



NÚCLEO OLÍMPICO DE INCENTIVO AO CONHECIMENTO

OLIMPÍADA BRASILEIRA DE QUÍMICA • EXAME NACIONAL

Resolução Comentada OBQ 2012



Modalidade B | 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
d	e	d	d	d	b	c	a	c	d

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 ($[\text{Ca}^{2+}] = 2,18 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, 87,3 ppm), 12 II ($V_{\text{HCl}} = 1,11 \text{ mL}$), 13 (não se pode aceitar 800 K; $T_{\text{min}} = 1110,9 \text{ K} \approx 1111 \text{ K}$).

Um alerta sobre a Questão 7

A afirmativa I da Questão 7 traz um valor numérico que **não** se sustenta com os dados do próprio enunciado, e mesmo assim ela precisa ser considerada verdadeira para que exista alternativa correta. O problema está discutido em detalhe na resolução da questão.

Parte A

Questões de Múltipla Escolha

Questão 1

A queima de 1,6163 g de uma substância líquida formada apenas por C, H e O formou 1,895 g de H_2O e 3,089 g de CO_2 . Com base nas informações, a fórmula empírica da substância queimada é:

- a) CH_4O b) $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$ c) $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ d) $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ e) $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$

Resolução comentada

Estratégia da análise elementar por combustão. Todo o carbono da amostra vira CO_2 e todo o hidrogênio vira H_2O . O oxigênio, porém, **não** pode ser medido diretamente — parte dele vem do O_2 do ar. Obtém-se o oxigênio *por diferença de massa*.

Passo 1 — carbono, a partir do CO_2 .

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

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 $n(\text{O}) = 3,508 \times 10^{-2}$:

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

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

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

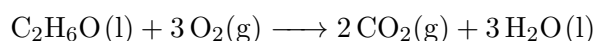


Que substância é essa?

C₂H₆O com $M = 46,07 \text{ g mol}^{-1}$, líquida: é o **etanol**, CH₃CH₂OH. 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 $2 \times 3,508 \times 10^{-2} = 7,016 \times 10^{-2} \text{ mol}$ de CO₂ e $3 \times 3,508 \times 10^{-2} = 1,052 \times 10^{-1} \text{ mol}$ de H₂O — exatamente os valores medidos.
✓

Resposta



Questão 2

O cloreto de hidrogênio, HCl(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** ($\mu = 1,08 \text{ D}$). 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 ($-85 \text{ }^\circ\text{C}$) é normal para a série, ao contrário do HF ($+19,5 \text{ }^\circ\text{C}$).

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 3

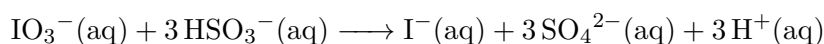
Na reação de Landolt, uma solução de iodato de potássio é adicionada a uma solução acidificada de bissulfito de sódio contendo amido. Um dos produtos gerados continua a reagir com o bissulfito. Quando este é totalmente consumido, forma-se um íon. Por fim, um complexo azul será formado com o amido e a 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.

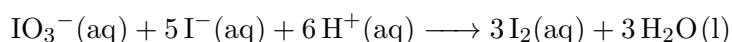
Resolução comentada

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:

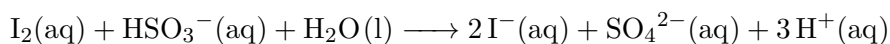
(i) *Redução do iodato pelo bissulfito* (lenta, determina o tempo):



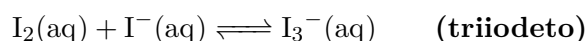
(ii) *Reação de Dushman* — o iodeto formado reage com o iodato restante:



(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**:

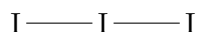
$$\underbrace{2}_{\text{ligações } \sigma} + \underbrace{3}_{\text{pares isolados}} = 5 \text{ domínios}$$

Passo 3 — hibridização e geometria.

5 domínios $\Rightarrow sp^3d$ (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:

$AX_2E_3 \Rightarrow$ geometria **molecular**: **linear**

**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 4

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:

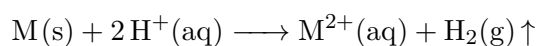
- Cu, gás hidrogênio e cloreto de prata.
- Cd, gás oxigênio e clorato de prata.
- Co, gás hidrogênio e cloreto de prata.
- Cd, gás hidrogênio e cloreto de prata.
- Cu, gás oxigênio e cloreto de prata.

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:



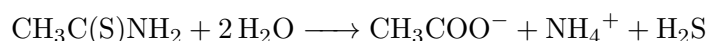
Metal	$E_{M^{2+}/M}^{\ominus}$ (V)	Reage com HCl?
Cd	-0,40	Sim — libera H_2
Co	-0,28	Sim — libera H_2
Cu	+0,34	Não — só com ácidos oxidantes

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 .**

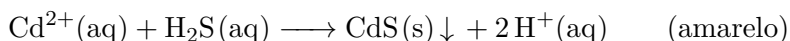
Teste 2 — tioacetamida e o precipitado AMARELO

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 ✓ <i>confere</i>
CoS	preto ✗
CuS	preto ✗



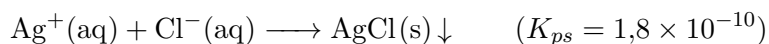
Elimina (c) e fixa M = Cd.

