



NÚCLEO OLÍMPICO DE INCENTIVO AO CONHECIMENTO

OLIMPÍADA BRASILEIRA DE QUÍMICA • EXAME NACIONAL

Resolução Comentada OBQ 2013



Modalidade A | 16 questões resolvidas passo a passo

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

RESOLUÇÃO E EDIÇÃO

VITTORIO DALL'OLIO

2013

Gabarito rápido — Parte A

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

Convenções adotadas

Massas molares (em g mol^{-1}) conforme os dados de cada questão: H=1; C=12; N=14; O=16; B=10,8; Au=197. Constantes: $h = 6,626 \times 10^{-34} \text{ J s}$; $1 \text{ eV} = 1,6 \times 10^{-19} \text{ J}$; $N_A = 6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$; $1 \text{ u} = 1,6605 \times 10^{-27} \text{ kg}$.

Sobre a conferência com o material oficial

O caderno anual do Programa Nacional Olimpíadas de Química (*Comentários — edição 2013*) reproduz este exame, mas **não publica gabarito das questões de múltipla escolha nem soluções das analítico-expositivas** da Fase III. Todas as respostas apresentadas aqui decorrem da resolução desenvolvida neste documento, sem conferência externa. Os pontos em que o enunciado original apresenta erro ou ambiguidade estão sinalizados nas respectivas questões.

Parte A

Questões de Múltipla Escolha

Questão 1

A dose diária recomendada (DDR) de vitamina C ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$) para homens e mulheres, a partir dos 15 anos, é de 60 mg. Um seguidor de Linus Pauling ingeria diariamente 6,82 mols de vitamina C. Essa dose é quantas vezes maior que a recomendada?

- a) 200 b) 1.000 c) 2.000 d) 10.000 e) 20.000

Dados

C = 12 g mol^{-1} ; H = 1 g mol^{-1} ; O = 16 g mol^{-1}

Resolução comentada

Passo 1 — massa molar do ácido ascórbico.

$$M(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6) = 6(12) + 8(1) + 6(16) = 72 + 8 + 96 = 176 \text{ g mol}^{-1}$$

Passo 2 — converter a dose ingerida em massa.

$$m = n \cdot M = 6,82 \text{ mol} \times 176 \text{ g mol}^{-1} = 1200,3 \text{ g}$$

Passo 3 — uniformizar as unidades. A DDR está em miligramas:

$$m = 1200,3 \text{ g} = 1,2003 \times 10^6 \text{ mg}$$

Passo 4 — razão entre as doses.

$$\frac{m_{\text{ingerida}}}{m_{\text{DDR}}} = \frac{1,2003 \times 10^6 \text{ mg}}{60 \text{ mg}} = 2,0005 \times 10^4 \approx 20\,000$$

$\approx 20\,000$ vezes $\Rightarrow$ Alternativa (e)

Um comentário sobre o realismo do enunciado

6,82 mol correspondem a 1,2 **quilograma** de vitamina C por dia — uma quantidade fisiologicamente impossível. Linus Pauling de fato defendia *megadoses*, mas da ordem de 1 a 18 *gramas* diárias. O enunciado exagera a grandeza para tornar a conta redonda; o procedimento de cálculo, porém, é exatamente o cobrado.

Resposta

Alternativa (e)

Questão 2

Para verificar o teor de álcool na gasolina, adiciona-se em um funil de separação uma quantidade conhecida de água à gasolina, agita-se até a formação de duas fases (em cima a fase rica em gasolina, embaixo a fase rica em água + álcool) e determina-se o teor de álcool por diferença de volume. Assinale a alternativa correta:

- a) A água é completamente miscível no álcool e na gasolina.
- b) O processo de separação de misturas descrito é a filtração.
- c) Quando a água é adicionada forma-se uma mistura homogênea dos três componentes.
- d) O álcool se desloca da gasolina para a água quando esta é adicionada devido a maior afinidade entre as moléculas de álcool e água por serem polares.
- e) As operações realizadas são insuficientes para determinar o teor de álcool na gasolina.

Resolução comentada

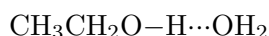
O princípio por trás do teste. O etanol, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, é uma molécula **anfifílica**: tem uma cauda apolar ($-\text{CH}_2\text{CH}_3$) e uma cabeça polar ($-\text{OH}$) capaz de fazer **ligação de hidrogênio**.



Essa dupla natureza permite que o etanol se dissolva tanto na gasolina (hidrocarbonetos, apolares — interação por forças de London com a cauda) quanto na água (polar — ligações de hidrogênio com a hidroxila). Quando as duas fases são postas em contato, o etanol **se reparte** entre elas, mas migra preferencialmente para a água, onde a interação é energeticamente muito mais favorável.

Análise das alternativas

- (a) **Falsa.** A água é miscível com o álcool em todas as proporções, mas é **imiscível com a gasolina** — é justamente essa imiscibilidade que gera as duas fases e viabiliza o teste. Se a água fosse miscível na gasolina, não haveria separação alguma.
- (b) **Falsa.** Filtração separa *sólido de líquido* por retenção mecânica em meio poroso. Aqui separam-se **dois líquidos imiscíveis** em funil de separação — a operação chama-se **decan-tação** (ou, mais precisamente, *extração líquido-líquido*, já que o objetivo é transferir o etanol de uma fase para a outra).
- (c) **Falsa.** O enunciado é explícito: formam-se **duas fases**. Sistema com mais de uma fase é, por definição, **heterogêneo**.
- (d) **Verdadeira.** É exatamente o mecanismo descrito acima. A afinidade decorre da polaridade e, sobretudo, da capacidade de formar ligações de hidrogênio:



Essas interações são muito mais intensas que as forças de London que prendiam o etanol aos hidrocarbonetos da gasolina.

- (e) **Falsa.** As operações são suficientes e o método é o oficialmente adotado. O cálculo é direto:

$$\% \text{ álcool} = \frac{V_{\text{inicial da gasolina}} - V_{\text{fase orgânica final}}}{V_{\text{inicial da gasolina}}} \times 100 \%$$

Contexto regulatório

A ANP fixa o teor de etanol anidro na gasolina comum (atualmente 27 % em volume). O “teste da proveta” descrito é o procedimento padrão de fiscalização em postos, justamente por ser rápido, barato e não exigir instrumentação.

Resposta

Alternativa (d)

Questão 3

O incêndio na Boate Kiss resultou em mortes provocadas principalmente pela ingestão de gases tóxicos provenientes da queima do material que revestia o teto. Os laudos comprovaram a presença de **cianeto** nos corpos das vítimas. Qual a fórmula molecular do produto da reação de combustão da espuma de poliuretano (EPU)?

- a) HCN b) NaCN c) KCN d) CH₂CN e) C₈H₇N

Resolução comentada

Por que o poliuretano gera cianeto. O poliuretano é um polímero cuja cadeia contém a ligação uretana, $-\text{NH}-\text{CO}-\text{O}-$ — ou seja, **nitrogênio incorporado à estrutura orgânica**. Na combustão incompleta (pirólise em ambiente pobre em oxigênio, como um recinto fechado),

esse nitrogênio é liberado principalmente como **cianeto de hidrogênio**:



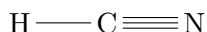
Eliminando as alternativas

(b) **NaCN** e (c) **KCN** — são **sais iônicos**, sólidos de alto ponto de fusão. Além de não serem voláteis (logo, não poderiam ser *inalados*), exigiriam sódio ou potássio na composição do polímero, que não existem ali. A pergunta pede ainda uma *fórmula molecular*, o que não se aplica a compostos iônicos.

(d) **CH₂CN** — espécie com número ímpar de elétrons (radical), não é uma molécula estável isolável.

(e) **C₈H₇N** — corresponde a um indol ou similar, um sólido/líquido de alta massa molar, não um gás tóxico de combustão.

(a) **HCN** — **correta**. Molécula covalente, gasosa à temperatura ambiente (ponto de ebulição 25,6 °C), extremamente volátil e tóxica.



Por que mata. O íon cianeto liga-se ao Fe³⁺ do grupo heme da **citocromo c oxidase** (complexo IV da cadeia respiratória mitocondrial), bloqueando a redução final do O₂ a água. A célula deixa de produzir ATP por respiração aeróbia mesmo com oxigênio disponível no sangue — é a chamada *hipóxia histotóxica*. Some-se a isso o CO, que se liga à hemoglobina com afinidade ≈ 200 vezes maior que a do O₂: a combinação HCN + CO é o que torna a fumaça de incêndios em ambientes fechados tão letal.

