



NÚCLEO OLÍMPICO DE INCENTIVO AO CONHECIMENTO

OLIMPÍADA BRASILEIRA DE QUÍMICA • EXAME NACIONAL

Resolução Comentada OBQ 2012



Modalidade A | 16 questões resolvidas passo a passo

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

RESOLUÇÃO E EDIÇÃO

VITTORIO DALL'OLIO

2012

Gabarito rápido — Parte A

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

Convenções adotadas

Massas molares (em g mol⁻¹): H=1,008; C=12,011; N=14,007; O=15,999; F=19,00; Si=28,09; S=32,06; Cl=35,45; Ca=40,08; Cd=112,41. Unidades do SI (ou múltiplos aceitos, como L e atm, quando exigidos pelo enunciado).

Conferência com o material oficial

Parte A — o caderno anual do Programa Nacional Olimpíadas de Química (*Comentários — edição 2012*) reproduz o exame desta fase, mas **não publica a chave das questões de múltipla escolha**. As alternativas indicadas aqui decorrem da resolução apresentada.

Parte B — os resultados coincidem com as *Respostas escolhidas* publicadas no mesmo caderno: 11 ([Ca²⁺] = 2,18 × 10⁻³ mol L⁻¹, 87,3 ppm), 12 II (V_{HCl} = 1,11 mL), 13 (não se pode aceitar 800 K; T_{min} = 1110,9 K ≈ 1111 K).

Parte A

Questões de Múltipla Escolha

Texto para as questões 1, 2 e 3

Certo óxido foi dissolvido em água dando origem a uma **solução incolor**. Borbulhou-se gás carbônico através da solução sendo observada a formação de **precipitado branco**. A mistura foi levada a uma centrífuga e separou-se o sólido do filtrado. Ao sólido foi acrescentado 5,0 mL de uma solução de ácido clorídrico 10 % (m/v). Observou-se a **liberação de gás** e, ao final do processo, o sólido foi inteiramente consumido.

Questão 1

Dentre os elementos abaixo, o único que forma um óxido com as características descritas no experimento é o

- a) alumínio. b) bário. c) enxofre. d) fósforo. e) potássio.

Resolução comentada

Decodificando cada observação experimental.

Pista 1 — o **óxido dissolve em água dando solução incolor**

Isso exige um óxido *solúvel*. Descarta imediatamente o **alumínio**: Al₂O₃ é um óxido anfótero praticamente insolúvel em água neutra (só reage com ácidos ou bases fortes).

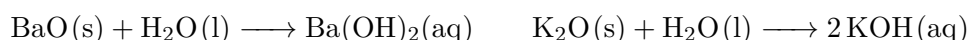
Pista 2 — CO₂ borbulhado produz precipitado branco

Esta é a pista decisiva. O CO₂ é um **óxido ácido**: ele só reage se a solução for **básica**. Isso elimina de uma vez **enxofre** e **fósforo**, cujos óxidos (SO₃, P₄O₁₀) geram soluções *ácidas*:

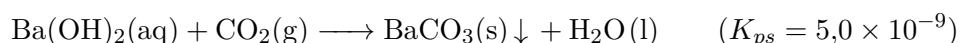


Dois ácidos não reagem entre si — não haveria precipitado algum.

Restam **bário** e **potássio**, ambos formando óxidos básicos solúveis:

**Pista 3 — o precipitado é BRANCO e insolúvel**

Aqui os dois se separam. Ambos capturam CO₂ formando carbonato, mas:



Carbonatos de metais alcalinos são **solúveis** — o K₂CO₃ permaneceria em solução e *nenhum* precipitado apareceria. Já o BaCO₃ é insolúvel e branco. Isso elimina o potássio.

Pista 4 — HCl dissolve o sólido liberando gás

Confirma o carbonato: todo carbonato reage com ácido forte liberando CO₂ (efervescência) e se dissolve por completo.

**Por que a solução é incolor**

Ba²⁺ tem configuração de gás nobre ([Xe]), sem elétrons *d* desemparelhados: não há transições *d-d* na região do visível. Metais de transição dariam soluções coloridas.

Resposta

Alternativa (b) — bário

Questão 2

A fórmula química do gás liberado ao acrescentar ácido clorídrico ao sólido é

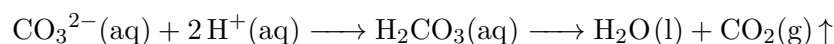
- a) H₂ b) Cl₂ c) O₂ d) CO₂ e) H₂O

Resolução comentada

Pela Questão 1, o sólido branco é o **carbonato de bário**, BaCO₃.

Reação com ácido forte. O íon carbonato é uma base de Brønsted; ao receber dois prótons

forma o ácido carbônico, que é instável e se decompõe imediatamente:



Globalmente:



Eliminando as demais.

- (a) H_2 exigiria um *metal* reagindo com o ácido (Zn, Fe, Mg...), não um carbonato já oxidado.
- (b) Cl_2 só apareceria por oxidação do Cl^- , o que demanda um oxidante forte (MnO_2 , KMnO_4). Não há nenhum aqui.
- (c) O_2 não é produto de reação ácido-base.
- (e) H_2O de fato se forma, mas nas condições do experimento é **líquida** — não é “o gás liberado”, que é o que se observa borbulhando.

Resposta

Alternativa (d) — CO_2

Questão 3

A quantidade de matéria, em mol, de ácido clorídrico adicionada foi de

- a) $1,4 \times 10^{-2}$ b) $4,2 \times 10^{-2}$ c) $1,8 \times 10^{-1}$ d) $2,7 \times 10^{-1}$ e) $5,0 \times 10^{-1}$

Resolução comentada

Atenção ao que se pede

A pergunta é sobre o HCl **adicionado** — não o consumido. Basta a concentração e o volume; a estequiometria da reação é irrelevante aqui.

Passo 1 — interpretar a notação 10 % (m/v). Por definição, título massa/volume é a massa de soluto (em g) por 100 mL de *solução*:

$$10\% \text{ (m/v)} = \frac{10 \text{ g de HCl}}{100 \text{ mL de solução}} = 0,10 \text{ g mL}^{-1}$$

Passo 2 — massa de HCl em 5,0 mL.

$$m(\text{HCl}) = 0,10 \text{ g mL}^{-1} \times 5,0 \text{ mL} = 0,50 \text{ g}$$

Passo 3 — converter em quantidade de matéria. Com $M(\text{HCl}) = 1,008 + 35,45 =$

36,46 g mol⁻¹:

$$n(\text{HCl}) = \frac{0,50 \text{ g}}{36,46 \text{ g mol}^{-1}} = 1,37 \times 10^{-2} \text{ mol} \approx 1,4 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

Armadilha

Ler 10 % como m/m e multiplicar pela densidade da solução leva a um valor diferente. A notação (m/v) já entrega a concentração em g mL⁻¹ diretamente — não há densidade envolvida.

Resposta

$$n(\text{HCl}) = 1,4 \times 10^{-2} \text{ mol} \Rightarrow \text{Alternativa (a)}$$

Questão 4

A queima de 1,6163 g de uma substância líquida formada apenas por C, H e O formou 1,895 g de H₂O e 3,089 g de CO₂. Com base nas informações, a fórmula empírica da substância queimada é:

- a) CH₄O b) C₃H₆O₂ c) C₂H₄O₂ d) C₂H₆O e) C₂H₄O

Resolução comentada

Estratégia da análise elementar por combustão. Todo o carbono da amostra vira CO₂ e todo o hidrogênio vira H₂O. O oxigênio, porém, **não** pode ser medido diretamente — parte dele vem do O₂ do ar. Obtém-se o oxigênio *por diferença de massa*.