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 5

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 g cm⁻³; massa molar = 17,02 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 NH₃ a solução final exige e retroceder até o volume de concentrado.

Passo 1 — quantidade de NH₃ 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 NH₃ 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 NH₃.

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

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

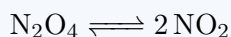
Esquecer a densidade e tratar 117,38 g como 117,38 mL leva a um valor próximo de (c). A conversão massa → volume é obrigatória: a solução não tem densidade 1 g mL⁻¹.

Resposta

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

Questão 6

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_2O_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 N_2O_4 consumido gera dois de NO_2 .

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 $(n + \alpha)(n - \alpha) = n^2 - \alpha^2$:

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

Checação dimensional

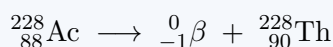
K_c para $A \rightleftharpoons 2B$ tem unidade de concentração (mol L^{-1}). No resultado: $p/(RT)$ tem unidade de mol L^{-1} e $\alpha^2/(n^2 - \alpha^2)$ é adimensional — bate. Já a alternativa (e), com RT no numerador, tem dimensão de L mol^{-1} — inversa. Só (b) sobrevive à análise dimensional.

Resposta

Alternativa (b)

Questão 7

O actínio $^{228}_{88}\text{Ac}$ possui um tempo de meia-vida igual a 6,13 horas, bem próximo ao do tecnécio-99m, considerado um radioisótopo ideal para uso em diagnóstico. Sua equação de decaimento é a seguinte:



Com relação a essas informações e aos fenômenos radioativos, são feitas as afirmações a seguir:

- I) o tempo necessário para que uma massa m_0 de actínio se reduza para $3/8$ de sua massa inicial são cinco horas e quarenta e sete segundos. Considere $\log 2 = 0,301$ e $\log 3 = 0,477$;
- II) além das desintegrações radioativas envolvendo partículas e radiação eletromagnética, foi observado outro fenômeno nuclear denominado captura eletrônica, que consiste na captura de um elétron extranuclear. O elétron capturado reage com um próton formando um nêutron. Assim, a carga do isótopo diminui em uma unidade e a massa aumenta em uma unidade, já que o nêutron tem massa;
- III) são necessárias a emissão de oito partículas alfa e 3 partículas beta para que o decaimento do actínio promova o aparecimento do isótopo de platina;
- IV) a primeira lei de Soddy aborda que, ao emitir uma partícula alfa, o isótopo radioativo irá desintegrar um nêutron para que haja a perda de quatro unidades de massa e duas unidades de carga do isótopo;
- V) diferentemente das partículas alfa e beta, a radiação gama é de natureza eletromagnética e seu poder de penetração é alto, de modo a ser nociva para o ser humano;
- VI) ao emitir radiação gama o $^{228}_{88}\text{Ac}$ se desintegra em outro elemento diferente.

Dessas afirmações, são corretas:

- | | |
|---------------|----------------|
| a) I, IV e VI | d) II e V |
| b) III e VI | e) I, III e IV |
| c) I e V | |

Resolução comentada

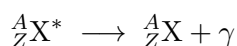
Estratégia. Seis afirmativas, cinco alternativas. O caminho mais rápido é julgar as que envolvem *conceitos* (II, IV, V, VI), que se decidem em uma linha cada, e deixar as que exigem conta (I, III) para depois.

V — Verdadeira

A radiação γ é um fóton de alta energia, e não uma partícula com massa de repouso como α (núcleo de ${}^4\text{He}$) ou β (elétron). Por não ter carga nem massa, interage muito pouco com a matéria e por isso atravessa grandes espessuras — são necessários alguns centímetros de chumbo para atenuar um feixe γ , contra uma folha de papel para α e alguns milímetros de alumínio para β . Justamente por atravessar o corpo inteiro, é a mais perigosa em irradiação externa.

VI — Falsa

A emissão γ é uma **desexcitação nuclear**: o núcleo passa de um estado excitado ao fundamental sem alterar Z nem A .



Nenhum elemento novo aparece — é o mesmo nuclide, apenas menos energético. Esta afirmativa sozinha elimina as alternativas (a) e (b).

II — Falsa

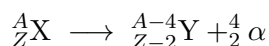
O mecanismo descrito está certo até a metade. Na captura eletrônica um elétron de camada interna é absorvido pelo núcleo:



De fato Z diminui em uma unidade. Mas o **número de massa não muda**: um próton virou um nêutron, e ambos contam como uma unidade em A . O erro da afirmativa é confundir “o nêutron tem massa” com “o número de massa aumenta”. A captura eletrônica é *isobárica*, exatamente como a emissão β . Isso elimina a alternativa (d).

IV — Falsa

A conclusão (A cai 4, Z cai 2) está correta e é o enunciado da primeira lei de Soddy. O *mecanismo* atribuído, porém, é inventado: a partícula α é um núcleo de hélio-4, composto por **dois prótons e dois nêutrons**, e não o produto da “desintegração de um nêutron”. É a saída simultânea desses quatro núcleons que explica os números:



Isso elimina a alternativa (e), que já estava comprometida.