Nota sobre a estrutura

No HCN, o carbono é o átomo central, com hibridização *sp* e geometria **linear**: uma ligação σ com o H, uma tripla ($1\sigma + 2\pi$) com o N, e um par isolado sobre o nitrogênio.

Resposta

Alternativa (a) — HCN

Questão 4

Se a diferença de energia entre dois níveis eletrônicos é 1,2 eV, a frequência da luz emitida quando um elétron cai do nível mais elevado para o de menor energia vale:

a) $2,90 \times 10^{14}$ Hz

c) $5,80 \times 10^{14}$ Hz

e) $3,80 \times 10^{14}$ Hz

b) $1,45 \times 10^{14}$ Hz

d) $2,44 \times 10^{14}$ Hz

Dados

$$h = 6,626 \times 10^{-34} \text{ J s}; \quad 1 \text{ eV} = 1,6 \times 10^{-19} \text{ J}$$

Resolução comentada

Passo 1 — converter a energia para o SI. A relação de Planck exige energia em joules:

$$\Delta E = 1,2 \text{ eV} \times 1,6 \times 10^{-19} \text{ J eV}^{-1} = 1,92 \times 10^{-19} \text{ J}$$

Passo 2 — aplicar a equação de Planck. Quando o elétron decai, o fóton emitido carrega exatamente a diferença de energia entre os níveis:

$$\Delta E = h\nu \quad \Rightarrow \quad \nu = \frac{\Delta E}{h}$$

$$\nu = \frac{1,92 \times 10^{-19} \text{ J}}{6,626 \times 10^{-34} \text{ J s}} = 2,898 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$$

$$\nu \approx 2,90 \times 10^{14} \text{ Hz} \Rightarrow \text{Alternativa (a)}$$

Que cor é essa?

O comprimento de onda correspondente é

$$\lambda = \frac{c}{\nu} = \frac{3,00 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}}{2,898 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}} = 1,04 \times 10^{-6} \text{ m} = 1035 \text{ nm}$$

— **infravermelho próximo**, portanto *invisível* ao olho humano. O enunciado fala em “luz emitida” nos fogos de artifício, mas 1,2 eV é pouco: a faixa visível exige de 1,8 eV (vermelho) a 3,1 eV (violeta). A conta pedida, ainda assim, é a mesma.

As distratoras. A alternativa (c), $5,80 \times 10^{14}$, é o dobro — resultado de esquecer a conversão e usar 2,4 eV. A (b), $1,45 \times 10^{14}$, é a metade. Nenhuma decorre de erro conceitual, apenas aritmético.

Resposta

Alternativa (a)

Questão 5

Considere as afirmações:

- I. A Lei de Lavoisier (Conservação das Massas) e a Lei de Proust (Proporções Definidas) serviram de base de sustentação para a Teoria Atômica de Dalton.
- II. A massa atômica do elemento é calculada pela média ponderada do número de massa dos isótopos naturais do elemento multiplicado pela respectiva abundância de cada isótopo na natureza.
- III. O número máximo de elétrons em um subnível é dado por $4\ell + 2$, onde ℓ é o número quântico secundário. Enquanto a expressão n^2 , onde n é o número quântico principal, determina o número de orbitais em um nível.

- IV. A distribuição eletrônica do átomo de cobre ($Z = 29$) não obedece ao diagrama de Linus Pauling. Logo, o conjunto de números quânticos para o elétron de diferenciação do cobre é $n = 4$, $\ell = 2$, $m = 2$ e $s = +\frac{1}{2}$, tendo propriedades ferromagnéticas.
- V. Descargas elétricas em tubo fechado contendo gás a baixa pressão produzem os raios catódicos, constituídos por um feixe de elétrons cuja carga elétrica foi determinada por Millikan.

Estão corretas somente as afirmações:

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

Resolução comentada

I — VERDADEIRA

É a base histórica do atomismo moderno. Dalton (1808) partiu exatamente dessas duas leis ponderais:

- **Lavoisier** (massa se conserva) $\Rightarrow$ os átomos não são criados nem destruídos numa reação, apenas rearranjados.
- **Proust** (proporções definidas) $\Rightarrow$ cada composto tem composição fixa, o que exige átomos combinando-se em razões inteiras.

Dalton acrescentou ainda sua própria *Lei das Proporções Múltiplas*.

II — VERDADEIRA

A massa atômica tabelada é a média ponderada pelas abundâncias isotópicas:

$$A_r = \sum_i A_i \cdot f_i$$

Exemplo do cloro: $A_r = 35 \times 0,7577 + 37 \times 0,2423 = 35,48$.

Um rigor que o enunciado dispensa

Estritamente, a média deve usar as *massas isotópicas* (35,9689 u para o ^{35}Cl), não os *números de massa* inteiros. A diferença é da ordem de 0,1 % e decorre do defeito de massa nuclear. Em nível de olimpíada escolar, a afirmação é aceita como verdadeira.

III — VERDADEIRA

Ambas as expressões estão corretas:

- Um subnível de número quântico secundário ℓ contém $2\ell + 1$ orbitais; cada orbital comporta 2 elétrons (Pauli). Logo o máximo é $2(2\ell + 1) = 4\ell + 2$. Confirmando: $s(\ell=0) \rightarrow 2$; $p(\ell=1) \rightarrow 6$; $d(\ell=2) \rightarrow 10$; $f(\ell=3) \rightarrow 14$. ✓
- O número de orbitais em um nível n é $\sum_{\ell=0}^{n-1} (2\ell + 1) = n^2$. Confirmando: $n=1 \rightarrow 1$; $n=2 \rightarrow 4$; $n=3 \rightarrow 9$. ✓

IV — FALSA

A premissa está certa, mas a conclusão tem **dois erros**.

A configuração do cobre é de fato anômala:

$$\text{previsto: } [\text{Ar}] 3d^9 4s^2 \quad \text{real: } [\text{Ar}] 3d^{10} 4s^1$$

(a estabilidade extra do subnível d completo compensa a promoção do elétron)

Erro 1 — o número quântico principal. O *elétron de diferenciação* é o último a ser acrescentado na distribuição. Na configuração real do cobre, ele entra no subnível $3d$, logo

$$n = 3 \quad (\text{e não } 4), \quad \ell = 2$$

Erro 2 — o magnetismo. O cobre **não é ferromagnético**. O ferromagnetismo é restrito, entre os metais comuns, a Fe, Co e Ni (e ao Gd), que possuem vários elétrons d desemparelhados capazes de alinhamento cooperativo em domínios. Com $3d^{10}$ completo, o cobre metálico é **diamagnético**.

V — VERDADEIRA

A descrição está historicamente correta em ambas as partes:

- **Raios catódicos:** descargas em ampolas de Crookes com gás rarefeito produzem um feixe que Thomson (1897) mostrou ser constituído de partículas negativas — os elétrons —, determinando a razão e/m .
- **Carga do elétron:** medida por Millikan (1909) no experimento da gota de óleo, $e = 1,602 \times 10^{-19}$ C. Combinada com e/m de Thomson, forneceu a massa do elétron.

Conclusão: corretas I, II, III e V.

Resposta

I, II, III e V $\Rightarrow$ Alternativa (e)

Questão 6

O gosto amargo da cerveja deve-se ao **mirceno**, presente nas folhas de lúpulo, de fórmula molecular $C_{10}H_{16}$ e cadeia aberta com três ligações duplas. Qual o total de ligações sigma (σ) + pi (π) presentes no mirceno?

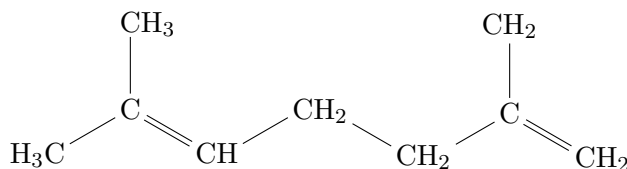
- a) 12 b) 17 c) 18 d) 25 e) 28

Resolução comentada

Passo 1 — confirmar as insaturações. Para um composto C_nH_m acíclico, o grau de insaturação é

$$IG = \frac{2n + 2 - m}{2} = \frac{2(10) + 2 - 16}{2} = \frac{22 - 16}{2} = 3$$

Como o enunciado informa que a cadeia é aberta, as três insaturações são **três ligações duplas** — nenhum anel. Confere com a estrutura mostrada.

