dessa macromolécula não fosse conhecida e que se pretendesse calculá-la a partir da determinação da pressão osmótica da solução citada acima, e que fosse cometido um erro de 0,1 torr na medida dessa pressão osmótica. Qual seria o valor encontrado para a massa molar da macromolécula?

Dados

$$R = 0,082 \text{ dm}^3 \text{ atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \quad K_c(\text{H}_2\text{O}) = 1,86^\circ\text{C kg mol}^{-1} \quad 1 \text{ atm} = 760 \text{ torr}$$

Resolução comentada**Ponto de partida — quantidade de matéria de soluto**

$$n = \frac{m}{M} = \frac{0,8 \times 10^{-3} \text{ g}}{4,0 \times 10^5 \text{ g mol}^{-1}} = 2,0 \times 10^{-9} \text{ mol}$$

Duas bilionésimas de mol. Guarde esse número — ele explica tudo o que vem a seguir.

a.1) Ponto de congelamento

Passo 1 — Molalidade. A macromolécula é um não eletrólito ($i = 1$: não se dissocia).

$$W = \frac{n}{m_{\text{solvente}}} = \frac{2,0 \times 10^{-9} \text{ mol}}{10,0 \times 10^{-3} \text{ kg}} = 2,0 \times 10^{-7} \text{ mol kg}^{-1}$$

Passo 2 — Abaixamento crioscópico.

$$\Delta T_c = K_c \cdot W \cdot i = 1,86 \frac{^\circ\text{C kg}}{\text{mol}} \times 2,0 \times 10^{-7} \frac{\text{mol}}{\text{kg}} = 3,7 \times 10^{-7} ^\circ\text{C}$$

Passo 3 — Temperatura de congelamento.

$$T_c = 0,00 - 3,7 \times 10^{-7} = -3,7 \times 10^{-7} ^\circ\text{C}$$

$$T_c \approx -3,7 \times 10^{-7} ^\circ\text{C} \quad (\text{praticamente } 0 ^\circ\text{C})$$

Por que a crioscopia é inútil aqui

Um abaixamento de $0,00000037 ^\circ\text{C}$ é cerca de **mil vezes menor** que a sensibilidade do melhor termômetro de laboratório ($\pm 0,001 ^\circ\text{C}$). A crioscopia é, portanto, **completamente inadequada** para determinar massas molares de macromoléculas — serve bem apenas para solutos pequenos, de M na casa das centenas.

a.2) Pressão osmótica a $25 ^\circ\text{C}$

Passo 1 — Volume da solução. Sendo extremamente diluída, o volume é essencialmente o da água ($\rho \approx 1,0 \text{ g mL}^{-1}$):

$$V \approx 10,0 \text{ mL} = 1,00 \times 10^{-2} \text{ dm}^3$$

Passo 2 — Equação de van't Hoff.

$$\pi = \frac{nRT}{V} = \frac{(2,0 \times 10^{-9} \text{ mol})(0,082 \text{ dm}^3 \text{ atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1})(298 \text{ K})}{1,00 \times 10^{-2} \text{ dm}^3}$$

$$\pi = \frac{4,887 \times 10^{-8} \text{ dm}^3 \text{ atm}}{1,00 \times 10^{-2} \text{ dm}^3} = 4,89 \times 10^{-6} \text{ atm}$$

Passo 3 — Converter para torr.

$$\pi = 4,89 \times 10^{-6} \text{ atm} \times 760 \frac{\text{torr}}{\text{atm}} = 3,7 \times 10^{-3} \text{ torr}$$

$$\pi = 4,9 \times 10^{-6} \text{ atm} = 3,7 \times 10^{-3} \text{ torr}$$

A osmometria é bem melhor — mas nem tanto

Compare as ordens de grandeza: a crioscopia dá 10^{-7} da unidade medida ($^\circ\text{C}$), enquanto a osmometria dá 10^{-3} da sua (torr). A pressão osmótica é a propriedade coligativa **mais sensível**, e por isso é a de escolha para polímeros e proteínas. Ainda assim, como o item (b) vai mostrar, $3,7 \times 10^{-3}$ torr continua sendo um valor desconfortavelmente pequeno.