III — Falsa

Basta contabilizar. Partindo do actínio ($Z = 89$; o exame imprime 88, mas a própria equação de decaimento dada, que leva ao tório de $Z = 90$ por emissão β^- , exige $Z = 89$):

$$A : 228 - 8 \times 4 = 196$$

$$Z : 89 - 8 \times 2 + 3 \times 1 = 89 - 16 + 3 = 76$$

$Z = 76$ é o **ósmino**, não a platina ($Z = 78$). Para chegar à platina seriam necessárias, por exemplo, 8 partículas α e 5 partículas β^- .

I — o ponto delicado da questão

Restou apenas a alternativa **(c) I e V**, o que obriga I a ser verdadeira. Mas vale fazer a conta com honestidade. A lei do decaimento em função da meia-vida T é

$$m = m_0 \left(\frac{1}{2} \right)^{t/T}$$

Impondo $m/m_0 = 3/8$ e tomando logaritmos decimais:

$$\begin{aligned} \log \frac{3}{8} &= \frac{t}{T} \log \frac{1}{2} \\ \frac{t}{T} &= \frac{\log 8 - \log 3}{\log 2} = \frac{3(0,301) - 0,477}{0,301} = \frac{0,903 - 0,477}{0,301} = \frac{0,426}{0,301} = 1,415 \\ t &= 1,415 \times 6,13 \text{ h} = 8,68 \text{ h} \approx 8 \text{ h } 41 \text{ min} \end{aligned}$$

Conclusão

Pela eliminação conceitual de II, III, IV e VI, a única alternativa que pode ser assinalada é a **(c)**.

Divergência: o valor da afirmativa I não fecha

O tempo correto para a massa cair a $3/8$ do valor inicial é **8,68 horas** — cerca de 8 h 41 min — e não “cinco horas e quarenta e sete segundos” como está impresso. Note, aliás, que a própria redação da afirmativa é anômala: mistura horas com *segundos*, pulando os minutos, o que sugere erro de digitação já no enunciado original.

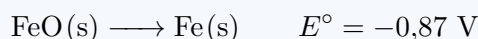
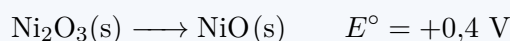
Nenhuma leitura razoável recupera o valor publicado: se a intenção fosse reduzir *em* $3/8$ (isto é, restar $5/8$), o tempo seria 4,16 h; se fosse restar $1/8$, seriam exatamente $3T = 18,39$ h. O estudante deve assinalar (c) por eliminação — as afirmativas II, III, IV e VI são inequivocamente falsas, e V é inequivocamente verdadeira —, mas convém saber que o valor numérico de I está errado.

Resposta

Alternativa (c) — I e V

Questão 8

Abaixo são apresentados os potenciais padrão para as reduções dos seguintes óxidos metálicos:



O potencial de uma pilha pode ser relacionado com o potencial padrão das semirreações pela

equação de Nernst:

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln Q$$

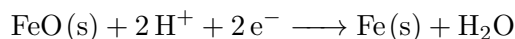
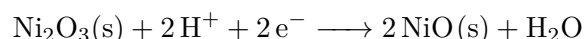
Com base nos dados, a única opção correta é:

- a) A reação depende do pH.
- b) Dissolvendo FeO em excesso de ácido nítrico concentrado e basificando a solução, posteriormente, obtém-se Fe(OH)₂.
- c) Sabendo que NiO possui a mesma estrutura cristalina que NaCl, pode-se afirmar que o número de coordenação do Ni é 8.
- d) O óxido de Ni(III) é uma espécie diamagnética.
- e) A adição de alumínio metálico ao sistema forma uma pilha de potencial $E = 2,06$ V. Dado: $E^\circ(\text{Al}^{3+}/\text{Al}^0) = -1,66$ V.

Resolução comentada

(a) — Correta

Repare no que as semirreações *não* mostram. Escritas como estão, elas não estão balanceadas: à esquerda há mais oxigênio que à direita. Para balancear qualquer redução de óxido a óxido (ou a metal) em meio aquoso é obrigatório introduzir H⁺ e H₂O:



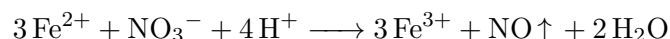
O próton **participa** das duas semirreações. Aplicando Nernst à primeira, por exemplo:

$$E = E^\circ - \frac{RT}{2F} \ln \frac{1}{[\text{H}^+]^2} = E^\circ - \frac{2,303 RT}{F} \text{pH}$$

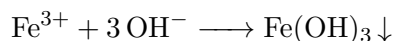
A 25 °C isso vale $E = E^\circ - 0,059 \text{pH}$: cada unidade de pH desloca o potencial em cerca de 59 mV. O potencial — e portanto a espontaneidade da reação — **depende do pH**. É exatamente para induzir esse raciocínio que a equação de Nernst foi colocada no enunciado.