**Passo 2 — contar as ligações σ .**

(i) *Ligações C-H*: cada hidrogênio faz exatamente uma ligação σ com um carbono. Como há 16 hidrogênios:

$$\sigma_{\text{C-H}} = 16$$

(ii) *Ligações C-C*: aqui vale um argumento de teoria dos grafos. Uma cadeia **acíclica** (sem anéis) com n átomos de carbono conectados forma uma árvore, que possui sempre $n - 1$ arestas:

$$\sigma_{\text{C-C}} = 10 - 1 = 9$$

(cada ligação dupla C=C contribui com *uma* σ e uma π — a σ já está contada aqui)

$$\sigma_{\text{total}} = 16 + 9 = 25$$

Passo 3 — contar as ligações π . Cada ligação dupla tem exatamente uma componente π :

$$\pi_{\text{total}} = 3$$

Passo 4 — somar.

$$\sigma + \pi = 25 + 3 = 28$$

28 ligações $\Rightarrow$ Alternativa (e)

Regra prática para qualquer C_nH_m acíclico

$$\sigma = m + (n - 1) \quad \pi = IG = \frac{2n + 2 - m}{2} \quad \sigma + \pi = m + n - 1 + IG$$

Aqui: $16 + 10 - 1 + 3 = 28$. ✓ A armadilha da alternativa (d), 25, é parar nas ligações σ e esquecer as π .

Resposta

Alternativa (e) — 28

Questão 7

Adicionando-se 0,12 mol de NH_4OH a 0,09 mol de NH_4^+ de modo a obter 500 mL de uma solução tampão, e sendo $K_b = 1,8 \times 10^{-5}$, o pH deste tampão é igual a:

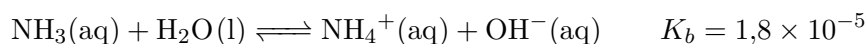
- a) 9,38 b) 4,62 c) 3,98 d) 5,44 e) 6,75

Dados

$$\log 1,8 = 0,26 \quad \log 0,75 = -0,12$$

Resolução comentada

Identificando o sistema. Trata-se do tampão **básico** amônia/amônio: a base fraca (NH_3 , aqui escrita como NH_4OH) e seu ácido conjugado (NH_4^+).



Passo 1 — calcular pK_b .

$$pK_b = -\log(1,8 \times 10^{-5}) = -(\log 1,8 + \log 10^{-5}) = -(0,26 - 5) = 4,74$$

Passo 2 — aplicar Henderson-Hasselbalch na forma básica.

$$pOH = pK_b + \log \frac{[\text{ácido conjugado}]}{[\text{base}]} = pK_b + \log \frac{[\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_3]}$$

Por que o volume não importa

Ambas as espécies estão na *mesma* solução, logo o volume de 500 mL aparece no numerador e no denominador da razão e se cancela. Basta usar as quantidades de matéria diretamente.

$$\frac{n(\text{NH}_4^+)}{n(\text{NH}_3)} = \frac{0,09}{0,12} = 0,75$$

Passo 3 — obter o pOH.

$$pOH = 4,74 + \log 0,75 = 4,74 + (-0,12) = 4,62$$

Passo 4 — converter para pH. A 25 °C, $pH + pOH = pK_w = 14$:

$$pH = 14 - 4,62 = 9,38$$

$$pH = 9,38 \Rightarrow \text{Alternativa (a)}$$

A armadilha

A alternativa (b), 4,62, é exatamente o **pOH**. Quem esquece a última conversão marca ela. Vale ainda a checagem de plausibilidade: um tampão de *base fraca* tem de ser **básico** ($pH > 7$) — o que elimina de imediato (b), (c), (d) e (e) sem nenhum cálculo.

Resposta

$$\text{Alternativa (a)}$$

Questão 8

À temperatura ambiente e pressão atmosférica, a água encontra-se na fase líquida. Ela passa para a fase gasosa numa temperatura que é 200 °C acima daquela que se esperaria, teoricamente, na ausência de ligações de hidrogênio. Pode-se concluir, portanto:

- Essas ligações são muito fortes entre átomos de moléculas diferentes; por isso, a água encontra-se na fase líquida nessas condições.
- A massa da molécula de água é grande em relação ao seu tamanho; por isso, a água é compactada e torna-se líquida.
- A densidade da água é maior que a soma da densidade do gás oxigênio e do gás hidrogênio; por isso, a massa é maior e faz com que as moléculas se aproximem, formando a fase líquida.
- As ligações covalentes polares entre os átomos de hidrogênio e de oxigênio são mais fortes do que as covalentes apolares entre os átomos de hidrogênio; assim, a repulsão é maior do que a atração, formando a fase líquida.
- Essas ligações são chamadas de pseudo-iônicas; ao invés de formarem uma fase sólida, formam uma fase líquida.

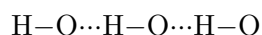
Resolução comentada

O fenômeno. Comparando a água com os hidretos dos congêneres do oxigênio (grupo 16), a anomalia salta aos olhos:

Hidreto	M (g mol ⁻¹)	T_{eb} (°C)
H ₂ Te	129,6	-2
H ₂ Se	81,0	-41
H ₂ S	34,1	-60
H ₂ O	18,0	+100

A tendência (queda do ponto de ebulição com a massa molar decrescente) extrapolaria para ≈ -100 °C no caso da água. Ela ferve a +100 °C: cerca de 200 °C **acima** do esperado — exatamente o que o enunciado afirma.

A causa. A ligação de hidrogênio. Ela ocorre quando o hidrogênio está ligado a F, O ou N — átomos pequenos e muito eletronegativos, que deixam o próton bastante desprotegido e capaz de interagir fortemente com um par isolado de uma molécula *vizinha*:



Cada molécula de água pode fazer até **quatro** ligações de hidrogênio (duas por seus H, duas por seus pares isolados), formando uma rede tridimensional extensa. Romper essa rede exige muita energia — daí o ponto de ebulição elevado, e também o alto calor de vaporização (40,7 kJ mol⁻¹).

■ Análise das alternativas

(a) **Verdadeira.** Captura os dois pontos essenciais: as ligações de hidrogênio são **fortes** (cerca de 20 kJ mol⁻¹, dez vezes mais que as forças de London típicas) e são **intermoleculares** — “entre átomos de moléculas diferentes”. É justamente essa coesão extra que mantém a água condensada.

- (b) **Falsa.** Massa e tamanho moleculares não determinam o estado físico por si sós. Aliás, a água tem massa molar *baixa* (18 g mol^{-1}); se apenas a massa contasse, ela deveria ser gasosa — que é exatamente a anomalia a explicar.
- (c) **Falsa.** Compara densidades de substâncias distintas em estados distintos, o que não faz sentido físico. Densidade é consequência do estado de agregação, não sua causa.
- (d) **Falsa.** Confunde ligação **intramolecular** (a covalente O–H, que mantém a molécula íntegra) com **intermolecular** (a que determina o estado físico). Além disso, “a repulsão é maior do que a atração” levaria à *separação* das moléculas, não à condensação — a frase se contradiz.
- (e) **Falsa.** “Pseudo-iônicas” não é designação química. A ligação de hidrogênio tem natureza predominantemente **dipolo-dipolo intensificada**, com alguma contribuição covalente — nada de iônica.

As outras anomalias da água

A mesma rede de ligações de hidrogênio explica por que o gelo **flutua** (o arranjo hexagonal do sólido é menos denso que o líquido), o elevado calor específico da água ($4,18 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1}$, que regula o clima) e sua alta tensão superficial.

Resposta

Alternativa (a)

Questão 9

Tem-se a seguinte equação de óxido-redução, representada apenas pelas espécies iônicas que participam ativamente da transferência de elétrons:



Faça o balanceamento correto dessa equação e calcule a soma total dos coeficientes mínimos e inteiros das espécies químicas envolvidas.

- a) 23 b) 20 c) 26 d) 47 e) 34

Resolução comentada

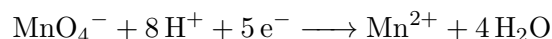
Passo 1 — determinar os números de oxidação.