b) Massa molar obtida com erro de 0,1 torr

Passo 1 — Pressão que seria efetivamente lida. O erro de 0,1 torr é somado ao valor verdadeiro:

$$\pi_{\text{medida}} = 3,7 \times 10^{-3} + 0,1 = 0,1037 \text{ torr}$$

$$\pi_{\text{medida}} = \frac{0,1037}{760} = 1,365 \times 10^{-4} \text{ atm}$$

Passo 2 — Inverter a equação de van't Hoff. Com $n = m/M$, a equação $\pi V = nRT$ torna-se

$$M = \frac{mRT}{\pi V}$$

$$M = \frac{(0,8 \times 10^{-3} \text{ g})(0,082)(298)}{(1,365 \times 10^{-4} \text{ atm})(1,00 \times 10^{-2} \text{ dm}^3)} = \frac{1,955 \times 10^{-2}}{1,365 \times 10^{-6}}$$

$$M \approx 1,4 \times 10^4 \text{ g mol}^{-1}$$

Passo 3 — Dimensionar o estrago.

$$\text{erro relativo} = \frac{4,0 \times 10^5 - 1,4 \times 10^4}{4,0 \times 10^5} \times 100 \% \approx 96 \%$$

O valor encontrado seria quase **trinta vezes menor** que o verdadeiro.

A lição experimental

Um erro absoluto de 0,1 torr parece minúsculo — é o que se obtém lendo um manômetro comum. Mas ele é **27 vezes maior que o próprio sinal** a ser medido ($3,7 \times 10^{-3}$ torr). Como $M \propto 1/\pi$, o erro relativo em M é igual ao erro relativo em π , e o resultado é destruído.

Daí a estratégia real do laboratório: **concentrar a amostra**. Se em vez de 0,8 mg em 10 mL usássemos, digamos, 80 mg em 10 mL, a pressão osmótica subiria para 0,37 torr e o mesmo erro de 0,1 torr passaria a representar 27 % — ainda ruim, mas mensurável. Osmômetros de membrana modernos leem até 10^{-4} torr justamente para vencer esse limite.

Questão 14 — Carborundum (SiC)

O carbeto de silício (SiC), também conhecido como carborundum, uma substância dura empregada como abrasivo, pode ser obtido a partir da reação de SiO_2 com carbono, a altas temperaturas:



a) Reescreva a equação química acima, devidamente balanceada.

Em um experimento colocou-se para reagir 6,01 g de SiO_2 e 7,20 g de carbono.

b) Qual será o reagente limitante?

c) Que massa de carborundum poderá ser obtida, considerando o consumo completo do reagente (rendimento de 100 %)?

d) Que massa restará do reagente em excesso?

e) Se, no experimento acima, obtêm-se 2,56 g de SiC, qual o rendimento da reação?

Resolução comentada

a) Balanceamento

O carbono cumpre **dois papéis** nesta reação: parte dele entra na estrutura do carvão, parte reduz o silício retirando o oxigênio como CO.

Partindo de 1 SiO₂: os 2 oxigênios saem como 2 CO, o que consome 2 C; mais 1 C vai para o SiC. Total: 3 C.