Passo 1 — carbono, a partir do CO₂.

$$n(\text{CO}_2) = \frac{3,089 \text{ g}}{44,01 \text{ g mol}^{-1}} = 7,019 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

Como há 1 C por CO₂:

$$n(\text{C}) = 7,019 \times 10^{-2} \text{ mol} \quad m(\text{C}) = 7,019 \times 10^{-2} \times 12,011 = 0,8430 \text{ g}$$

Passo 2 — hidrogênio, a partir da H₂O.

$$n(\text{H}_2\text{O}) = \frac{1,895 \text{ g}}{18,015 \text{ g mol}^{-1}} = 1,0519 \times 10^{-1} \text{ mol}$$

Como há 2 H por H₂O:

$$n(\text{H}) = 2 \times 1,0519 \times 10^{-1} = 2,1038 \times 10^{-1} \text{ mol} \quad m(\text{H}) = 2,1038 \times 10^{-1} \times 1,008 = 0,2121 \text{ g}$$

Passo 3 — oxigênio por diferença.

$$\begin{aligned} m(\text{O}) &= m_{\text{amostra}} - m(\text{C}) - m(\text{H}) \\ &= 1,6163 - 0,8430 - 0,2121 = 0,5612 \text{ g} \end{aligned}$$

$$n(\text{O}) = \frac{0,5612}{15,999} = 3,508 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

Passo 4 — razão molar, dividindo pelo menor. O menor valor é $n(\text{O}) = 3,508 \times 10^{-2}$:

$$\text{C} : \frac{7,019 \times 10^{-2}}{3,508 \times 10^{-2}} = 2,00$$

$$\text{H} : \frac{2,1038 \times 10^{-1}}{3,508 \times 10^{-2}} = 6,00$$

$$\text{O} : \frac{3,508 \times 10^{-2}}{3,508 \times 10^{-2}} = 1,00$$

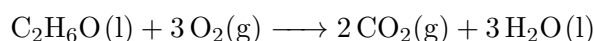


Que substância é essa?

$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ com $M = 46,07 \text{ g mol}^{-1}$, líquida: é o **etanol**, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$. A fórmula empírica coincide com a molecular.



Verificação de consistência. Confirmando a combustão:



$n(\text{amostra}) = 1,6163/46,07 = 3,508 \times 10^{-2} \text{ mol}$. Isso daria $2 \times 3,508 \times 10^{-2} = 7,016 \times 10^{-2}$ mol de CO_2 e $3 \times 3,508 \times 10^{-2} = 1,052 \times 10^{-1}$ mol de H_2O — exatamente os valores medidos.
✓

Resposta



Questão 5

O cloreto de hidrogênio, $\text{HCl}(\text{g})$, é um gás incolor, irritante, corrosivo e altamente tóxico à temperatura ambiente. **Suponha que o cloreto de hidrogênio seja um gás ideal:** qual o tipo de interação ocorreria entre as moléculas de cloreto de hidrogênio?

- a) Dipolo–dipolo
- b) Dipolo induzido
- c) Ligação de hidrogênio
- d) Forças de London
- e) Nenhuma das alternativas

Resolução comentada

A pegadinha

A leitura apressada vê “HCl é polar” e marca (a). Mas o enunciado impõe uma condição em negrito: *suponha que seja um gás ideal*. É essa hipótese que define a resposta.

Os postulados do gás ideal. O modelo cinético do gás ideal assume:

1. as moléculas são pontos materiais, de volume próprio desprezível;
2. o movimento é aleatório e as colisões são perfeitamente elásticas;
3. **não existem forças atrativas nem repulsivas entre as moléculas** — a energia potencial de interação é nula.

O terceiro postulado é justamente o que responde à questão. Se o gás é *ideal por hipótese*, então **por definição não há interação intermolecular alguma**. A energia interna é puramente cinética:

$$U = \frac{3}{2}nRT \quad (\text{gás monoatômico ideal; sem termo potencial})$$

Por que as demais estão erradas neste contexto.

- (a) Dipolo–dipolo é o que *de fato* ocorre no HCl **real** ($\mu = 1,08$ D). Mas o HCl real é justamente aquele que *desvia* do comportamento ideal.
- (b) e (d) Dipolo induzido e forças de London também são interações — igualmente inexistentes no modelo ideal.
- (c) Ligação de hidrogênio exige H ligado a F, O ou N. O cloro é eletronegativo, mas grande e pouco denso em carga: o HCl **não** faz ligação de hidrogênio significativa. Por isso seu ponto de ebulição (-85 °C) é normal para a série, ao contrário do HF ($+19,5$ °C).

O elo com os gases reais

É precisamente a existência dessas atrações que faz um gás real desviar da idealidade. Na equação de van der Waals,

$$\left(P + \frac{an^2}{V^2}\right)(V - nb) = nRT$$

o parâmetro a mede as forças atrativas e b o volume próprio. Fazer $a = b = 0$ recupera o gás ideal — ou seja, *anular as interações*.

Resposta

Alternativa (e) — nenhuma das alternativas

Questão 6

Um analista coletou uma amostra de gás e a introduziu em um recipiente inelástico de 1 dm³, à temperatura de 27 °C. A amostra pesou 1,14 g e a pressão medida foi de 1 atm. Assim, pode-se afirmar que este gás é:

- a) CO b) C₂H₂ c) H₂S d) NO e) NO₂

Dados

$$R = 0,082 \text{ atm L K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

Resolução comentada

Passo 1 — uniformizar as unidades.

$$V = 1 \text{ dm}^3 = 1,0 \text{ L} \quad T = 27 + 273 = 300 \text{ K} \quad P = 1 \text{ atm}$$

Passo 2 — quantidade de matéria pela equação dos gases ideais.

$$n = \frac{PV}{RT} = \frac{(1 \text{ atm})(1,0 \text{ L})}{(0,082 \text{ atm L K}^{-1} \text{ mol}^{-1})(300 \text{ K})} = \frac{1}{24,6} = 4,065 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

Passo 3 — massa molar.

$$M = \frac{m}{n} = \frac{1,14 \text{ g}}{4,065 \times 10^{-2} \text{ mol}} = 28,0 \text{ g mol}^{-1}$$

Passo 4 — identificar entre as opções.

Alt.	Gás	$M \text{ (g mol}^{-1}\text{)}$	
(a)	CO	$12,01 + 16,00 = \mathbf{28,01}$	✓
(b)	C ₂ H ₂	$2(12,01) + 2(1,008) = 26,04$	×
(c)	H ₂ S	$2(1,008) + 32,06 = 34,08$	×
(d)	NO	$14,01 + 16,00 = 30,01$	×
(e)	NO ₂	$14,01 + 2(16,00) = 46,01$	×

Coerência com o enunciado

O contexto (“intoxicação por inalação”) é consistente: o monóxido de carbono é inodoro e incolor, e liga-se à hemoglobina com afinidade cerca de 200 vezes maior que o O₂, formando carboxiemoglobina e bloqueando o transporte de oxigênio. Note que o H₂S, embora também tóxico, tem cheiro forte característico e seria percebido de imediato.

Resposta

$$M = 28,0 \text{ g mol}^{-1} \Rightarrow \text{Alternativa (a) — CO}$$

Questão 7

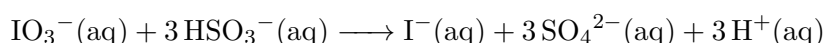
Na reação de Landolt, uma solução de iodato de potássio é adicionada a uma solução acidificada de bissulfito de sódio contendo amido. Um dos produtos gerados continua a reagir com o bissulfito. Quando este é totalmente consumido, forma-se um íon. Por fim, um complexo azul será formado com o amido e a espécie iônica. Sobre este íon, assinale a alternativa que indica a hibridização do átomo central e a sua geometria molecular.

- a) sp ; linear.
- b) sp^2 ; angular.
- c) sp^3d ; bipirâmide trigonal.
- d) sp^3d ; linear.
- e) sp^2 ; linear.