(b) — Falsa

O ácido nítrico concentrado não é apenas um ácido: é um **oxidante forte**. Ao dissolver FeO, ele não se limita a protonar o óxido — oxida o Fe²⁺ a Fe³⁺:



Basificando depois, precipita o hidróxido **férrico**, de cor marrom- avermelhada, e não o ferroso:



(c) — Falsa

Na estrutura do NaCl (cúbica de face centrada com todos os interstícios octaédricos ocupados) cada cátion é cercado por **seis** ânions, e cada ânion por seis cátions. O número de coordenação é **6**, não 8. Número de coordenação 8 corresponde à estrutura do **CsCl**, cúbica de corpo centrado.

(d) — Falsa

O óxido de Ni(III) é o Ni_2O_3 . O níquel tem $Z = 28$ ($[\text{Ar}] 3d^8 4s^2$); removendo três elétrons chega-se a $\text{Ni}^{3+} = [\text{Ar}] 3d^7$. Sete elétrons em cinco orbitais d deixam necessariamente ao menos um elétron desemparelhado — em campo octaédrico, $t_{2g}^6 e_g^1$ (spin baixo) ou $t_{2g}^5 e_g^2$ (spin alto). Em qualquer dos casos a espécie é **paramagnética**. Só configurações d^n totalmente emparelhadas dariam diamagnetismo.

(e) — Falsa

A conta aritmética até fecha:

$$E_{\text{pilha}}^{\circ} = E_{\text{cátodo}}^{\circ} - E_{\text{ânodo}}^{\circ} = 0,40 - (-1,66) = 2,06 \text{ V}$$

Mas o que se obtém é E° , o potencial **padrão** — válido apenas quando todas as espécies estão em condição padrão, inclusive $[\text{H}^+] = 1 \text{ mol L}^{-1}$. A alternativa afirma que $E = 2,06 \text{ V}$, e a própria equação de Nernst fornecida no enunciado diz que $E \neq E^{\circ}$ fora do estado padrão. Como acabamos de ver em (a), esse sistema é justamente um caso em que Q contém H^+ . A alternativa (e) é o distrator montado para quem calcula sem ler.

Sobre a impressão do enunciado

O caderno original imprime a primeira semirreação como “ $\text{N}_2\text{O}_3(\text{s}) \longrightarrow \text{NiO}(\text{s})$ ”. Não existe óxido de nitrogênio que se reduza a óxido de níquel: trata-se de erro de digitação para Ni_2O_3 , o óxido de Ni(III) — o mesmo que reaparece na alternativa (d). A resolução adota a leitura corrigida.

Resposta

Alternativa (a) — a reação depende do pH

Questão 9

Um mecanismo de reação bastante estudado em química orgânica é a substituição nucleofílica de 1ª ordem ($\text{S}_{\text{N}}1$). Esse mecanismo envolve a formação de carbocátions na etapa determinante da reação. É caracterizado como $\text{S}_{\text{N}}1$ porque a etapa de formação do carbocátion, que determina a velocidade da reação, é unimolecular, pois só envolve uma espécie em sua formação. Dada a reação abaixo, responda:

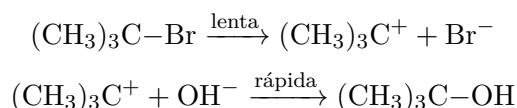


- A lei de velocidades para o consumo do brometo de *terc*-butila é dada por $v = k[(\text{CH}_3)_3\text{CBr}][\text{OH}^-]$.
- Como a formação do carbocátion é a etapa determinante da reação, pode-se afirmar que $v = k[(\text{CH}_3)_3\text{C}^+][\text{OH}^-]$.
- A velocidade de reação é dada por $v = k[(\text{CH}_3)_3\text{CBr}]$, pois, como a etapa determinante só depende da formação do carbocátion, a velocidade da reação — que é determinada pela etapa lenta — depende apenas da concentração do brometo de *terc*-butila.

- d) Um gráfico da concentração de brometo de *tert*-butila em função da velocidade é uma reta com coeficiente angular igual a $k[\text{OH}^-]$.
- e) O oxigênio na molécula de álcool *tert*-butilico tem hibridação *sp*, pois faz apenas duas ligações, uma com o carbono e outra com o hidrogênio.

Resolução comentada

O mecanismo em duas etapas. O enunciado já entrega o essencial: a reação é $\text{S}_{\text{N}}1$, com etapa lenta unimolecular.



A regra de ouro da cinética química: **a lei de velocidade é ditada pela etapa determinante** (a lenta), e nela só entram as espécies que participam *até* essa etapa. Aqui, a etapa lenta envolve uma única molécula, o haleto:

$$v = k [(\text{CH}_3)_3\text{CBr}]$$

Cinética de **primeira ordem global**. O nucleófilo OH^- entra depois e, por isso, *não* aparece na lei de velocidade.

|(c) — Correta

É exatamente a expressão deduzida acima, com a justificativa correta. A alternativa até se autodeclara correta no texto — uma pista involuntária do enunciado, mas a dedução se sustenta sozinha.

|(a) — Falsa

Essa é a lei de velocidade de uma $\text{S}_{\text{N}}2$, em que nucleófilo e substrato colidem em uma única etapa concertada. Mas o *tert*-butila é um carbono **terciário**: as três metilas bloqueiam o ataque pelo lado oposto ao grupo de saída, o que torna a $\text{S}_{\text{N}}2$ inviável. É precisamente esse impedimento — somado à estabilidade do carbocátion terciário — que força o caminho $\text{S}_{\text{N}}1$.