Conferência: Si 1 = 1; O 2 = 2; C 3 = 1 + 2. ✓

Trata-se do **processo Acheson** (1891), conduzido a $\approx 2500^\circ\text{C}$ em forno elétrico.

b) Reagente limitante

Passo 1 — Quantidades de matéria disponíveis.

$$M(\text{SiO}_2) = 28,1 + 2(16,0) = 60,1 \text{ g mol}^{-1}$$

$$n(\text{SiO}_2) = \frac{6,01 \text{ g}}{60,1 \text{ g mol}^{-1}} = 0,100 \text{ mol} \quad n(\text{C}) = \frac{7,20 \text{ g}}{12,0 \text{ g mol}^{-1}} = 0,600 \text{ mol}$$

Passo 2 — Comparar com a proporção exigida (1:3). A forma segura é dividir cada quantidade pelo respectivo coeficiente; o *menor* quociente indica o limitante:

$$\frac{n(\text{SiO}_2)}{1} = 0,100 \quad \frac{n(\text{C})}{3} = \frac{0,600}{3} = 0,200$$

$$0,100 < 0,200$$

O SiO₂ é o reagente **limitante**

Leitura direta: 0,100 mol de SiO₂ exigiria 0,300 mol de carbono, e há 0,600 mol disponíveis — o dobro do necessário.

c) Massa teórica de SiC

A proporção SiO₂ : SiC é 1:1:

$$n(\text{SiC}) = n(\text{SiO}_2) = 0,100 \text{ mol}$$

$$M(\text{SiC}) = 28,1 + 12,0 = 40,1 \text{ g mol}^{-1}$$

$$m(\text{SiC}) = 0,100 \text{ mol} \times 40,1 \text{ g mol}^{-1} = 4,01 \text{ g}$$

$$m_{\text{teórica}}(\text{SiC}) = 4,01 \text{ g}$$

d) Massa de carbono em excesso

$$n(\text{C})_{\text{consumido}} = 3 \times n(\text{SiO}_2) = 3 \times 0,100 = 0,300 \text{ mol}$$

$$n(\text{C})_{\text{restante}} = 0,600 - 0,300 = 0,300 \text{ mol}$$

$$m(\text{C})_{\text{restante}} = 0,300 \text{ mol} \times 12,0 \text{ g mol}^{-1} = 3,60 \text{ g}$$

$$m(\text{C})_{\text{excesso}} = 3,60 \text{ g}$$

Verificação pela conservação da massa: entraram $6,01 + 7,20 = 13,21$ g. Saem 4,01 g de SiC, 3,60 g de C não reagido e $0,200 \text{ mol} \times 28,0 = 5,60$ g de CO. Total: $4,01 + 3,60 + 5,60 = 13,21$ g. ✓

e) Rendimento real

$$\eta = \frac{m_{\text{real}}}{m_{\text{teórica}}} \times 100 \% = \frac{2,56 \text{ g}}{4,01 \text{ g}} \times 100 \% = 63,8 \%$$

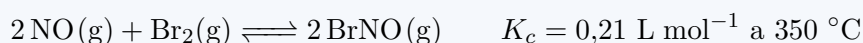
$$\eta \approx 63,8 \%$$

Por que o rendimento industrial não é 100 %

Além das perdas usuais de manipulação, a 2500°C parte do SiO_2 volatiliza-se como SiO gasoso e escapa antes de reagir, e o SiC formado pode se decompor nas regiões mais quentes do forno.

Questão 15 — Equilíbrio do brometo de nitrosila

Para a reação



- a) Se $2,0 \times 10^{-3}$ mol de NO, $4,0 \times 10^{-3}$ mol de Br_2 e $4,0 \times 10^{-3}$ mol de BrNO são introduzidos em um recipiente de volume igual a 50,0 mL, a 350°C , em que sentido ocorrerá a reação? Justifique.
- b) Qual o valor de K_p para essa reação a 350°C ?
- c) Se o mesmo recipiente contém, no equilíbrio, $1,4 \times 10^{-3}$ mol de NO e $1,4 \times 10^{-4}$ mol de BrNO a 350°C , que quantidade de Br_2 estará presente?
- d) Se ao sistema descrito em (c) se adiciona um gás inerte, de modo que a pressão total dentro do recipiente passe a ser de 3 atm, a 350°C :
- d.1) Ocorrerão mudanças nas concentrações dos componentes da mistura?
 - d.2) O equilíbrio será deslocado?
 - d.3) Se ocorre deslocamento, em que sentido será?