Espécie	Elemento	Nox inicial	Nox final	Processo
$\text{MnO}_4^- \longrightarrow \text{Mn}^{2+}$	Mn	+7	+2	ganha $5 e^-$ (redução)
$\text{NO}_2^- \longrightarrow \text{NO}_3^-$	N	+3	+5	perde $2 e^-$ (oxidação)

Conferindo o Mn no permanganato: $x + 4(-2) = -1 \Rightarrow x = +7$. E o N no nitrito: $y + 2(-2) = -1 \Rightarrow y = +3$; no nitrato: $z + 3(-2) = -1 \Rightarrow z = +5$.

Passo 2 — escrever as semirreações em meio ácido.

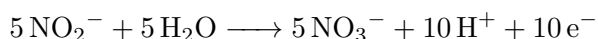
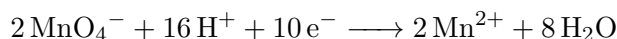
Redução (balancear O com H_2O , H com H^+ , carga com e^-):



Oxidação:



Passo 3 — igualar os elétrons. O mínimo múltiplo comum entre 5 e 2 é 10. Multiplicamos a redução por 2 e a oxidação por 5:



Passo 4 — somar e simplificar. Somando, os $10e^-$ se cancelam. Restam 16H^+ à esquerda contra 10H^+ à direita ($\Rightarrow 6\text{H}^+$ à esquerda) e $5\text{H}_2\text{O}$ à esquerda contra $8\text{H}_2\text{O}$ à direita ($\Rightarrow 3\text{H}_2\text{O}$ à direita):



Conferência completa:

	Reagentes	Produtos	
Mn	2	2	✓
N	5	5	✓
O	$2(4) + 5(2) = 18$	$5(3) + 3 = 18$	✓
H	6	$3(2) = 6$	✓
carga	$2(-1) + 5(-1) + 6(+1) = -1$	$2(+2) + 5(-1) = -1$	✓

Passo 5 — somar os coeficientes.

$$2 + 5 + 6 + 2 + 5 + 3 = 23$$

$$\text{Soma} = 23 \Rightarrow \text{Alternativa (a)}$$

Observação sobre o enunciado

A equação impressa já traz 6H^+ e $3\text{H}_2\text{O}$ — coeficientes *corretos* do resultado final. Faltavam apenas os coeficientes das quatro espécies redox, que o balanceamento fornece: 2, 5, 2 e 5.

Resposta

Alternativa (a) — 23

Questão 10

Analise as afirmações:

- I. A molécula de NH_3 é polar, piramidal e tem hibridação sp^3 , enquanto a molécula de CO_2 é apolar, linear e possui hibridação sp^2 .
- II. Os compostos BF_3 , PCl_5 , BeH_2 e IF_7 desobedecem à regra do octeto e apresentam hibridação, respectivamente: sp^3 , sp^3d , sp e sp^3d^2 .
- III. No gás acetileno, C_2H_2 , ocorre uma ligação sigma ($dsp-sp$) entre os átomos de carbono.
- IV. Quando colocamos um refrigerante no congelador por tempo prolongado, ocorre a expansão de seu conteúdo como consequência da reorganização das moléculas de água em uma estrutura cristalina hexagonal e da formação de ligações de hidrogênio.

Assinale a alternativa correta:

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

Resolução comentada

I — FALSA

A primeira metade está correta; a segunda contém um erro pontual.

NH_3 — nitrogênio com 3 ligações σ e 1 par isolado $\Rightarrow$ 4 domínios $\Rightarrow sp^3$, geometria molecular **piramidal**, molécula **polar** ($\mu = 1,47 \text{ D}$). ✓

CO_2 — carbono com 2 domínios (duas ligações duplas, nenhum par isolado):



A geometria linear e o caráter apolar estão certos, mas a hibridação é sp , e não sp^2 . O carbono usa dois orbitais híbridos sp para as σ e mantém dois p puros para as duas π .

II — FALSA

A primeira parte é verdadeira: os quatro compostos realmente violam o octeto — BF_3 ($6e^-$) e BeH_2 ($4e^-$) por *deficiência*; PCl_5 ($10e^-$) e IF_7 ($14e^-$) por *expansão*.

Mas **duas** das quatro hibridações estão erradas:

Composto	Domínios	Afirmado	Correto	
BF_3	3	sp^3	sp^2	× trigonal plana
PCl_5	5	sp^3d	sp^3d	✓
BeH_2	2	sp	sp	✓
IF_7	7	sp^3d^2	sp^3d^3	× bipirâmide pentagonal

Note que sp^3d^2 corresponde a 6 domínios (octaédrico) — não daria conta dos sete flúores do IF_7 .

III — VERDADEIRA (com ressalva de digitação)

No acetileno, cada carbono tem 2 domínios (1 ligação ao H e 1 ao outro carbono) $\Rightarrow$ hibridação sp em ambos:



A ligação carbono-carbono é uma tripla: **uma** σ pelo recobrimento frontal de dois orbitais híbridos $sp-sp$, mais duas π pelo recobrimento lateral dos p puros remanescentes.

Erro no enunciado original

O caderno de prova imprime “*ligação sigma ($dsp-sp$)*”. A notação correta é $sp-sp$: não há participação de orbitais d no carbono, que é um elemento do segundo período e sequer dispõe de orbitais d acessíveis. Trata-se evidentemente de um erro tipográfico — o “ d ” é espúrio. Essa leitura é a única que torna a questão respondível: se a afirmação III fosse tomada como falsa, apenas a IV seria verdadeira, e **nenhuma alternativa** oferece “somente IV”. Como I e II contêm erros inequívocos e planejados (CO_2 sp^2 ; BF_3 sp^3 e IF_7 sp^3d^2), a única resposta coerente com o desenho da questão é (a).

IV — VERDADEIRA

No estado líquido, as moléculas de água fazem ligações de hidrogênio de forma desordenada e transitória. Ao congelar, elas se organizam na estrutura **hexagonal** do gelo I_h , em que cada molécula faz *exatamente quatro* ligações de hidrogênio dispostas tetraedricamente.

Esse arranjo é **aberto**: deixa vazios hexagonais no interior da rede. O resultado é que o gelo é **menos denso** que a água líquida ($0,917$ contra $1,000 \text{ g cm}^{-3}$) — e o volume *aumenta* cerca de 9 % ao congelar, estourando a lata ou garrafa.

A anomalia que sustenta a vida

A água é uma das pouquíssimas substâncias cujo sólido flutua no próprio líquido. Fosse o contrário, lagos e oceanos congelariam de baixo para cima e a vida aquática em regiões frias seria inviável.

Conclusão: corretas III e IV.

Resposta

III e IV $\Rightarrow$ Alternativa (a)

Parte B

Questões Analítico-Expositivas

Questão 11 — Viabilidade termodinâmica da calcinação (IME 1996)

Uma fábrica que produz cal necessita reduzir o custo de produção. Estuda-se a viabilidade de reduzir a temperatura do forno de calcinação de carbonato de cálcio dos atuais 1500 K para 800 K. Considerando apenas o aspecto termodinâmico: o departamento técnico pode aceitar a nova temperatura? Em caso afirmativo, pode fornecer outra temperatura que proporcione maior economia? Em caso negativo, qual é a temperatura mais econômica para operar o forno?

Dados

Substância	$S \text{ (J mol}^{-1} \text{ K}^{-1})$	$\Delta H \text{ (kJ mol}^{-1})$
$\text{CaCO}_3(\text{s})$	92,9	-1206,9
$\text{CaO}(\text{s})$	39,8	-635,1
$\text{CO}_2(\text{g})$	213,6	-393,5

Desconsidere a variação das propriedades com a temperatura.

Resolução comentada**Questão recorrente**

Esta é literalmente a mesma questão que apareceu como Questão 13 da OBQ 2012 (Modalidade A), com os mesmos dados — ambas adaptadas do vestibular do IME de 1996. A resolução abaixo é, portanto, idêntica.

A reação de calcinação:**Passo 1 — variação de entalpia**

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

Fortemente **endotérmica** — é preciso energia para desmontar a rede iônica do carbonato. Daí o alto consumo de combustível do forno.

Passo 2 — variação de entropia

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

Positiva, como se espera: um sólido gera outro sólido **mais um gás**.