|(b) — Falsa

Duas coisas erradas. Primeiro, o carbocátion é um **intermediário**, e intermediários não podem figurar em uma lei de velocidade experimental — sua concentração não é mensurável nem controlável. Segundo, a expressão descreve a etapa *rápida*, que não é a determinante.

|(d) — Falsa

Há dois problemas. Os eixos estão trocados: quem se representa em função de quem é a *velocidade* em função da concentração, e não o contrário. E o coeficiente angular seria k , simplesmente — o termo $[\text{OH}^-]$ não pertence à lei de velocidade de uma $\text{S}_{\text{N}}1$.

|(e) — Falsa

O oxigênio do álcool faz duas ligações σ , mas carrega também **dois pares não ligantes**. Pela teoria da repulsão dos pares eletrônicos, o que determina a hibridação é o *número de domínios eletrônicos*, não o número de ligações:

$$2 \text{ ligações} + 2 \text{ pares isolados} = 4 \text{ domínios} \Rightarrow sp^3$$

A geometria em torno do oxigênio é **angular**, com ângulo C–O–H próximo de 109° — como na água. Hibridação *sp* exigiria apenas dois domínios e geometria linear.

Resposta

Alternativa (c) $\Rightarrow v = k[(\text{CH}_3)_3\text{CBr}]$

Questão 10

Ácido benzoico reage com o composto **A** produzindo um cloreto de acila que, por sua vez, reage com etilamina formando o composto orgânico **B**. Os compostos **A** e **B** são, respectivamente:

- a) HCl e N-etilbenzamida
- b) PCl_3 e benzoato de etila
- c) SOCl_2 e anidrido benzoico
- d) SOCl_2 e N-etilbenzamida
- e) PCl_3 e anidrido p-etilbenzamida

Resolução comentada

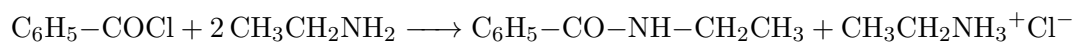
Etapa 1 — quem transforma ácido carboxílico em cloreto de acila? O grupo $-\text{OH}$ do ácido é um péssimo grupo de saída, e por isso o ácido carboxílico é pouco reativo frente a nucleófilos. Convertê-lo em cloreto de acila é a manobra clássica para “ligar” a molécula. O reagente padrão é o **cloreto de tionila**, SOCl_2 :



A elegância do SOCl_2 está nos subprodutos: SO_2 e HCl são **gases** e deixam o meio sozinhos, o que empurra o equilíbrio e dispensa purificação.

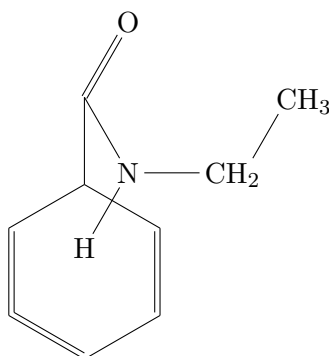
Já o HCl da alternativa (a) **não** converte ácido em cloreto de acila — apenas protona o carbonilo reversivelmente. Isso descarta (a) de imediato.

Etapa 2 — cloreto de acila + amina primária. O cloreto de acila é altamente eletrofílico. A etilamina, $\text{CH}_3\text{CH}_2-\text{NH}_2$, ataca o carbono carbonílico e o cloreto sai, num mecanismo de adição-eliminação:



O produto é uma **amida**. Nomeando-a: o esqueleto acila vem do ácido benzoico (*benzamida*) e o etila está no **nitrogênio** — daí o localizador *N*:

B = N-etilbenzamida



Note que se usam *dois* equivalentes de amina: um forma a amida, o outro neutraliza o HCl liberado (que, do contrário, protonaria a amina restante e a desativaria).

Eliminando as demais

- (b) — o PCl_3 de fato também converte ácidos em cloretos de acila, mas o produto com uma *amina* é amida, não éster. Benzoato de etila viria da reação com **etanol**, não com etilamina. Confundir $-\text{NH}_2$ com $-\text{OH}$ é o erro que esta alternativa cobra.
- (c) — acerta o reagente SOCl_2 , mas erra o produto: anidrido benzoico se formaria pela reação do cloreto de benzoíla com **benzoato**, e não com uma amina.
- (e) — “anidrido p-etilbenzamida” não é sequer um nome químico coerente: mistura as funções anidrido e amida na mesma palavra e inventa uma substituição no anel que nada na reação produziria.

A escala de reatividade dos derivados de ácido

Esta questão é, no fundo, uma aplicação da ordem de reatividade dos derivados de ácido carboxílico frente a nucleófilos:



Sempre se pode descer nessa escala, nunca subir diretamente. Por isso a síntese passa pelo cloreto de acila: sobe-se o ácido ao topo da escala com SOCl_2 e, de lá, desce-se até a amida — o degrau mais baixo e, por isso, o mais estável.