Resolução comentada

a) Sentido da reação — comparação de Q_c com K_c

Passo 1 — Converter mols em concentrações. $V = 50,0 \text{ mL} = 0,0500 \text{ L}$

$$[\text{NO}] = \frac{2,0 \times 10^{-3}}{0,0500} = 0,040 \text{ mol L}^{-1}$$

$$[\text{Br}_2] = \frac{4,0 \times 10^{-3}}{0,0500} = 0,080 \text{ mol L}^{-1}$$

$$[\text{BrNO}] = \frac{4,0 \times 10^{-3}}{0,0500} = 0,080 \text{ mol L}^{-1}$$

Passo 2 — Calcular o quociente de reação.

$$Q_c = \frac{[\text{BrNO}]^2}{[\text{NO}]^2 [\text{Br}_2]} = \frac{(0,080)^2}{(0,040)^2 (0,080)} = \frac{6,4 \times 10^{-3}}{(1,6 \times 10^{-3})(0,080)} = \frac{6,4 \times 10^{-3}}{1,28 \times 10^{-4}} = 50,0$$

Passo 3 — Comparar e concluir.

$$Q_c = 50,0 \gg K_c = 0,21$$

Como $Q_c > K_c$, há **produto em excesso** em relação à situação de equilíbrio. Para que Q diminua até igualar K , o numerador deve cair e o denominador crescer — ou seja, BrNO é consumido e NO e Br₂ são regenerados.

A reação ocorrerá no sentido **inverso** (da direita para a esquerda)

Regra geral

$$Q < K \Rightarrow \text{avança (} \rightarrow \text{)} \quad Q = K \Rightarrow \text{equilíbrio} \quad Q > K \Rightarrow \text{retrocede (} \leftarrow \text{)}$$

b) Cálculo de K_p

Passo 1 — Variação do número de mols gasosos.

$$\Delta n = n_{\text{produtos}} - n_{\text{reagentes}} = 2 - (2 + 1) = -1$$

Passo 2 — Relação entre K_p e K_c .

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n}$$

$$T = 350 + 273 = 623 \text{ K} \quad RT = 0,082 \times 623 = 51,09 \text{ L atm mol}^{-1}$$

$$K_p = 0,21 \times (51,09)^{-1} = \frac{0,21}{51,09} = 4,11 \times 10^{-3}$$

$$K_p = 4,1 \times 10^{-3} \text{ atm}^{-1}$$

A unidade atm^{-1} decorre de $\Delta n = -1$, assim como K_c vinha em L mol^{-1} .

c) Quantidade de Br₂ no equilíbrio

Passo 1 — Concentrações conhecidas.

$$[\text{NO}] = \frac{1,4 \times 10^{-3}}{0,0500} = 2,8 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$$

$$[\text{BrNO}] = \frac{1,4 \times 10^{-4}}{0,0500} = 2,8 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$

Passo 2 — Isolar $[\text{Br}_2]$ na expressão de K_c .

$$K_c = \frac{[\text{BrNO}]^2}{[\text{NO}]^2 [\text{Br}_2]} \implies [\text{Br}_2] = \frac{[\text{BrNO}]^2}{[\text{NO}]^2 K_c}$$

$$[\text{Br}_2] = \frac{(2,8 \times 10^{-3})^2}{(2,8 \times 10^{-2})^2 \times 0,21} = \frac{7,84 \times 10^{-6}}{(7,84 \times 10^{-4})(0,21)} = \frac{7,84 \times 10^{-6}}{1,646 \times 10^{-4}}$$

$$[\text{Br}_2] = 4,76 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$$

Passo 3 — Converter em quantidade de matéria.

$$n(\text{Br}_2) = 4,76 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1} \times 0,0500 \text{ L} = 2,38 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$n(\text{Br}_2) = 2,4 \times 10^{-3} \text{ mol} \quad ([\text{Br}_2] = 4,8 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1})$$

d) Adição de gás inerte a volume constante

d.1) Ocorrerão mudanças nas concentrações?