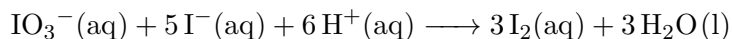
Resolução comentada

Passo 1 — reconstruir a química do “relógio de iodo”. A reação de Landolt é a mais famosa das *reações-relógio*: a solução permanece incolor por alguns segundos e então vira azul-escuro de repente. A sequência é:

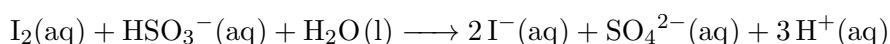
(i) *Redução do iodato pelo bissulfito* (lenta, determina o tempo):



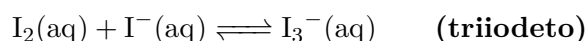
(ii) *Reação de Dushman* — o iodeto formado reage com o iodato restante:



(iii) *Enquanto houver bissulfito, o I_2 é reconsumido* — é este o “produto gerado que continua a reagir com o bissulfito”, mantendo a solução incolor:



(iv) *Esgotado o bissulfito*, o I_2 finalmente se acumula e captura iodeto formando o íon anunciado no enunciado:



É o I_3^- que se aloja no interior da hélice da amilose, gerando o complexo de transferência de carga **azul-intenso** com o amido.

Passo 2 — estrutura eletrônica do I_3^- . Elétrons de valência: $3 \times 7 (\text{I}) + 1 (\text{carga}) = 22$ elétrons = 11 pares.

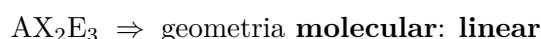
O iodo central faz 2 ligações σ com os iodios terminais. Contando os domínios sobre o **átomo central**:

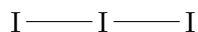
$$\underbrace{2}_{\text{ligações } \sigma} + \underbrace{3}_{\text{pares isolados}} = 5 \text{ domínios}$$

Passo 3 — hibridização e geometria.

$$5 \text{ domínios} \Rightarrow sp^3d \quad (\text{geometria eletrônica: bipirâmide trigonal})$$

Os três pares isolados, mais volumosos, ocupam as três posições **equatoriais** — onde há apenas dois vizinhos a 90° , em vez de três. Os dois iodios terminais ficam nas posições **axiais**, a 180° um do outro:





A distinção que decide a questão

Geometria *eletrônica* $\neq$ geometria *molecular*. A alternativa (c) dá a eletrônica (bipirâmide trigonal); a (d) dá a molecular (linear), que é o que se pede ao falar em “geometria molecular”. Mesma lógica do XeF_2 .

Resposta

I_3^- : sp^3d , linear $\Rightarrow$ Alternativa (d)

Questão 8

Um metal **M** é dissolvido em ácido clorídrico concentrado e observa-se a liberação de um gás **A**. À solução obtida foi adicionada tioacetamida formando um **precipitado amarelo**. A solução foi centrifugada e o sobrenadante separado. Ao sobrenadante foi adicionada uma solução de nitrato de prata e percebeu-se a precipitação de um sólido **B** branco. As espécies M, A e B são, respectivamente:

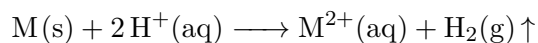
- Cu, gás hidrogênio e cloreto de prata.
- Cd, gás oxigênio e clorato de prata.
- Co, gás hidrogênio e cloreto de prata.
- Cd, gás hidrogênio e cloreto de prata.
- Cu, gás oxigênio e cloreto de prata.

Resolução comentada

Três testes independentes, cada um eliminando alternativas.

Teste 1 — o metal dissolve em HCl liberando gás

Ácido clorídrico é um ácido **não oxidante**: seu poder de ataque vem do H^+ . Só dissolvem metais com potencial de redução *negativo*, isto é, acima do hidrogênio na fila de reatividade:



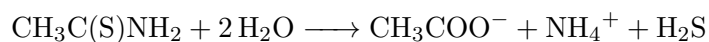
Metal	$E_{\text{M}^{2+}/\text{M}}^\ominus$ (V)	Reage com HCl?
Cd	-0,40	Sim — libera H_2
Co	-0,28	Sim — libera H_2
Cu	+0,34	Não — só com ácidos oxidantes

O cobre está *abaixo* do hidrogênio: não desloca H^+ . Só se dissolve em HNO_3 ou H_2SO_4 concentrado a quente, e aí liberando NO_2/SO_2 , nunca H_2 . **Elimina (a) e (e).**

Além disso, o gás **jamais** seria O_2 — não há nenhum agente oxidante capaz de oxidar cloreto ou água a oxigênio no meio. **Reforça a eliminação de (b) e (e).** Logo, **A = H_2** .

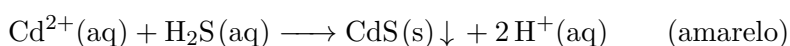
Teste 2 — tioacetamida e o precipitado AMARELO

A tioacetamida é a fonte clássica de H_2S *in situ* na marcha analítica (evita manipular o gás tóxico diretamente). Ela hidrolisa lentamente:



Em meio ácido, precipitam os sulfetos do grupo II — e a **cor** identifica o cátion:

Sulfeto	Cor
CdS	amarelo-vivo ✓ confere
CoS	preto ×
CuS	preto ×



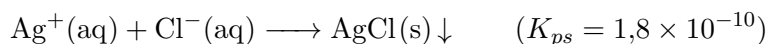
Elimina (c) e fixa **M = Cd**.

O amarelo do cádmio

O CdS é o pigmento *amarelo-cádmio*, usado por Monet e Van Gogh. A cor vem do *band gap* de 2,4 eV: o sólido absorve o azul e o violeta e reflete o amarelo.

Teste 3 — nitrato de prata no sobrenadante

O sobrenadante ainda contém os Cl^- do ácido clorídrico usado. Com Ag^+ :



Precipitado **branco**, caseoso, que escurece à luz. **B = AgCl**.

Clorato de prata ($AgClO_3$), da alternativa (b), é *solúvel* — e não haveria ClO_3^- algum no meio.

Resposta

M = Cd, A = H_2 , B = AgCl $\Rightarrow$ Alternativa (d)

Questão 9

Um estudante precisa preparar 400 mL de uma solução de amônia 5 mol L^{-1} . No rótulo do frasco de amônia concentrada: concentração (m/m) = 29,0 %; densidade = $0,9 \text{ g cm}^{-3}$; massa molar = $17,02 \text{ g mol}^{-1}$. O volume de solução concentrada que o estudante deve medir é:

- a) 86,00 mL b) 94,15 mL c) 112,03 mL d) 130,42 mL e) 145,31 mL

Resolução comentada

Princípio. Numa diluição, a **quantidade de matéria de soluto se conserva**. Basta calcular quantos mols de NH_3 a solução final exige e retroceder até o volume de concentrado.

Passo 1 — quantidade de NH_3 necessária.

$$n(\text{NH}_3) = C \cdot V = 5 \text{ mol L}^{-1} \times 0,400 \text{ L} = 2,00 \text{ mol}$$

Passo 2 — massa de NH_3 correspondente.

$$m(\text{NH}_3) = 2,00 \text{ mol} \times 17,02 \text{ g mol}^{-1} = 34,04 \text{ g}$$

Passo 3 — massa de *solução* concentrada que contém essa massa. O rótulo diz 29,0 % m/m: em 100 g de solução há 29,0 g de NH_3 .

$$m_{\text{solução}} = \frac{m(\text{NH}_3)}{0,290} = \frac{34,04 \text{ g}}{0,290} = 117,38 \text{ g}$$

Passo 4 — converter massa de solução em volume, via densidade.

$$V = \frac{m_{\text{solução}}}{d} = \frac{117,38 \text{ g}}{0,9 \text{ g cm}^{-3}} = 130,4 \text{ cm}^3 = 130,4 \text{ mL}$$

Caminho alternativo — concentração do concentrado

Pode-se primeiro achar a molaridade do frasco:

$$C_{\text{conc}} = \frac{1000 d \tau}{M} = \frac{1000 \times 0,9 \times 0,290}{17,02} = 15,34 \text{ mol L}^{-1}$$

e então aplicar $C_1 V_1 = C_2 V_2$:

$$V_1 = \frac{5 \times 400}{15,34} = 130,4 \text{ mL} \quad \checkmark$$

Armadilha

Esquecer a densidade e tratar 117,38 g como 117,38 mL leva a um valor próximo de (c). A conversão massa $\rightarrow$ volume é obrigatória: a solução não tem densidade 1 g mL⁻¹.