O padrão de sinais

$\Delta H > 0$ com $\Delta S > 0$ é o caso em que os dois termos *competem*: não espontâneo a baixa temperatura, espontâneo acima de uma temperatura de inversão. É por isso que se *aquece* para calcinar.

Resposta 1 — a temperatura de 800 K pode ser aceita?

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

Positivo $\Rightarrow$ processo **não espontâneo**.

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

Interpretação prática. A constante de equilíbrio nessa temperatura seria

$$K = e^{-\Delta G/RT} = e^{-49900/(8,314 \times 800)} = 5,5 \times 10^{-4}$$

Como $K_p = p_{\text{CO}_2}$ (os demais participantes são sólidos puros), a pressão de CO_2 no equilíbrio ficaria em torno de $5,5 \times 10^{-4}$ bar — muito abaixo da atmosférica. O gás não conseguiria escapar e a decomposição **cessaria**.

Resposta 2 — caso afirmativo

Não se aplica, já que a resposta anterior foi negativa.

Resposta 3 — a temperatura mais econômica

O limite é dado por $\Delta_r G^\ominus = 0$:

$$T_{\text{inversão}} = \frac{\Delta_r H^\ominus}{\Delta_r S^\ominus} = \frac{178,3 \text{ kJ mol}^{-1}}{0,1605 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}}$$

$$T = 1110,9 \text{ K} \approx 1111 \text{ K} \quad (838 \text{ }^\circ\text{C})$$

Recomendação ao departamento técnico. Abaixo de 1111 K a reação não ocorre em extensão útil. A operação mais econômica é a **menor temperatura acima** desse valor — na prática, 1150–1200 K, com margem para garantir $p_{\text{CO}_2} \geq 1 \text{ atm}$ e velocidade de reação industrialmente viável. Ainda assim, sair de 1500 K para $\approx 1150 \text{ K}$ representa economia expressiva.

Termodinâmica não é cinética

$T = 1110,9 \text{ K}$ é o limite *termodinâmico*. Operar exatamente nele daria $\Delta G = 0$ — equilíbrio, com velocidade líquida nula e produção zero. É por isso que fornos reais trabalham confortavelmente acima, o que explica os 1500 K originais.

Questão 12 — Cobre e alumínio

Duas fontes de cobre são a **cuprita** (óxido de cobre I) e a **malaquita**, $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$. O cobre é usado em fiação e motores por sua condutividade elétrica; outros usos não relacionados a ela são moedas, encanamentos, telhados e painéis. À temperatura ambiente, a condutividade elétrica de um fio de cobre é 1,6 vez maior que a de um fio de alumínio de mesmo comprimento e seção transversal; a condutividade *térmica* do cobre é 1,8 vez maior que a do alumínio; e a densidade do cobre é 3,3 vezes maior que a do alumínio.

- Escreva a fórmula química da cuprita.
- Determine o número de oxidação do oxigênio no íon carbonato encontrado na malaquita.
- Identifique uma propriedade física do cobre que o torna boa escolha para usuários que não estão relacionados com a condutividade elétrica.
- Identifique uma propriedade física do alumínio que poderia torná-lo uma opção melhor do que o cobre para uma panela.

Resolução comentada

a) Fórmula da cuprita

O nome IUPAC informado é **óxido de cobre(I)**. O algarismo romano dá diretamente o número de oxidação do metal: Cu^+ . Com o óxido O^{2-} , a eletroneutralidade exige dois cátions por ânion:

$$2(+1) + (-2) = 0$$



Sólido vermelho-escuro, semicondutor — historicamente o material dos primeiros retificadores de estado sólido.

Cuidado com a nomenclatura

Não confundir com o **óxido de cobre(II)**, CuO (tenorita), preto. Na nomenclatura antiga: *cuproso* para Cu^+ e *cúprico* para Cu^{2+} .

b) Nox do oxigênio no carbonato

No íon carbonato, CO_3^{2-} , o oxigênio segue a regra geral: em praticamente todos os compostos (exceto peróxidos, superóxidos e fluoretos de oxigênio) seu número de oxidação é

$$\text{Nox}(\text{O}) = -2$$

Verificação pela carga do íon. Sendo x o Nox do carbono:

$$x + 3(-2) = -2 \implies x - 6 = -2 \implies x = +4$$

Coerente: o carbono no carbonato é +4, seu estado de oxidação máximo.

Conferindo na malaquita inteira, $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$:

$$2(+2) + (+4) + 3(-2) + 2(-1) = 4 + 4 - 6 - 2 = 0 \quad \checkmark$$

(o cobre é +2 e as hidroxilas contam -1 cada)

c) Propriedade física do cobre para usos não elétricos

O enunciado lista moedas, encanamentos, telhados e panelas. A propriedade que melhor responde — e que o próprio texto quantifica — é a **alta condutividade térmica**, 1,8 vez a do alumínio:

Alta condutividade térmica ($1,8 \times$ a do alumínio)

É ela que faz do cobre o material de panelas de alto desempenho: o calor se distribui rapidamente e por igual pelo fundo, evitando pontos quentes que queimariam o alimento. Pelo mesmo motivo, é usado em trocadores de calor, radiadores e serpentinas.

Outras respostas igualmente válidas:

- **Ductilidade e maleabilidade** — permitem esticar o cobre em tubos sem costura (encanamentos) e laminá-lo em folhas finas (telhados).
- **Resistência à corrosão** — o cobre é pouco reativo ($E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^\ominus = +0,34 \text{ V}$, não é atacado por ácidos não oxidantes) e desenvolve uma pátina protetora de carbonato básico — justamente a malaquita da própria questão. É o que dá aos telhados de cobre o característico verde e uma durabilidade de séculos.

d) Propriedade do alumínio superior ao cobre para painéis

A resposta está no terceiro dado do enunciado: a densidade do cobre é 3,3 vezes a do alumínio.

Baixa densidade ($d_{\text{Al}} = 2,70$ contra $d_{\text{Cu}} = 8,96 \text{ g cm}^{-3}$)

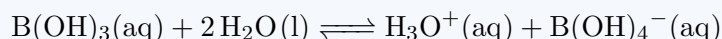
Uma panela de alumínio de mesmas dimensões pesa cerca de **um terço** da equivalente em cobre. Para um utensílio que precisa ser erguido, manipulado e levado à mesa, essa diferença é decisiva — e explica por que o alumínio domina o mercado doméstico apesar de conduzir calor um pouco pior.

O compromisso de engenharia

O alumínio perde em condutividade térmica (1/1,8 da do cobre), mas ganha em massa (1/3,3) e em custo. Painéis premium resolvem o dilema com *fundo triplo*: uma camada de cobre ou alumínio prensada entre folhas de aço inoxidável, combinando a difusão térmica de um com a inércia química do outro.

Questão 13 — Ácido bórico e compostos de boro

- a) O ácido bórico reage com a água gerando o ânion tetrahidroxiborato:

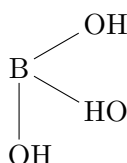


Desenhe a estrutura de Lewis para todas as espécies apresentadas, incluindo a geometria e a hibridização do átomo central em cada uma delas.

- b) Aquecido acima de 170°C , o B(OH)_3 desidrata gerando o **ácido metabórico**. Continuando até cerca de 300°C , há nova desidratação e formação do **ácido pirobórico**. Com aquecimento adicional, este se transforma em **trióxido de boro**. Escreva as três reações e apresente a fórmula estrutural das espécies em negrito.
- c) A **borazina**, $\text{B}_3\text{H}_6\text{N}_3$, é chamada de “benzeno inorgânico” por ser isoeletrônica e isoestrutural ao benzeno. É possível observar em sua estrutura a presença de um ácido de Lewis e de uma base de Lewis. Identifique-os.

Resolução comentada**a) Estruturas de Lewis, geometrias e hibridizações****1) Ácido bórico, B(OH)_3**

O boro tem 3 elétrons de valência e forma 3 ligações σ com as hidroxilas. **Não sobra par isolado** — e, o que é crucial, o boro fica com apenas 6 elétrons ao seu redor (*octeto incompleto*).

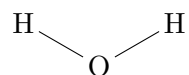


3 domínios $\Rightarrow sp^2$, geometria **trigonal plana**, $\angle = 120^\circ$

Sobra ao boro um orbital *p* **vazio**, perpendicular ao plano da molécula. É ele que confere o caráter de **ácido de Lewis**.