Não.

Justificativa. Concentração é $[X] = n_X/V$. O gás inerte não reage com nada, de modo que nenhum n_X das espécies participantes se altera; e o recipiente é rígido, de modo que V tampouco muda. Logo, todas as concentrações permanecem exatamente as mesmas — o inerte apenas “ocupa o mesmo espaço” sem interferir.

d.2) O equilíbrio será deslocado?

Não.

Justificativa. Como nenhuma concentração mudou, o quociente de reação não muda:

$$Q_c = \frac{[\text{BrNO}]^2}{[\text{NO}]^2 [\text{Br}_2]} = K_c \quad (\text{inalterado})$$

Sem diferença entre Q e K , não há força motriz para deslocamento algum. Pela lei de Dalton, o aumento da pressão total deve-se *inteiramente* à pressão parcial do inerte; as pressões parciais de NO, Br_2 e BrNO continuam idênticas.

d.3) Em que sentido será o deslocamento?

Não se aplica — não há deslocamento.

A distinção que a questão cobra

É preciso separar dois cenários muito diferentes:

- **Inerte a volume constante** (o caso desta questão): pressão total sobe, pressões parciais e concentrações *não* mudam $\Rightarrow$ **sem deslocamento**.
- **Inerte a pressão total constante** (recipiente com êmbolo móvel): o volume precisa aumentar para acomodar o inerte, as pressões parciais *caem* e o equilíbrio desloca-se para o lado de **maior** número de mols gasosos — aqui, para a *esquerda* (3 mol contra 2 mol).

O enunciado fala em “pressão total dentro do recipiente”, o que caracteriza volume fixo.

Questão 16 — Padronização de uma solução de NaOH

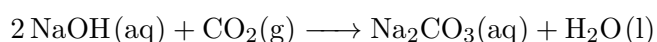
Um técnico de laboratório dispõe de uma solução de NaOH, que não era utilizada há muito tempo, e em cujo rótulo está escrito: NaOH 0,25 mol L⁻¹. Como esta solução é instável, antes de usá-la o técnico decidiu titular 25,0 mL dessa solução com uma solução de HCl 0,25 mol L⁻¹ e gastou 22,5 mL desta última. Responda:

- a) Por que a solução de NaOH é instável?
- b) A concentração indicada no rótulo está correta?
- c) Como você poderia preparar 250 mL de uma solução exatamente 0,25 mol L⁻¹ a partir da solução anterior? (considere que você dispõe de água destilada e de NaOH sólido e que a adição de NaOH sólido não altera o volume da solução).

Resolução comentada**a) Por que a solução de NaOH é instável**

Há três razões, sendo a primeira a decisiva:

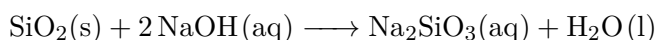
(i) **Absorção de CO₂ atmosférico — a causa principal.** O hidróxido de sódio é uma base forte e reage avidamente com o gás carbônico do ar, que é um óxido ácido:



Cada mol de CO₂ absorvido **destrói dois mols de NaOH**, convertendo uma base forte em carbonato — uma base bem mais fraca. A concentração efetiva de OH⁻ cai continuamente com o tempo de exposição ao ar. É exatamente o que ocorreu com a solução deste enunciado, guardada “há muito tempo”.

(ii) **O NaOH sólido é higroscópico e deliquescente.** Ele absorve umidade do ar (e também CO₂), de modo que a massa pesada na preparação *nunca* corresponde a NaOH puro. Por isso o NaOH **não é um padrão primário** — soluções preparadas por pesagem direta já nascem com concentração incerta.