Resposta

$$V = 130,4 \text{ mL} \Rightarrow \text{Alternativa (d)}$$

Questão 10

A decomposição do N_2O_4 em NO_2 é dada pela reação



Coloca-se n mols de N_2O_4 em um recipiente de pressão p e temperatura T e espera-se o

equilíbrio ser atingido. Sabendo que o grau de decomposição é α , a constante de equilíbrio K_c pode ser expressa como:

$$\begin{array}{lll} \text{a) } K_c = \frac{2\alpha}{pRT(n-\alpha)^2} & \text{b) } K_c = \frac{4p\alpha^2}{RT(n^2-\alpha^2)} & \text{c) } K_c = \frac{\alpha}{4pRT(n^2+\alpha^2)} \\ \text{d) } K_c = \frac{4p\alpha}{[(RT)(n+\alpha)]^2} & \text{e) } K_c = \frac{4\alpha pRT}{n^2-\alpha^2} \end{array}$$

Resolução comentada

Leitura do enunciado

As alternativas contêm os termos $(n-\alpha)$ e $(n^2-\alpha^2)$, que só são dimensionalmente coerentes se α for a **quantidade de matéria decomposta**, em mol — e não uma fração adimensional. É assim que trataremos α .

Passo 1 — tabela de equilíbrio.

mol	N ₂ O ₄	NO ₂	total
Início	n	0	n
Variação	$-\alpha$	$+2\alpha$	$+\alpha$
Equilíbrio	$n-\alpha$	2α	$n+\alpha$

Note que a quantidade total *umenta*: cada mol de N₂O₄ consumido gera dois de NO₂.

Passo 2 — obter o volume a partir das condições dadas. O problema fornece p e T , não V . Aplicando a equação dos gases ideais à mistura **no equilíbrio**, com $n_{\text{total}} = n + \alpha$:

$$pV = (n + \alpha)RT \quad \Rightarrow \quad V = \frac{(n + \alpha)RT}{p}$$

Passo 3 — montar K_c em termos de concentrações.

$$K_c = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]} = \frac{\left(\frac{2\alpha}{V}\right)^2}{\frac{n-\alpha}{V}} = \frac{4\alpha^2}{V^2} \cdot \frac{V}{n-\alpha} = \frac{4\alpha^2}{V(n-\alpha)}$$

Passo 4 — substituir V e simplificar.

$$\begin{aligned} K_c &= \frac{4\alpha^2}{\frac{(n+\alpha)RT}{p}(n-\alpha)} \\ &= \frac{4\alpha^2 p}{RT(n+\alpha)(n-\alpha)} \end{aligned}$$

Reconhecendo o produto notável $(n+\alpha)(n-\alpha) = n^2 - \alpha^2$:

$$K_c = \frac{4p\alpha^2}{RT(n^2 - \alpha^2)} \Rightarrow \text{Alternativa (b)}$$

Checagem dimensional

K_c para $A \rightleftharpoons 2B$ tem unidade de concentração (mol L^{-1}). No resultado: $p/(RT)$ tem unidade de mol L^{-1} e $\alpha^2/(n^2 - \alpha^2)$ é adimensional — bate. Já a alternativa (e), com RT no numerador, tem dimensão de L mol^{-1} — inversa. Só (b) sobrevive à análise dimensional.

Resposta

Alternativa (b)

Parte B

Questões Analítico-Expositivas

Questão 11 — Titulação complexométrica com EDTA

O EDTA reage com cátions metálicos na proporção 1:1; sua forma desprotonada é Y^{4-} . As reações de complexação e suas constantes:



Usa-se negro de eriocromo T, que forma complexo vermelho-vinho com os metais; livre, em $\text{pH} = 10$, está na forma HIn^- , azul.

Uma solução de EDTA foi padronizada: 25,0 mL de EDTA consumiram 18,5 mL de Mg^{2+} 0,0050 M. Depois, 50,0 mL da solução de Ca^{2+} foram misturados a 50,0 mL da mesma solução de Mg^{2+} e diluídos a 500 mL. Uma alíquota de 50 mL, tamponada em $\text{pH} = 10$, consumiu 9,7 mL de EDTA.

- I) Explique analiticamente o porquê da adição de magnésio à solução de cálcio antes da titulação.
- II) Calcule a concentração de Ca^{2+} da solução inicial, em mol L^{-1} e em ppm.

Resolução comentada

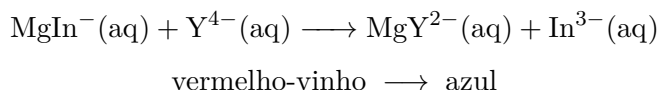
I) Por que adicionar magnésio

O problema. O ponto final é sinalizado pela *liberação* do indicador: enquanto houver metal livre, o complexo metal-indicador mantém a cor vermelho-vinho; quando o EDTA arranca o metal do indicador, a solução vira azul.

Ocorre que o complexo **Ca-indicador é fraco demais**. Como $K_f(\text{CaY}^{2-}) = 5,0 \times 10^{10}$ é muito maior que a constante do complexo Ca-EBT, o EDTA desloca o cálcio do indicador **cedo demais** — ainda no início da curva de titulação, longe da inflexão. O resultado é uma viragem **prematura e gradual**, sem ponto final nítido, subestimando o cálcio.

A solução. O Mg^{2+} forma um complexo *muito mais estável* com o negro de eriocromo T do que o Ca^{2+} . Ao adicioná-lo:

1. O indicador passa a estar ligado ao **magnésio** (MgIn^- , vermelho-vinho), não ao cálcio.
2. Como $K_f(\text{CaY}^{2-}) = 5,0 \times 10^{10} \gg K_f(\text{MgY}^{2-}) = 4,9 \times 10^8$ — cerca de 100 vezes maior — o EDTA adicionado titula **primeiro todo o cálcio**, depois o magnésio livre.
3. Só **ao final de tudo** o EDTA rouba o magnésio do indicador:



A viragem fica **nítida e no lugar certo**, coincidindo com a inflexão da curva. Como a quantidade de Mg^{2+} adicionada é *conhecida com exatidão*, basta descontá-la do total titulado para obter o cálcio.

O truque geral

Esta é a estratégia clássica de “indicador com metal auxiliar”. Na prática comercial usa-se o sal misto MgY^{2-} (Mg-EDTA): ele introduz magnésio *sem* alterar o volume de EDTA gasto, pois cada Mg^{2+} liberado é recapturado por um Y^{4-} já presente. No arranjo deste problema, o magnésio foi adicionado livre e por isso *precisa* ser descontado.

II) Concentração de Ca^{2+}

Passo 1 — padronizar o EDTA. Como a estequiometria é 1:1:

$$n(\text{Mg}^{2+}) = 0,0185 \text{ L} \times 0,0050 \text{ mol L}^{-1} = 9,25 \times 10^{-5} \text{ mol}$$

Esses mols reagiram com 25,0 mL de EDTA, logo

$$[\text{EDTA}] = \frac{9,25 \times 10^{-5} \text{ mol}}{0,0250 \text{ L}} = 3,70 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$

Passo 2 — metal total na alíquota titulada.

$$n(\text{EDTA}) = 0,0097 \text{ L} \times 3,70 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} = 3,589 \times 10^{-5} \text{ mol}$$

Pela proporção 1:1, essa é a soma $n(\text{Ca}^{2+}) + n(\text{Mg}^{2+})$ contida nos 50 mL da alíquota.