2) Água, H_2O

Oxigênio com 6 elétrons de valência: 2 ligações σ e 2 **pares isolados**.

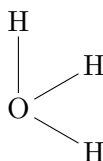


4 domínios $\Rightarrow sp^3$, geometria **angular**, $\angle \approx 104,5^\circ$

Os dois pares isolados repelem mais que os ligantes, comprimindo o ângulo abaixo dos $109,5^\circ$ tetraédricos.

3) Íon hidrônio, H_3O^+

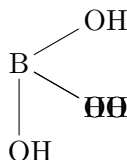
Ao receber um próton, o oxigênio usa um de seus pares isolados para formar uma ligação *dativa*. Restam 3 ligações σ e 1 **par isolado**; a carga formal do oxigênio é +1.



4 domínios $\Rightarrow sp^3$, geometria **piramidal trigonal**, $\angle \approx 107^\circ$

4) Íon tetrahidroxiborato, $B(OH)_4^-$

O boro aceitou um par de elétrons de uma hidroxila em seu orbital *p* **vazio**. Agora tem 4 ligações σ , nenhum par isolado, **octeto completo** e carga formal -1 .



4 domínios $\Rightarrow sp^3$, geometria **tetraédrica**, $\angle \approx 109,5^\circ$

A essência da reação

O ácido bórico **não** doa próton de suas hidroxilas — é um ácido de **Lewis**, não de Brønsted. Uma água ataca o orbital *p* **vazio** do boro (rehibridização $sp^2 \rightarrow sp^3$, trigonal plano $\rightarrow$ tetraédrico) e o próton excedente é entregue a uma *segunda* molécula de água. Daí as **duas** águas na equação:

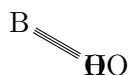
$$K_a = 5,8 \times 10^{-10} \quad (pK_a = 9,24)$$

b) As três desidratações sucessivas

Reação 1 — ácido bórico $\rightarrow$ ácido metabórico ($> 170^\circ C$):



Fórmula estrutural do **ácido metabórico**, HBO_2 :

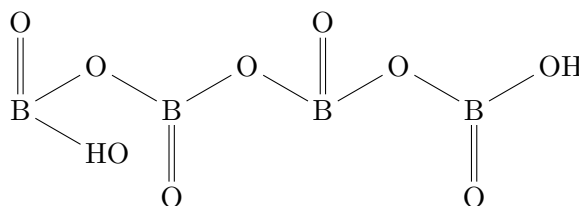


O boro passa a sp^2 com uma ligação dupla B=O. (No sólido, o HBO_2 existe de fato como trímico cíclico, $(\text{HBO}_2)_3$, com anel de seis membros B_3O_3 .)

Reação 2 — ácido metabórico $\rightarrow$ ácido pirobórico ($\approx 300^\circ\text{C}$):



O **ácido pirobórico** (ou tetrabórico), $\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$, tem estrutura condensada em que quatro átomos de boro são unidos por pontes de oxigênio B–O–B, restando apenas duas hidroxilas terminais:

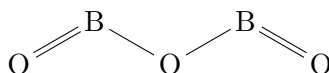


(representação linear simplificada; a estrutura real do ânion $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ combina boros sp^2 e sp^3 em arranjo bicíclico)

Reação 3 — ácido pirobórico $\rightarrow$ trióxido de boro (aquecimento adicional):



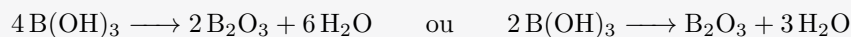
O **trióxido de boro**, B_2O_3 , é o anidrido do ácido bórico. A unidade mínima pode ser representada como:



(no sólido, é uma rede tridimensional de unidades BO_3 trigonais compartilhando vértices — é justamente essa rede desordenada que faz o B_2O_3 formar vidro com tanta facilidade, base do vidro borossilicato)

Balanço global

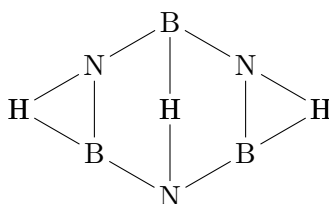
Somando as três etapas (a primeira multiplicada por 4):



Cada mol de ácido bórico perde, ao todo, uma molécula e meia de água.

c) Ácido e base de Lewis na borazina

A borazina, $\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6$, tem anel hexagonal com boros e nitrogênios **alternados**, cada um portando um hidrogênio:



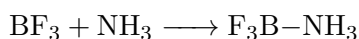
Definições de Lewis: ácido é o *receptor* de par eletrônico; base é o *doador*.

Ácido de Lewis $\Rightarrow$ os átomos de **BORO**

Base de Lewis $\Rightarrow$ os átomos de **NITROGÊNIO**

Justificativa.

O boro é o *ácido*. Com 3 elétrons de valência e três ligações σ no anel (duas a nitrogênios, uma ao hidrogênio), o boro fica com apenas 6 elétrons e um **orbital p vazio** perpendicular ao anel. É o receptor. O exemplo canônico é o BF_3 :



O *nitrogênio* é a *base*. Com 5 elétrons de valência e três ligações σ , o nitrogênio retém um **par isolado** — o mesmo par que faz da amônia uma base clássica. Ele ocupa um orbital p perpendicular ao anel.

Como isso gera o “benzeno inorgânico”. Cada nitrogênio doa seu par isolado para o orbital p vazio do boro vizinho. O resultado é um sistema π deslocalizado com 6 **elétrons** sobre o anel de seis membros planar — exatamente a contagem de Hückel ($4n + 2$ com $n = 1$) do benzeno. Daí a isoeletronicidade: o par B–N é isoeletrônico ao par C–C.

Onde a analogia falha

Ao contrário do benzeno, a borazina é **polar**: como o nitrogênio é bem mais eletronegativo (3,0 contra 2,0 do boro), a densidade π fica concentrada sobre os nitrogênios. Por isso a borazina é muito mais reativa que o benzeno — sofre adição de HCl e hidrólise com facilidade, algo impensável para um aromático verdadeiro.

Questão 14 — Entalpia de formação do trióxido de boro

O trióxido de boro é obtido pela desidratação do ácido bórico, mas também pode ser conseguido a partir das seguintes etapas de reação:

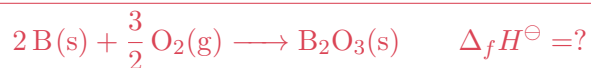
Etapas de reação

Etapa	Reação	ΔH (kJ)
1	$\text{B}_2\text{O}_3(\text{s}) + 3 \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \longrightarrow 3 \text{O}_2(\text{g}) + \text{B}_2\text{H}_6(\text{g})$	+2035
2	$\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \longrightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{g})$	+44
3	$\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	–286
4	$2 \text{B}(\text{s}) + 3 \text{H}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{B}_2\text{H}_6(\text{g})$	+36

Calcule a entalpia geral de formação do trióxido de boro e informe a equação global.

Resolução comentada

Passo 1 — escrever a equação-alvo. A entalpia de *formação* refere-se à síntese de **1 mol** do composto a partir dos elementos em seus estados padrão de referência — aqui, boro sólido e oxigênio gasoso:

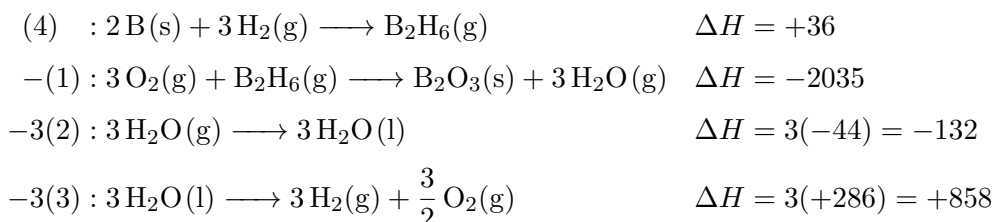


Passo 2 — planejar a combinação (Lei de Hess). Precisamos que, na soma, sobrem apenas B(s), O₂(g) e B₂O₃(s). Observando onde cada espécie indesejada aparece:

- B₂H₆ aparece na etapa 1 (produto) e na 4 (produto) — cancela se **invertermos a 1**.
- H₂O(g) aparece na etapa 1 e na 2 — eliminado com a **2 invertida**.
- H₂O(l) e H₂ são eliminados com a **3 invertida**.