(iii) **Ataque ao vidro.** Em longo prazo, o OH⁻ reage lentamente com a sílica do frasco:



o que consome base e ainda “solda” tampas esmerilhadas.

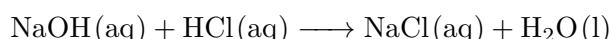
Principalmente pela carbonatação: $2\text{NaOH} + \text{CO}_2 \longrightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$
(somada à higroscopia do sólido e ao ataque ao vidro)

b) A concentração do rótulo está correta?

Passo 1 — Quantidade de ácido gasta na titulação.

$$n(\text{HCl}) = 0,25 \text{ mol L}^{-1} \times 0,0225 \text{ L} = 5,625 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

Passo 2 — Estequiometria 1:1.



$$n(\text{NaOH}) = n(\text{HCl}) = 5,625 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

Passo 3 — Concentração real.

$$C_{\text{real}} = \frac{5,625 \times 10^{-3} \text{ mol}}{0,0250 \text{ L}} = 0,225 \text{ mol L}^{-1}$$

Não. A concentração real é $0,225 \text{ mol L}^{-1}$, e não $0,25 \text{ mol L}^{-1}$ — um desvio de 10 %.

Coerência com o item (a): a concentração medida é **menor** que a nominal, exatamente como previsto pela carbonatação. Se fosse maior, o diagnóstico estaria errado.

c) Como preparar 250 mL exatamente $0,25 \text{ mol L}^{-1}$

Passo 1 — Quantidade de NaOH que se deseja ter.

$$n_{\text{desejada}} = 0,250 \text{ mol L}^{-1} \times 0,250 \text{ L} = 6,25 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

Passo 2 — Massa de NaOH correspondente.

$$m = n_{\text{desejada}} \times M(\text{NaOH}) = 6,25 \times 10^{-2} \text{ mol} \times 40,0 \text{ g mol}^{-1} = 2,50 \text{ g}$$

Dissolver **2,50 g** de NaOH sólido em 250 mL de água destilada.

Procedimento. Pesar 2,50 g de NaOH em vidro de relógio, transferir para balão volumétrico de 250 mL contendo água destilada, dissolver sob agitação (a dissolução é exotérmica — aguardar o retorno à temperatura ambiente) e completar o volume. Ao final, **retitular** para confirmar. O enunciado autoriza desprezar a variação de volume causada pelo sólido.

Uma leitura alternativa do item, que o gabarito não seguiu

O enunciado diz “a partir da solução anterior” e ressalva que “a adição de NaOH sólido não altera o volume”. Lidas ao pé da letra, essas duas cláusulas sugerem *aproveitar* a solução velha e apenas **completar o déficit**:

$$n_{\text{disponível em 250 mL}} = 0,225 \times 0,250 = 5,625 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

$$\Delta n = 6,25 \times 10^{-2} - 5,625 \times 10^{-2} = 6,25 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$m = 6,25 \times 10^{-3} \times 40,0 = \mathbf{0,250 \text{ g}}$$

Ou seja: medir 250 mL da solução velha e dissolver nela 0,250 g de NaOH. Esta leitura tem a vantagem de dar sentido à ressalva sobre o volume — que, na solução do gabarito, fica ociosa. A resposta adotada acima é a do material oficial; o estudante deve ter em mente que a banca considerou a preparação *do zero*.

Como se faz de verdade

Na prática de laboratório não se “corrige” uma solução de NaOH: ela é **padronizada**. Titula-se contra um **padrão primário** — o biftalato de potássio ($\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$), que é puro, estável, não higroscópico e de massa molar alta — e simplesmente se *anota* a concentração real no rótulo, usando-a nos cálculos. Como a carbonatação continua, a padronização é refeita periodicamente.



Resolução comentada da OBQ 2011 — Modalidade A

VITTORIO DALL'OLIO • NOIC • 2011