Resposta

Alternativa (d) $\Rightarrow$ **A** = SOCl_2 , **B** = N-etilbenzamida

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 $pH = 10$, 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 $pH = 10$, 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

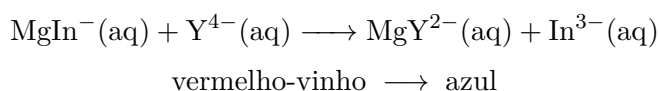
I) Por que adicionar magnésio

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 $K_f(CaY^{2-}) = 5,0 \times 10^{10}$ 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:

- O indicador passa a estar ligado ao **magnésio** ($MgIn^-$, vermelho-vinho), não ao cálcio.
- Como $K_f(CaY^{2-}) = 5,0 \times 10^{10} \gg K_f(MgY^{2-}) = 4,9 \times 10^8$ — cerca de 100 vezes maior — o EDTA adicionado titula **primeiro todo o cálcio**, depois o magnésio livre.
- 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 $\text{HCl } 6,00 \text{ mol L}^{-1}$ que deve ser adicionado a 500 mL dessa solução.

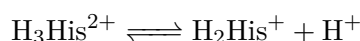
Dados

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

Resolução comentada**I) Equilíbrios de ionização da histidina**

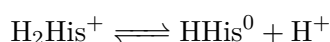
A histidina é um aminoácido com **três** grupos ionizáveis: o carboxílico α , o anel **imidazólico** da cadeia lateral e o amínico α . Partindo da espécie totalmente protonada (cátion 2+), as desprotonações ocorrem em ordem crescente de pK_a :

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



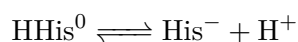
O grupo $-\text{COOH}$ é o mais ácido: a base conjugada (carboxilato) é estabilizada por **ressonância** entre os dois oxigênios.

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.

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

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

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

Passo 3 — quantidade total de fósforo.

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

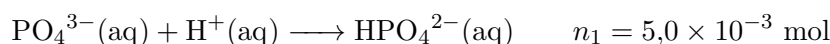
Repartindo na razão 2:1:

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

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

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

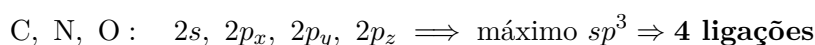
São observados SiF_6^{2-} , PF_6^- e SF_6 , mas nenhum análogo para carbono, nitrogênio ou oxigênio.

- 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

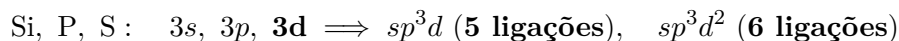
I) Por que o terceiro período expande a valência

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.

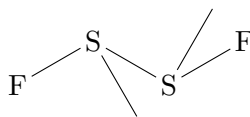
O que a química moderna diz

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

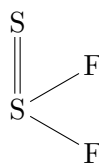
Total de elétrons de valência: $2 \times 6 (S) + 2 \times 7 (F) = 26$ elétrons = 13 pares.

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

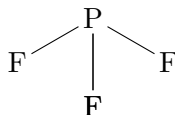
Este é um dos exemplos mais elementares de isomeria na química inorgânica: mesma fórmula molecular, *conectividades* diferentes. O $FSSF$ é o isômero termodinamicamente mais estável.

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.

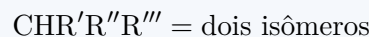
	SF_4	XeF_4
Classe VSEPR	AX_4E	AX_4E_2
Pares isolados	1 (equatorial)	2 (axiais, <i>trans</i>)
Efeito das repulsões	assimétrico	simétrico, se cancela
Menor ângulo	$\approx 87^\circ$	90°

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 — Por que o carbono é tetraédrico

Na segunda metade do século XIX, Van't Hoff e Le Bel estabeleceram o início da estereoquímica analisando o **número de isômeros** de algumas substâncias orgânicas. As observações experimentais só poderiam ser explicadas se o carbono ocupasse o centro de um tetraedro, com as ligações apontando para os vértices desse poliedro. Assim, descartou-se a possibilidade de uma geometria plana, com o carbono no centro de um quadrado. Um exemplo do conhecimento do número de isômeros pode ser visto a seguir:



- I) Mostre que um arranjo espacial com o carbono em uma estrutura plana — o centro de um quadrado — não poderia sustentar o número de isômeros observado para os compostos do tipo $\text{CH}_2\text{R}'\text{R}''$ e $\text{CHR}'\text{R}''\text{R}'''$.
- II) Represente espacialmente os dois isômeros de um composto do tipo $\text{CHR}'\text{R}''\text{R}'''$.

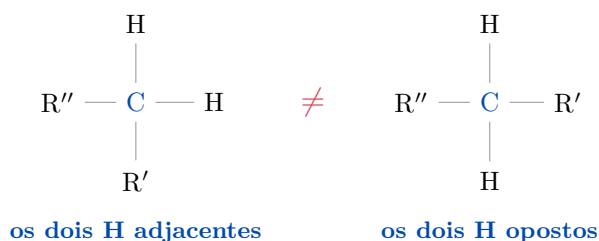
Resolução comentada

A lógica do argumento. Este é um raciocínio *negativo*, e é importante entender sua estrutura: Van't Hoff e Le Bel não “viram” o tetraedro. Eles compararam duas previsões — quantos isômeros cada geometria prevê — com o que os químicos de fato conseguiam isolar na bancada. A geometria cujas previsões falharam foi descartada.