A combinação é, portanto: (4) – (1) – 3 × (2) – 3 × (3).

Passo 3 — montar o ciclo.



Passo 4 — verificar os cancelamentos. Somando os quatro membros esquerdos e os quatro direitos:

Espécie	Balanco
B ₂ H ₆	produto em (4), reagente em –(1) ⇒ cancela
H ₂ O(g)	produto em –(1), reagente em –3(2) ⇒ cancela
H ₂ O(l)	produto em –3(2), reagente em –3(3) ⇒ cancela
H ₂	reagente em (4), produto em –3(3) ⇒ cancela
O ₂	3 reagente em –(1), $\frac{3}{2}$ produto em –3(3) ⇒ sobra $\frac{3}{2}$ à esquerda

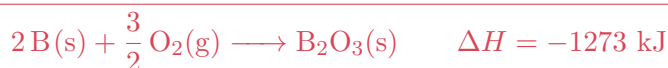
Sobram exatamente 2 B(s) e $\frac{3}{2}$ O₂(g) à esquerda e B₂O₃(s) à direita — a equação-alvo. ✓

Passo 5 — somar as entalpias.

$$\begin{aligned} \Delta_f H^\ominus(\text{B}_2\text{O}_3) &= (+36) + (-2035) + (-132) + (+858) \\ &= 36 - 2035 - 132 + 858 \end{aligned}$$

$$\Delta_f H^\ominus(\text{B}_2\text{O}_3) = -1273 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Equação global:



Confirmação com a literatura

O valor tabelado é $\Delta_f H^\ominus(\text{B}_2\text{O}_3, s) = -1273,5 \text{ kJ mol}^{-1}$ — concordância praticamente exata. O sinal fortemente negativo revela a enorme estabilidade da ligação B–O, uma das mais fortes entre elementos leves. É por isso que o boro elementar é difícil de obter e que o B_2O_3 resiste a temperaturas elevadíssimas — a base do vidro borossilicato (Pyrex), com sua baixa dilatação térmica.

Por que 3/2 e não 3

A entalpia de formação é **molar**: refere-se a 1 mol do produto. Como a fórmula é B_2O_3 , os coeficientes dos elementos ficam necessariamente fracionários. Dobrar tudo daria $4\text{B} + 3\text{O}_2 \longrightarrow 2\text{B}_2\text{O}_3$, com $\Delta H = -2546 \text{ kJ}$ — correto, mas já não seria mais a entalpia *de formação*.

Questão 15 — O elemento $^{197}_{79}\text{X}$

Considere o elemento $^{197}_{79}\text{X}$.

- Qual o número de nêutrons, prótons e elétrons que possui o íon X^{3+} ?
- Se o íon X^{3+} se combinar com o oxigênio, qual a fórmula química mais provável para o composto formado?
- Qual é a massa de um átomo de X? Expresse o resultado em quilograma.
- Escreva a configuração eletrônica do cátion formado com os 17 elétrons de menor energia de X.

Resolução comentada

Identificação. A notação ^A_ZX traz $Z = 79$ (número atômico) e $A = 197$ (número de massa). O elemento de $Z = 79$ é o **ouro** (Au) — e ^{197}Au é, aliás, seu *único* isótopo estável, o que explica a massa atômica praticamente inteira do ouro na tabela.

a) Prótons, nêutrons e elétrons do íon X^{3+}

Prótons. O número atômico define o elemento e **não muda** com a ionização:

$$p = Z = 79$$

Nêutrons. Da relação $A = Z + N$:

$$N = A - Z = 197 - 79 = 118$$

Também inalterado — ionização é fenômeno da eletrosfera, não do núcleo.

Elétrons. O átomo neutro tem 79 elétrons. A carga 3+ significa perda de três:

$$e = 79 - 3 = 76$$

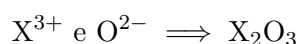
prótons = 79
nêutrons = 118
elétrons = 76

b) Fórmula do composto com oxigênio

O oxigênio, do grupo 16, forma o ânion O^{2-} . Combinando com X^{3+} , a eletroneutralidade exige:

$$x(+3) + y(-2) = 0 \implies \frac{x}{y} = \frac{2}{3}$$

Pelo método da cruz, os índices são as cargas trocadas:



X_2O_3 (isto é, Au_2O_3 , óxido de ouro(III))

Coerência química

O Au_2O_3 é de fato o óxido de ouro conhecido — sólido castanho, obtido por via indireta e que se decompõe acima de 160°C devolvendo ouro metálico. O estado +3 é o mais estável do ouro em compostos, ao lado do +1.

c) Massa de um átomo de X, em quilogramas

Caminho 1 — via constante de Avogadro. Um mol de átomos de ouro tem massa 197 g e contém N_A átomos:

$$m_{\text{átomo}} = \frac{197 \text{ g mol}^{-1}}{6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}} = 3,271 \times 10^{-22} \text{ g}$$

Convertendo ao SI ($1 \text{ g} = 10^{-3} \text{ kg}$):

$$m_{\text{átomo}} = 3,271 \times 10^{-25} \text{ kg}$$

Caminho 2 — via unidade de massa atômica.

$$m_{\text{átomo}} = 197 \text{ u} \times 1,6605 \times 10^{-27} \text{ kg u}^{-1} = 3,271 \times 10^{-25} \text{ kg} \quad \checkmark$$

$$m_{\text{átomo}} \approx 3,27 \times 10^{-25} \text{ kg}$$

Ordem de grandeza

Cerca de $3 \times 10^{-25} \text{ kg}$, ou 0,33 *yoctograma*. Para dar 1 grama de ouro são necessários aproximadamente 3×10^{21} átomos.

d) Configuração eletrônica do cátion com os 17 elétrons de menor energia

Interpretando o enunciado. O cátion retém apenas os 17 elétrons *mais internos* (de menor energia) do ouro, tendo perdido todos os demais. Sua carga é, portanto,

$$q = 79 - 17 = +62 \implies X^{62+}$$

Distribuição dos 17 elétrons. Preenchendo em ordem crescente de energia (diagrama de Pauling), acumulando até 17:

Subnível	Elétrons	Acumulado
1s	2	2
2s	2	4
2p	6	10
3s	2	12
3p	5	17



Ou, de forma condensada: $[\text{Ne}] 3s^2 3p^5$.

Curiosidade

Essa é a mesma configuração eletrônica do **átomo neutro de cloro** ($Z = 17$) — as duas espécies são *isoeletrônicas*. As propriedades químicas, porém, seriam radicalmente distintas: com carga nuclear +79 contra +17, os elétrons do Au^{62+} estariam ligados de forma incomparavelmente mais intensa (a energia de ionização escala aproximadamente com Z_{ef}^2).

Questão 16 — Solubilidade do cianeto de prata

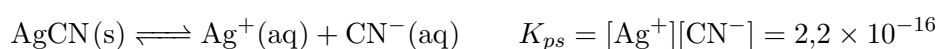
A solubilidade de certos sais pode ser drasticamente alterada pela adição de agentes complexantes, o que gera problemas ambientais em presença de resíduos com propriedades complexantes.

- Calcule a solubilidade do cianeto de prata, considerando apenas seu equilíbrio de precipitação. ($K_{ps} = 2,2 \times 10^{-16}$)
- Calcule a solubilidade deste mesmo sal, considerando agora também o equilíbrio de complexação entre os íons prata e cianeto, e a razão $[\text{Ag}^+]/[\text{Ag}(\text{CN})_2^-]$. ($K_1 K_2 = 5,3 \times 10^{18}$)
- Calcule novamente a solubilidade e a razão $[\text{Ag}^+]/[\text{Ag}(\text{CN})_2^-]$, sabendo que o pH da solução saturada é 7,15, o que não é suficiente para que precipite óxido de prata. ($K_a(\text{HCN}) = 4,0 \times 10^{-10}$)

Resolução comentada

a) Solubilidade considerando apenas a precipitação

Equilíbrio:



Sendo s a solubilidade molar, a estequiometria 1:1:1 dá $[\text{Ag}^+] = [\text{CN}^-] = s$:

$$K_{ps} = s \cdot s = s^2$$

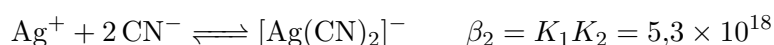
$$s = \sqrt{K_{ps}} = \sqrt{2,2 \times 10^{-16}} = 1,483 \times 10^{-8}$$

$$s = 1,48 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$$

Um sal praticamente insolúvel — cerca de 2 μg por litro.

b) Incluindo a complexação

Os dois equilíbrios simultâneos:



O cianeto liberado pela dissolução **sequestra** parte da prata em solução formando o complexo linear $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$. Pelo princípio de Le Chatelier, remover Ag^+ do meio desloca a dissolução para a direita — a solubilidade *aumenta*.