Passo 3 — extrapolar para os 500 mL do balão. A alíquota é $50/500 = 1/10$ do balão:

$$n_{\text{total metal}}^{(500 \text{ mL})} = 10 \times 3,589 \times 10^{-5} = 3,589 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

Passo 4 — descontar o magnésio adicionado. Foram misturados 50,0 mL de Mg^{2+} 0,0050 M:

$$n(\text{Mg}^{2+}) = 0,0500 \text{ L} \times 0,0050 \text{ mol L}^{-1} = 2,50 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

$$n(\text{Ca}^{2+}) = 3,589 \times 10^{-4} - 2,50 \times 10^{-4} = 1,089 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

Passo 5 — voltar à solução original de cálcio. Esse cálcio veio dos 50,0 mL da amostra original:

$$[\text{Ca}^{2+}] = \frac{1,089 \times 10^{-4} \text{ mol}}{0,0500 \text{ L}} = 2,178 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$

Passo 6 — converter para ppm. Em soluções aquosas diluídas, $1 \text{ ppm} \equiv 1 \text{ mg L}^{-1}$:

$$\begin{aligned} \rho(\text{Ca}^{2+}) &= 2,178 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \times 40,08 \text{ g mol}^{-1} \\ &= 8,73 \times 10^{-2} \text{ g L}^{-1} = 87,3 \text{ mg L}^{-1} \end{aligned}$$

$$[\text{Ca}^{2+}] = 2,18 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \approx 87,3 \text{ ppm}$$

Questão 12 — Equilíbrio ácido-base

- I) Apresente todos os equilíbrios de ionização relevantes para a histidina, indicando para cada um deles o pK relacionado. Indique também as zonas de maior capacidade tamponante.
- II) Para reproduzir o meio intracelular, usam-se tampões de fosfato. Considerando pH intracelular = 7,4 e uma solução com $[\text{PO}_4^{3-}] = 0,01 \text{ mol L}^{-1}$, calcule o volume de HCl $6,00 \text{ mol L}^{-1}$ que deve ser adicionado a 500 mL dessa solução.

Dados

$$pK_a(\text{H}_3\text{PO}_4) = 2,15 \quad pK_a(\text{H}_2\text{PO}_4^-) = 7,1 \quad pK_a(\text{HPO}_4^{2-}) = 12,4$$

Resolução comentada

I) Equilíbrios de ionização da histidina

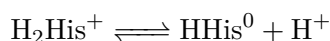
A histidina é um aminoácido com **três** grupos ionizáveis: o carboxílico α , o anel **imidazólico** da cadeia lateral e o amínico α . Partindo da espécie totalmente protonada (cátion 2+), as desprotonações ocorrem em ordem crescente de pK_a :

Equilíbrio 1 — carboxila α ($pK_1 \approx 1,8$)



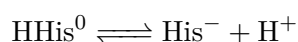
O grupo $-\text{COOH}$ é o mais ácido: a base conjugada (carboxilato) é estabilizada por **ressonância** entre os dois oxigênios.

Equilíbrio 2 — imidazólio da cadeia lateral ($pK_2 \approx 6,0$)



Este é o pK_a que torna a histidina singular: é o *único* aminoácido proteico cuja cadeia lateral tem pK_a próximo do pH fisiológico.

Equilíbrio 3 — amônio α ($pK_3 \approx 9,2$)



O $-\text{NH}_3^+$ é o menos ácido dos três.

Zonas de maior capacidade tamponante. A capacidade tamponante $\beta = dn_{\text{OH}^-}/d(\text{pH})$ é **máxima quando** $\text{pH} = pK_a$, pois aí a razão base/ácido vale 1 e a curva de titulação está no seu ponto mais horizontal (os *platôs* do gráfico). Portanto:

Tamponamento máximo em $\text{pH} \approx 1,8; 6,0; 9,2$
(faixas úteis: $pK_a \pm 1$)

Relevância bioquímica

Com $pK_a \approx 6,0$, a histidina é o **único** resíduo que existe em proporções apreciáveis nas formas protonada e neutra no pH celular ($\approx 7,4$). Por isso ela é o resíduo catalítico por excelência — atua como doador e receptor de próton na tríade catalítica das serina-proteases, e coordena o ferro na hemoglobina.

II) Volume de HCl para o tampão fosfato em pH 7,4

Passo 1 — identificar o par tamponante. Dos três pK_a do ácido fosfórico, o que está próximo de 7,4 é $pK_a = 7,1$, correspondente a



O tampão desejado é, portanto, $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$.

Passo 2 — razão exigida pela equação de Henderson–Hasselbalch.

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}$$

$$7,4 = 7,1 + \log \frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}$$

$$\log \frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} = 0,3 \implies \frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} = 10^{0,3} = 2,0$$

Passo 3 — quantidade total de fósforo.

$$n_{\text{total}} = 0,500 \text{ L} \times 0,01 \text{ mol L}^{-1} = 5,0 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

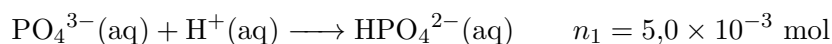
Repartindo na razão 2:1:

$$n(\text{HPO}_4^{2-}) = \frac{2}{3} \times 5,0 \times 10^{-3} = 3,33 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$n(\text{H}_2\text{PO}_4^-) = \frac{1}{3} \times 5,0 \times 10^{-3} = 1,67 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

Passo 4 — contar os prótons necessários. Partimos de PO_4^{3-} puro. São duas etapas de protonação:

(i) Converter **todo** o PO_4^{3-} em HPO_4^{2-} — um H^+ cada:



(ii) Converter a fração desejada de HPO_4^{2-} em H_2PO_4^- — mais um H^+ cada:



$$n(\text{H}^+)_{\text{total}} = 5,0 \times 10^{-3} + 1,67 \times 10^{-3} = 6,67 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

Passo 5 — volume de HCl.

$$V(\text{HCl}) = \frac{6,67 \times 10^{-3} \text{ mol}}{6,00 \text{ mol L}^{-1}} = 1,11 \times 10^{-3} \text{ L}$$

$$V(\text{HCl}) = 1,11 \text{ mL}$$

Por que o HCl é tão concentrado

Usar ácido a $6,00 \text{ mol L}^{-1}$ mantém o volume adicionado ($\approx 1 \text{ mL}$) desprezível frente aos 500 mL , de modo que a diluição do tampão é insignificante e as concentrações calculadas permanecem válidas.

Questão 13 — Viabilidade termodinâmica da calcinação

Uma fábrica de cal (CaO) quer reduzir a temperatura do forno de calcinação de carbonato de cálcio dos atuais 1500 K para 800 K.

- I) Considerando apenas o efeito termodinâmico: o departamento técnico pode aceitar a nova temperatura de calcinação?
- II) Em caso afirmativo, pode fornecer outra temperatura que proporcione maior economia?
- III) Em caso negativo, qual é a temperatura mais econômica para se operar o forno?

a 25 °C

Substância	$S^\ominus$ (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	$\Delta_f H^\ominus$ (kJ mol ⁻¹)
CaCO ₃ (s)	92,9	-1206,9
CaO(s)	39,8	-635,1
CO ₂ (g)	213,6	-393,5

Desconsidere a variação das propriedades com a temperatura.