O ponto de partida é uma constatação puramente geométrica: em um **quadrado** há duas relações possíveis entre dois vértices — *adjacente* (a 90°) e *oposto* (a 180°). Em um **tetraedro** há apenas uma: todos os quatro vértices são *equidistantes* entre si, e qualquer par forma o mesmo ângulo de $109,5^\circ$. É essa diferença que produz contagens diferentes.

I) Primeiro teste: $\text{CH}_2\text{R}'\text{R}''$

Previsão do quadrado planar. Fixando os dois hidrogênios, eles podem ocupar vértices adjacentes ou vértices opostos, e essas duas disposições *não* são superponíveis por rotação:



O quadrado planar prevê, portanto, **2 isômeros**. A experiência, porém, mostra que compostos do tipo $\text{CH}_2\text{R}'\text{R}''$ — como o CH_2Cl_2 , o diclorometano — existem em uma **única** forma. Nunca se isolou um “diclorometano-*cis*” e um “diclorometano-*trans*”. **A previsão do quadrado falha.**

Previsão do tetraedro. Como todos os vértices são equivalentes, não existe distinção entre “adjacente” e “oposto”: qualquer maneira de colocar os dois H produz o mesmo objeto, a menos de rotação. O tetraedro prevê **1 isômero** — e é o que se observa. ✓

I, continuação) Segundo teste: $\text{CHR}'\text{R}''\text{R}'''$

Agora os quatro grupos são todos diferentes.

Previsão do quadrado planar. O que caracteriza cada arranjo é *qual grupo fica oposto a qual*. Fixando o H, ele pode ter à sua frente R', R'' ou R''' — três possibilidades distintas, não interconversíveis por rotação:

Arranjo 1	Arranjo 2	Arranjo 3
H oposto a R'	H oposto a R''	H oposto a R'''

O quadrado prevê **3 isômeros**. Além disso — e esse detalhe é decisivo — *todos* eles seriam **aquirais**: o próprio plano do quadrado é um plano de simetria da molécula, de modo que nenhum deles poderia desviar o plano da luz polarizada.

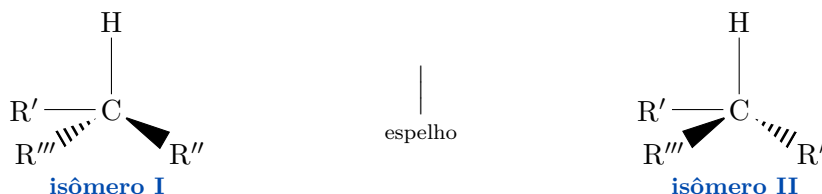
Previsão do tetraedro. Com quatro grupos diferentes nos quatro vértices, existem exatamente **2** arranjos, e eles são **imagens especulares não superponíveis** — um par de enantiômeros.

A experiência mostra **2** isômeros, e mostra ainda que eles são **opticamente ativos**, girando o plano da luz polarizada em sentidos opostos. O tetraedro acerta nos dois quesitos; o quadrado erra em ambos.

quadrado planar: prevê 2 e 3 isômeros $\Rightarrow$ contradiz o experimento
tetraedro: prevê 1 e 2 isômeros $\Rightarrow$ reproduz o experimento

(II) Os dois isômeros de $\text{CHR}'\text{R}''\text{R}'''$

São enantiômeros: um é a imagem no espelho do outro, e não há rotação no espaço que superponha um ao outro. Na representação usual, a cunha cheia aponta para fora do papel e a tracejada para dentro:



Trocar as duas cunhas equivale a permutar dois substituintes no espaço, o que inverte a configuração do centro — exatamente a operação que gera o enantiômero.

O que estava em jogo em 1874

Van't Hoff e Le Bel publicaram a proposta *independentemente*, no mesmo ano de 1874, e sofreram ataques duros — Hermann Kolbe chamou o trabalho de Van't Hoff de fantasia sem base experimental. A resposta veio da própria contagem de isômeros e, sobretudo, da atividade óptica: Pasteur já havia separado os cristais do tartarato em 1848 sem saber explicar por quê, e o carbono tetraédrico deu a explicação. Em 1901 Van't Hoff receberia o primeiro Prêmio Nobel de Química.

Vale registrar o desfecho da outra ponta da história: geometrias *quadrado-planares* de fato existem — são comuns em complexos de Pt(II), Pd(II) e Ni(II) d^8 —, e nelas a isomeria *cis-trans* prevista acima é observada. O caso mais famoso é a **cisplatina**, $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$, cujo isômero *cis* é antitumoral e o *trans* é inativo. A previsão do “quadrado” não estava errada como geometria: estava errada *para o carbono*.

Questão 16 — Uma sequência de transformações

Determinado composto orgânico **A** tem massa molecular de 70 g mol^{-1} e apresenta a seguinte composição centesimal: C 85,71%; H 14,28%.

Este composto, ao sofrer **ozonólise seguida de hidrólise**, origina **acetona** e um novo composto orgânico **B**.

O composto **B** é então separado e tratado com solução de KMnO_4 em meio ácido sulfúrico, resultando no composto orgânico **C**, isômero de função de outro composto orgânico **D**.