Passo 1 — relacionar o complexo ao cianeto livre. Combinando as duas constantes:

$$[\text{Ag}(\text{CN})_2^-] = \beta_2 [\text{Ag}^+][\text{CN}^-]^2 = \beta_2 \underbrace{([\text{Ag}^+][\text{CN}^-])}_{K_{ps}} [\text{CN}^-] = \beta_2 K_{ps} [\text{CN}^-]$$

$$\beta_2 K_{ps} = 5,3 \times 10^{18} \times 2,2 \times 10^{-16} = 1,166 \times 10^3$$

$$\Rightarrow [\text{Ag}(\text{CN})_2^-] = 1166 [\text{CN}^-]$$

Passo 2 — balanço de massa. Cada unidade de AgCN dissolvida libera uma prata e um cianeto. Logo, o total de prata em solução iguala o total de cianeto:

$$\underbrace{[\text{Ag}^+] + [\text{Ag}(\text{CN})_2^-]}_{\text{prata total}} = \underbrace{[\text{CN}^-] + 2[\text{Ag}(\text{CN})_2^-]}_{\text{cianeto total}}$$

$$\Rightarrow [\text{Ag}^+] = [\text{CN}^-] + [\text{Ag}(\text{CN})_2^-]$$

Substituindo o resultado do Passo 1:

$$[\text{Ag}^+] = [\text{CN}^-] + 1166[\text{CN}^-] = 1167 [\text{CN}^-]$$

Passo 3 — impor o produto de solubilidade.

$$[\text{Ag}^+][\text{CN}^-] = K_{ps} \Rightarrow 1167 [\text{CN}^-]^2 = 2,2 \times 10^{-16}$$

$$[\text{CN}^-]^2 = 1,885 \times 10^{-19} \Rightarrow [\text{CN}^-] = 4,342 \times 10^{-10} \text{ mol L}^{-1}$$

Passo 4 — concentrações e solubilidade.

$$[\text{Ag}^+] = 1167 \times 4,342 \times 10^{-10} = 5,067 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$$

$$[\text{Ag}(\text{CN})_2^-] = 1166 \times 4,342 \times 10^{-10} = 5,063 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$$

A solubilidade é a **prata total** dissolvida:

$$S = [\text{Ag}^+] + [\text{Ag}(\text{CN})_2^-] = 5,067 \times 10^{-7} + 5,063 \times 10^{-7} = 1,013 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$$

$$S = 1,01 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$$

$$\frac{[\text{Ag}^+]}{[\text{Ag}(\text{CN})_2^-]} = \frac{5,067 \times 10^{-7}}{5,063 \times 10^{-7}} \approx 1,00$$

Interpretação

A solubilidade saltou de $1,48 \times 10^{-8}$ para $1,01 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ — um aumento de 68 **vezes** apenas por permitir a complexação. A razão ≈ 1 tem origem no balanço de massa: como $[\text{CN}^-]$ livre é desprezível frente ao complexo, sobra $[\text{Ag}^+] \approx [\text{Ag}(\text{CN})_2^-]$. Metade da prata dissolvida está livre e metade está complexada.

Relevância ambiental

É exatamente esse efeito que o enunciado alerta: efluentes contendo cianeto — da mineração de ouro, da galvanoplastia — podem **mobilizar** metais pesados que estariam quimicamente imobilizados como sais insolúveis no sedimento, devolvendo-os à coluna d'água.

c) Incluindo a protonação do cianeto em pH 7,15

Agora o cianeto tem um **terceiro** destino: ser protonado a HCN.



Passo 1 — concentração de H^+ .

$$[\text{H}^+] = 10^{-7,15} = 7,08 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$$

Passo 2 — relacionar HCN ao CN^- livre.

$$[\text{HCN}] = \frac{[\text{H}^+][\text{CN}^-]}{K_a} = \frac{7,08 \times 10^{-8}}{4,0 \times 10^{-10}} [\text{CN}^-] = 177 [\text{CN}^-]$$

Um dado revelador

Com $pK_a(\text{HCN}) = 9,40$ e $pH = 7,15$, estamos mais de duas unidades *abaixo* do pK_a : o cianeto está majoritariamente na forma **protonada**. De fato, apenas $\alpha_{\text{CN}^-} = K_a / (K_a + [\text{H}^+]) = 0,56 \%$ do cianeto livre permanece como CN^- . É também por isso que soluções de cianeto acidificadas liberam HCN gasoso — uma das combinações mais perigosas em laboratório.

Passo 3 — novo balanço de massa. O cianeto total agora se distribui em três espécies:

$$\begin{aligned} [\text{Ag}^+] + [\text{Ag}(\text{CN})_2^-] &= [\text{CN}^-] + [\text{HCN}] + 2[\text{Ag}(\text{CN})_2^-] \\ \Rightarrow [\text{Ag}^+] &= [\text{CN}^-] + [\text{HCN}] + [\text{Ag}(\text{CN})_2^-] \end{aligned}$$

Substituindo $[\text{HCN}] = 177[\text{CN}^-]$ e $[\text{Ag}(\text{CN})_2^-] = 1166[\text{CN}^-]$ (relação do item b, que independe do pH):

$$[\text{Ag}^+] = [\text{CN}^-] + 177[\text{CN}^-] + 1166[\text{CN}^-] = 1344 [\text{CN}^-]$$

Passo 4 — impor novamente o K_{ps} .

$$1344 [\text{CN}^-]^2 = 2,2 \times 10^{-16} \Rightarrow [\text{CN}^-]^2 = 1,637 \times 10^{-19}$$

$$[\text{CN}^-] = 4,046 \times 10^{-10} \text{ mol L}^{-1}$$

Passo 5 — concentrações finais.

$$[\text{Ag}^+] = 1344 \times 4,046 \times 10^{-10} = 5,438 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$$

$$[\text{Ag}(\text{CN})_2^-] = 1166 \times 4,046 \times 10^{-10} = 4,718 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$$

$$[\text{HCN}] = 177 \times 4,046 \times 10^{-10} = 7,16 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$$

Passo 6 — solubilidade e razão.

$$S = [\text{Ag}^+] + [\text{Ag}(\text{CN})_2^-] = 5,438 \times 10^{-7} + 4,718 \times 10^{-7} = 1,016 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$$

$$\frac{[\text{Ag}^+]}{[\text{Ag}(\text{CN})_2^-]} = \frac{5,438 \times 10^{-7}}{4,718 \times 10^{-7}} = 1,15$$

$$S = 1,02 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$$

$$\frac{[\text{Ag}^+]}{[\text{Ag}(\text{CN})_2^-]} = 1,15$$

Por que a solubilidade quase não muda

A protonação retira cianeto livre do meio, o que deveria deslocar a dissolução para a direita. Mas ela *também* desfavorece a complexação, que consome dois CN^- por complexo. Os dois efeitos quase se cancelam: S passa de 1,013 para $1,016 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ — variação de 0,3 %.

O que *muda* de forma perceptível é a **espeiaçãoção**: a razão $[\text{Ag}^+]/[\text{Ag}(\text{CN})_2^-]$ sobe de 1,00 para 1,15, indicando que a fração de prata livre aumentou às custas da complexada. Faz sentido: com menos CN^- disponível, forma-se menos complexo.

Resumo dos três cenários

Modelo	$S \text{ (mol L}^{-1}\text{)}$	$[\text{Ag}^+]/[\text{Ag}(\text{CN})_2^-]$
(a) só precipitação	$1,48 \times 10^{-8}$	—
(b) + complexação	$1,01 \times 10^{-6}$	1,00
(c) + protonação (pH 7,15)	$1,02 \times 10^{-6}$	1,15

A lição: ignorar equilíbrios paralelos pode subestimar a solubilidade real em quase duas ordens de grandeza.