Resolução comentada

A reação de calcinação:

**Passo 1 — variação de entalpia padrão**

$$\begin{aligned} \Delta_r H^\ominus &= [\Delta_f H^\ominus(\text{CaO}) + \Delta_f H^\ominus(\text{CO}_2)] - \Delta_f H^\ominus(\text{CaCO}_3) \\ &= [(-635,1) + (-393,5)] - (-1206,9) \\ &= -1028,6 + 1206,9 = +178,3 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

Fortemente **endotérmica** — é preciso quebrar a rede iônica do carbonato. Por isso o forno precisa de tanto combustível.

Passo 2 — variação de entropia padrão

$$\begin{aligned} \Delta_r S^\ominus &= [S^\ominus(\text{CaO}) + S^\ominus(\text{CO}_2)] - S^\ominus(\text{CaCO}_3) \\ &= (39,8 + 213,6) - 92,9 \\ &= 253,4 - 92,9 = +160,5 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \end{aligned}$$

Positiva, como esperado: um sólido gera um sólido **mais um gás**.

O caso clássico

$\Delta H > 0$ e $\Delta S > 0$: os dois termos *competem*. O processo é não espontâneo a baixa temperatura e torna-se espontâneo acima de uma temperatura de inversão. É por isso que se *aquece* para calcinar.

I) A temperatura de 800 K pode ser aceita?

$$\begin{aligned}
 \Delta_r G_{800}^\ominus &= \Delta_r H^\ominus - T \Delta_r S^\ominus \\
 &= 178,3 \text{ kJ mol}^{-1} - (800 \text{ K})(0,1605 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \\
 &= 178,3 - 128,4 = +49,9 \text{ kJ mol}^{-1}
 \end{aligned}$$

Como $\Delta_r G_{800}^\ominus > 0$, a calcinação é **não espontânea** a 800 K.

NÃO. A 800 K, $\Delta_r G^\ominus = +49,9 \text{ kJ mol}^{-1} > 0$

Interpretação prática

A 800 K a constante de equilíbrio vale $K = e^{-\Delta G/RT} = e^{-49900/(8,314 \times 800)} = 5,5 \times 10^{-4}$. Como $K_p = p_{\text{CO}_2}$ (os demais são sólidos puros), a pressão de CO_2 no equilíbrio seria de apenas $\approx 5,5 \times 10^{-4}$ bar — muito abaixo da pressão atmosférica. O CO_2 não conseguiria escapar e a decomposição *pararia*.

II) Caso afirmativo

Não se aplica: a resposta ao item I foi negativa.

III) Qual a temperatura mais econômica?

A condição-limite é $\Delta_r G^\ominus = 0$, que define a **temperatura de inversão**:

$$\begin{aligned}
 \Delta_r H^\ominus - T \Delta_r S^\ominus &= 0 \\
 T &= \frac{\Delta_r H^\ominus}{\Delta_r S^\ominus} = \frac{178,3 \text{ kJ mol}^{-1}}{0,1605 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}}
 \end{aligned}$$

$$T = 1,11 \times 10^3 \text{ K} \approx 1111 \text{ K} (838^\circ \text{C})$$

Conclusão para a diretoria. Abaixo de 1111 K a reação não ocorre em extensão útil; acima dela, sim. A operação mais econômica é a **menor temperatura acima de 1111 K** — na prática, algo em torno de 1150–1200 K, deixando uma margem para garantir $p_{\text{CO}_2} \geq 1$ atm e uma velocidade de reação industrialmente aceitável.

Ainda assim, o ganho frente à operação atual é expressivo: baixar de 1500 K para ≈ 1150 K representa uma redução de cerca de 350 K na temperatura do forno.

Termodinâmica não é cinética

$T = 1111 \text{ K}$ é o limite *termodinâmico*. Operar exatamente nele daria $\Delta G = 0$ — equilíbrio, com velocidade líquida nula. Fornos reais trabalham acima disso justamente para ter força motriz e cinética suficientes, o que explica os 1500 K originais.

Questão 14 — Hipervalência, isomeria e geometria

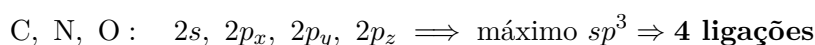
São observados SiF_6^{2-} , PF_6^- e SF_6 , mas nenhum análogo para carbono, nitrogênio ou oxigênio.

- I) Usando a Teoria da Ligação de Valência, explique por que Si, P e S podem fazer mais ligações que o máximo possível para C, N ou O.
- II) Existem dois compostos de fórmula S_2F_2 . Escreva a estrutura de Lewis para os dois isômeros.
- III) Represente o arranjo bipirâmide de base trigonal, identifique as posições axiais e equatoriais e defina os ângulos teóricos.
- IV) O SOF_4 tem uma ligação diferente das demais. Represente a molécula e explique sua escolha para a posição dessa ligação.
- V) Entre SF_4 e XeF_4 , qual apresentará o menor ângulo entre as ligações? Justifique.

Resolução comentada

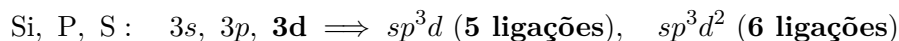
I) Por que o terceiro período expande a valência

Argumento da Teoria da Ligação de Valência (TLV). A camada de valência do **segundo período** ($n = 2$) dispõe apenas dos orbitais $2s$ e $2p$ — ao todo **quatro** orbitais, comportando no máximo 8 elétrons. As hibridizações possíveis param em sp^3 :



Os orbitais $3d$ existem, mas pertencem a um nível *superior* e estão energeticamente inacessíveis para esses átomos.

Já no **terceiro período** ($n = 3$), os orbitais $3d$ pertencem à *mesma* camada dos $3s$ e $3p$ e, segundo a TLV, ficam suficientemente próximos em energia para participar da hibridização:



Daí SF_4 (sp^3d), PF_5 (sp^3d), SF_6 , PF_6^- e SiF_6^{2-} (sp^3d^2).

Fator adicional — tamanho. O raio atômico do período 3 é bem maior ($r_S = 104$ pm contra $r_O = 66$ pm). Mesmo que o oxigênio dispusesse de orbitais, não haveria **espaço** para acomodar seis flúores ao seu redor sem repulsão estérica proibitiva.

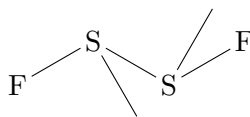
O que a química moderna diz

Cálculos modernos mostram que a participação dos orbitais $3d$ é **muito menor** do que a TLV clássica supõe. A descrição atual explica a hipervalência por **ligações de 3 centros e 4 elétrons** ($3c-4e$), em que um orbital p do átomo central se combina com orbitais de dois ligantes opostos, sem exigir orbitais d e com forte contribuição iônica. A questão, porém, pede explicitamente o argumento da TLV.

II) Os dois isômeros do S_2F_2

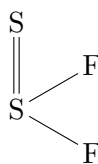
Total de elétrons de valência: $2 \times 6 (S) + 2 \times 7 (F) = 26$ elétrons = 13 pares.

Isômero 1 — difluordissulfano, FSSF (cadeia aberta, simétrico):



Conectividade F–S–S–F. Cada enxofre faz 2 ligações σ e carrega 2 pares isolados (AX_2E_2 , angular, sp^3). Cada flúor tem 3 pares isolados. A molécula não é planar: adota conformação *gauche* com ângulo diedro F–S–S–F $\approx 88^\circ$.

Isômero 2 — fluoreto de titionila, $S=SF_2$ (ramificado):



Aqui **um** enxofre é central, ligado aos dois flúores e ao outro enxofre por ligação dupla. O enxofre central tem 3 ligações σ (contando a dupla como um domínio) +1 par isolado $\Rightarrow AX_3E$, **piramidal trigonal**.

Isomeria estrutural em compostos simples

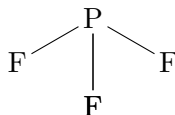
Este é um dos exemplos mais elementares de isomeria na química inorgânica: mesma fórmula molecular, *conectividades* diferentes. O $FSSF$ é o isômero termodinamicamente mais estável.