O composto **D** é saponificado com solução aquosa de KOH , originando os compostos **E** e **F**. Faça todas as reações envolvidas no processo descrito acima e nomeie pelas normas IUPAC os compostos **A**, **B**, **C**, **D** e **F**.

Resolução comentada

Passo 1 — a fórmula molecular de A

Da composição centesimal, tomando 100 g de amostra:

$$n_{\text{C}} = \frac{85,71}{12,011} = 7,136 \text{ mol} \quad n_{\text{H}} = \frac{14,28}{1,008} = 14,17 \text{ mol}$$

$$\text{C} : \text{H} = 7,136 : 14,17 = 1 : 1,99 \approx 1 : 2$$

A fórmula mínima é CH_2 , de massa $14,03 \text{ g mol}^{-1}$. Como a massa molecular é 70:

$$\frac{70}{14,03} = 4,99 \approx 5 \quad \Rightarrow \quad \boxed{\text{fórmula molecular de A} = \text{C}_5\text{H}_{10}}$$

O índice de deficiência de hidrogênio é $\text{IDH} = \frac{2(5)+2-10}{2} = 1$ — uma insaturação. Como **A** sofre ozonólise, essa insaturação é uma **ligação dupla** (e não um anel).

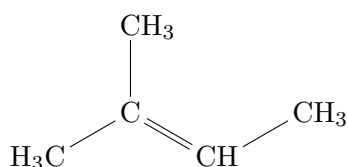
Passo 2 — identificando A pela ozonólise

A ozonólise corta a dupla e transforma cada carbono sp^2 em carbonila. Um dos produtos é a **acetona**, $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{O}$, que devolve o fragmento $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{}$, isto é, C_3H_6 . O que sobra de C_5H_{10} é:

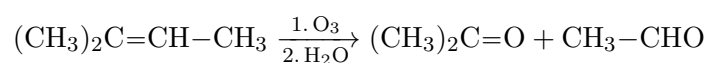
$$\text{C}_5\text{H}_{10} - \text{C}_3\text{H}_6 = \text{C}_2\text{H}_4 \quad \Rightarrow \quad \text{fragmento} = \text{CH}-\text{CH}_3$$

Costurando os dois fragmentos com a dupla ligação:

$$\boxed{\text{A} = (\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_3 = \text{2-metilbut-2-eno}}$$



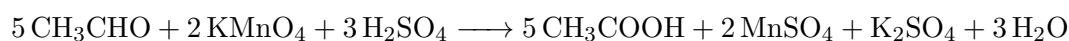
E o outro produto da ozonólise, **B**, é a carbonila do fragmento C_2H_4 — um aldeído de dois carbonos:



$$\boxed{\text{B} = \text{CH}_3\text{CHO} = \text{etanal}}$$

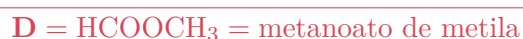
Passo 3 — a oxidação de B

Permanganato em meio ácido sulfúrico é oxidante enérgico. Sobre um **aldeído**, a oxidação leva ao **ácido carboxílico** correspondente:

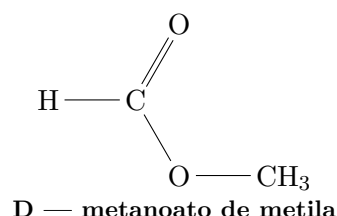
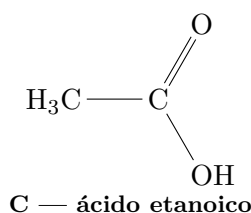


Passo 4 — o isômero de função D

Isômeros de função têm a mesma fórmula molecular mas pertencem a funções orgânicas diferentes. O ácido etanoico é $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$; a função isômera clássica do ácido carboxílico é o **éster**. Com apenas dois carbonos, há uma única possibilidade:

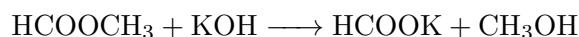


(um carbono no grupo acila, um no grupo alcoila).



Passo 5 — a saponificação de D

Saponificação é a hidrólise **básica** e **irreversível** de um éster: a hidroxila ataca a carbonila e o alcóxido sai, sendo em seguida protonado pelo ácido formado. O resultado são o **sal do ácido** e o **álcool**:



Resumo da sequência

	Nome IUPAC	Fórmula e função
A	2-metilbut-2-eno	$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_3$ — alceno
B	etanal	CH_3CHO — aldeído
C	ácido etanoico	CH_3COOH — ácido carboxílico
D	metanoato de metila	HCOOCH_3 — éster (isômero de função de C)
E	metanoato de potássio	HCOOK — sal carboxílico
F	metanol	CH_3OH — álcool

Por que a saponificação não volta atrás

A hidrólise ácida de um éster é um equilíbrio; a básica não é. A razão está no último passo: assim que o ácido carboxílico se forma, ele é imediatamente desprotonado pelo excesso de base, gerando o **carboxilato**. Esse ânion, estabilizado por ressonância entre os dois oxigênios, não é eletrofílico e não pode ser atacado de volta pelo álcool. A reação é, portanto, empurrada até o fim — o que explica por que se usa base, e não ácido, para fabricar sabão.



Resolução comentada da OBQ 2012 — Modalidade B

extsc oicautorhspace6pt • NOIC • 2012