III) O arranjo bipirâmide trigonal

Cinco domínios eletrônicos se distribuem em **dois conjuntos não equivalentes**:

Posição	Quantidade	Descrição
Equatorial (eq)	3	no plano do “triângulo”, a 120° entre si
Axial (ax)	2	perpendiculares ao plano, uma acima e uma abaixo

Representação espacial (PF_5 como exemplo):



(o flúor no topo e o de baixo são os **axiais**; os dois laterais, mais o que aponta para o observador, são os **equatoriais**)

Ângulos teóricos:

$$\begin{aligned}\angle(\text{eq}-\text{A}-\text{eq}) &= 120^\circ \\ \angle(\text{ax}-\text{A}-\text{eq}) &= 90^\circ \\ \angle(\text{ax}-\text{A}-\text{ax}) &= 180^\circ\end{aligned}$$

A assimetria que importa. Uma posição axial tem **três** vizinhos a 90° (os três equatoriais); uma equatorial tem apenas **dois** a 90° (os dois axiais). Logo, a posição **equatorial é menos congestionada** — é lá que se alojam os domínios mais volumosos.

IV) A posição da ligação especial no SOF_4

O enxofre no SOF_4 faz quatro ligações $S-F$ simples e **uma ligação dupla $S=O$** — esta é a “ligação diferente”. São 5 domínios, sem par isolado: AX_5 , bipirâmide trigonal.

Onde colocar a $S=O$? Uma ligação dupla concentra *duas* densidades eletrônicas ($\sigma + \pi$) na mesma direção e, portanto, exige **mais espaço angular** que uma ligação simples. Pela hierarquia de repulsão do VSEPR:

$$\text{par isolado} > \text{ligação múltipla} > \text{ligação simples}$$

Aplicando o critério do item III, o domínio mais volumoso deve ocupar a posição **menos congestionada**:

A ligação S=O ocupa uma posição **EQUATORIAL**

Consequência estrutural. A S=O comprime os dois flúores equatoriais vizinhos, de modo que

$$\angle(\text{F}_{\text{eq}}-\text{S}-\text{F}_{\text{eq}}) < 120^\circ \quad (\text{experimental: } \approx 110^\circ)$$

e empurra levemente os axiais para longe de si.

Regra geral

Em toda bipirâmide trigonal, pares isolados e ligações múltiplas vão para as posições equatoriais. Foi o mesmo raciocínio aplicado ao SeOF_4 e ao XeF_2 em outras edições da OBQ.

V) SF_4 versus XeF_4 : qual tem o menor ângulo

SF_4 — elétrons de valência: $6 + 4 \times 7 = 34$. O enxofre faz 4 ligações σ e retém 1 par isolado:

$\text{AX}_4\text{E} \Rightarrow$ 5 domínios, bipirâmide trigonal $\Rightarrow$ geometria molecular: **gangorra** (*seesaw*)

O par isolado ocupa uma posição **equatorial**. Sendo mais repulsivo que qualquer ligação, ele empurra as ligações vizinhas, **comprimindo** os ângulos:

$$\angle(\text{F}_{\text{ax}}-\text{S}-\text{F}_{\text{ax}}) \approx 173^\circ \quad (< 180^\circ)$$

$$\angle(\text{F}_{\text{eq}}-\text{S}-\text{F}_{\text{eq}}) \approx 102^\circ \quad (< 120^\circ)$$

$$\angle(\text{F}_{\text{ax}}-\text{S}-\text{F}_{\text{eq}}) \approx 87^\circ \quad (< 90^\circ)$$

XeF_4 — elétrons de valência: $8 + 4 \times 7 = 36$. O xenônio faz 4 ligações σ e retém 2 pares isolados:

$\text{AX}_4\text{E}_2 \Rightarrow$ 6 domínios, octaédrica $\Rightarrow$ geometria molecular: **quadrado planar**

Os dois pares isolados ocupam posições **trans** (axiais opostas), a 180° um do outro. Por estarem **simetricamente opostos**, suas repulsões sobre as ligações Xe–F se **cancelam** exatamente:

$$\angle(\text{F}-\text{Xe}-\text{F}) = 90,0^\circ \quad (\text{valor ideal, sem distorção})$$

Comparação e conclusão.

	SF_4	XeF_4
Classe VSEPR	AX_4E	AX_4E_2
Pares isolados	1 (equatorial)	2 (axiais, <i>trans</i>)
Efeito das repulsões	assimétrico	simétrico, se cancela
Menor ângulo	$\approx 87^\circ$	90°

SF_4 tem o menor ângulo ($\approx 87^\circ < 90^\circ$)

Justificativa em uma frase: no SF_4 há *um único* par isolado, em posição equatorial, cuja repulsão é **desbalanceada** e comprime os ângulos abaixo dos valores ideais; no XeF_4 os *dois* pares isolados estão em posições opostas e suas repulsões se anulam por simetria, preservando os 90° do quadrado planar.

Questão 15 — Amônia

A amônia é preparada por síntese direta com gás hidrogênio (processo Haber-Bosch). Na fabricação de fertilizantes e explosivos usa-se um sal obtido a partir de sua reação com ácido nítrico. Com relação à amônia:

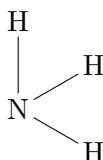
- I) Qual a sua geometria molecular?
- II) Escreva a equação de ionização que ocorre quando é dissolvida em água, citando o nome comercial da solução obtida.
- III) Ao entrar em contato com gás clorídrico, produz um determinado sal. Qual a cor que a solução aquosa desse sal desenvolverá na presença de fenolftaleína? Explique.
- IV) Escreva as reações de síntese da amônia e da formação de seu sal, conforme o texto acima.

Resolução comentada

I) Geometria molecular da amônia

Elétrons de valência do nitrogênio: 5. Três deles formam ligações N–H; sobra **um par isolado**.

$$\underbrace{3}_{\text{ligações } \sigma} + \underbrace{1}_{\text{par isolado}} = 4 \text{ domínios} \Rightarrow sp^3$$



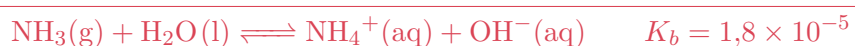
Geometria *eletrônica*: tetraédrica. Geometria *molecular* (só os átomos): **piramidal trigonal**.

Piramidal trigonal (AX_3E , sp^3 , $\angle H-N-H \approx 107^\circ$)

O ângulo é 107° , e não os $109,5^\circ$ ideais, porque o par isolado ocupa mais espaço angular que os pares ligantes e comprime as três ligações N–H. A molécula é **polar** ($\mu = 1,47 \text{ D}$): os três vetores de dipolo somam-se e apontam na direção do par isolado.

II) Ionização em água e nome comercial

A amônia é uma **base de Brønsted**: seu par isolado captura um próton da água.



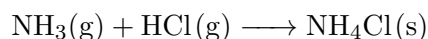
A liberação de OH^- torna a solução **básica**. A solução aquosa é comercializada como **amoníaco** (também chamada *água amoniacal*, *amônia líquida comercial* ou, na nomenclatura antiga, *hidróxido de amônio*).

Sobre o nome “hidróxido de amônio”

A expressão NH_4OH é uma ficção didática: a espécie molecular “hidróxido de amônio” **não existe** em solução. O que há é NH_3 solvatado em equilíbrio com NH_4^+ e OH^- . A IUPAC recomenda escrever simplesmente $NH_3(aq)$.

III) Cor com fenolftaleína

O sal formado. Amônia gasosa e gás clorídrico reagem diretamente:



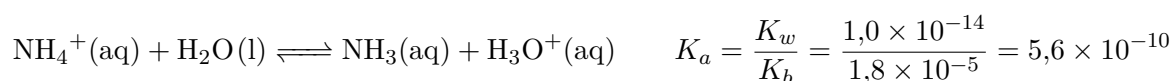
(a famosa “fumaça branca” que se forma no ar entre dois frascos abertos)

Hidrólise do sal. Em água, NH_4Cl se dissocia completamente:



Analisando cada íon:

- Cl^- é a base conjugada do HCl , um ácido **forte** — logo é uma base **desprezivelmente fraca** e *não* hidrolisa.
- NH_4^+ é o ácido conjugado da NH_3 , uma base **fraca** — logo é um ácido **apreciável** e **hidrolisa**:



Há produção líquida de H_3O^+ : a solução é **ÁCIDA** ($\text{pH} < 7$). De fato, uma solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ tem $[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_a C} = \sqrt{5,6 \times 10^{-10} \times 0,1} = 7,5 \times 10^{-6}$, ou seja, $\text{pH} \approx 5,1$.

Comportamento do indicador. A fenolftaleína tem faixa de viragem em $\text{pH} = 8,2\text{--}10,0$: é **incolor** em meio ácido e neutro, e rosa-carmim apenas em meio básico. Como o meio é ácido:

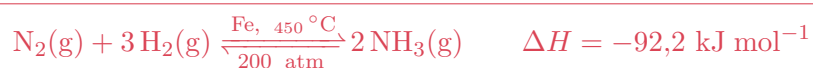
A solução permanece **INCOLOR**

Regra prática de hidrólise

Sal de *base fraca* + *ácido forte* $\Rightarrow$ solução ácida. Sal de *base forte* + *ácido fraco* $\Rightarrow$ solução básica. Sal de *ácido forte* + *base forte* $\Rightarrow$ solução neutra.

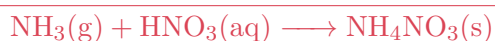
IV) Equações de síntese

Síntese da amônia — processo Haber-Bosch:



Trata-se de um equilíbrio exotérmico com contração de volume ($4 \text{ mol de gás} \rightarrow 2 \text{ mol}$). Por Le Chatelier, o rendimento seria favorecido por *baixa* temperatura e *alta* pressão; na prática usa-se temperatura moderadamente alta para garantir cinética viável, com catalisador de ferro — o compromisso clássico entre termodinâmica e cinética.

Formação do sal com ácido nítrico (o citado no texto, usado em fertilizantes e explosivos):



O nitrato de amônio é o fertilizante nitrogenado mais usado do mundo (34 % de N em massa) e, ao mesmo tempo, um oxidante enérgico — é o composto responsável pelas explosões de Texas City (1947) e Beirute (2020).

Também aceitável

Caso se considere o sal do item III, a equação é $\text{NH}_3(\text{g}) + \text{HCl}(\text{g}) \longrightarrow \text{NH}_4\text{Cl}(\text{s})$. O texto do enunciado, porém, menciona explicitamente o sal obtido “a partir da sua reação com ácido nítrico” para fertilizantes e explosivos — por isso o NH_4NO_3 .

Questão 16 — Tratamento de água

Em uma estação padrão de tratamento de água, após a captação, a água passa pela seguinte sequência:

1. Adição de sulfato de alumínio para reagir com a alcalinidade da água e agregar as impurezas.
2. Agitação lenta para aumentar o tamanho das partículas formadas.
3. Separação por sedimentação das partículas, ficando a água superficial límpida.
4. Remoção de partículas em suspensão em meio filtrante de areia.
5. Utilização de cloro para matar microrganismos patogênicos.
6. Adição de ácido fluorsilícico.
7. Adição de suspensão de cal hidratada para eliminar a acidez da água.

I) Identifique cada um desses processos.

II) Escreva a fórmula do ácido fluorsilícico (ácido hexafluorossilícico).

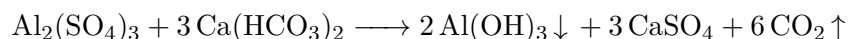
III) O valor máximo permitido de fluoreto é $1,5 \text{ mg L}^{-1}$. Considerando que o ácido é usado em solução aquosa a 23 %, densidade $1,19 \text{ g mL}^{-1}$, e que todo o flúor é disponibilizado como fluoreto, calcule o volume máximo dessa solução que pode ser adicionado a cada m^3 de água.

Resolução comentada**I) Identificação dos sete processos**

#	Processo	O que acontece
1	Coagulação	O $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ hidrolisa gerando $\text{Al}(\text{OH})_3$ gelatinoso, que neutraliza as cargas negativas dos coloides, permitindo que se aproximem.
2	Floculação	A agitação <i>lenta</i> promove choques entre as partículas desestabilizadas, formando flocos maiores e mais densos. Agitação rápida os romperia.
3	Decantação (sedimentação)	Os flocos, agora mais densos que a água, sedimentam por gravidade .
4	Filtração	Leitos de areia (e antracito) retêm as partículas finas que escaparam da decantação.
5	Desinfecção (cloração)	O cloro elimina microrganismos patogênicos e mantém residual desinfetante na rede de distribuição.
6	Fluoretação	Adição de flúor em concentração controlada para prevenção da cárie dentária.
7	Correção de pH (alcalinização)	A cal hidratada, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, neutraliza a acidez gerada nas etapas anteriores, evitando corrosão da tubulação.

Química das etapas 1 e 5.

Coagulação — o sulfato de alumínio reage com a alcalinidade natural (bicarbonato) da água:



Cloração — o cloro sofre desproporcionamento em água, gerando o ácido hipocloroso, o verdadeiro agente biocida:



Note que essa reação **produz H^+** — é justamente a acidez que a etapa 7 vai corrigir.

II) Fórmula do ácido hexafluorossilícico

O ânion é o **hexafluorsilicato**, SiF_6^{2-} : silício central com seis flúores, hibridização sp^3d^2 , geometria **octaédrica**. Com dois hidrogênios ionizáveis:



III) Volume máximo por metro cúbico de água

Passo 1 — massa máxima de fluoreto em 1 m³.

$$1 \text{ m}^3 = 1000 \text{ L}$$

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

Passo 2 — fração de flúor no H_2SiF_6 .

$$M(\text{H}_2\text{SiF}_6) = 2(1,008) + 28,09 + 6(19,00) = 2,016 + 28,09 + 114,00 = 144,1 \text{ g mol}^{-1}$$

Cada mol do ácido carrega 6 mol de flúor:

$$w(\text{F}) = \frac{6 \times 19,00}{144,1} = \frac{114,00}{144,1} = 0,7911 \quad (79,11 \% \text{ em massa})$$

Passo 3 — massa de H_2SiF_6 puro necessária.

$$m(\text{H}_2\text{SiF}_6) = \frac{m(\text{F}^-)}{w(\text{F})} = \frac{1,5 \text{ g}}{0,7911} = 1,896 \text{ g}$$

Passo 4 — massa da solução comercial a 23 %.

$$m_{\text{solução}} = \frac{1,896 \text{ g}}{0,23} = 8,244 \text{ g}$$

Passo 5 — converter em volume pela densidade.

$$V = \frac{m_{\text{solução}}}{d} = \frac{8,244 \text{ g}}{1,19 \text{ g mL}^{-1}} = 6,93 \text{ mL}$$

$$V_{\text{max}} \approx 6,9 \text{ mL de solução por m}^3 \text{ de água}$$

Ordem de grandeza

Cerca de 7 mL — pouco mais de uma colher de chá — para tratar mil litros de água. A fluoretação opera em escala de partes por milhão, e é justamente por isso que exige dosagem automatizada e monitoramento contínuo: o excesso causa *fluorose* dentária.

Cruzamento com outra edição

A OBQ 2010 (Modalidade A, Questão 5) trouxe exatamente o mesmo cálculo, pedindo em qual faixa estaria o volume; a resposta oficial era “entre 5 e 9 mL” — consistente com os 6,9 mL obtidos aqui.