



NÚCLEO OLÍMPICO DE INCENTIVO AO CONHECIMENTO

OLIMPÍADA BRASILEIRA DE QUÍMICA • EXAME NACIONAL

Resolução Comentada OBQ 2015



Modalidade A | 16 questões resolvidas passo a passo

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

RESOLUÇÃO E EDIÇÃO

VITTORIO DALL'OLIO

2015

Gabarito rápido — Parte A

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

Conferência com o gabarito oficial

As dez alternativas acima **conferem integralmente** com o gabarito comentado oficial do Programa Nacional Olimpíadas de Química, no qual a resposta correta vem destacada em laranja.

Duas ressalvas, detalhadas nas respectivas questões:

- **Questão 9** — o gabarito oficial destaca *duas* alternativas, (a) e (d). Apenas a (d) se sustenta quimicamente.
- **Questão 12(a)** — a resolução oficial aplica os 10 % da planta sobre a parcela *térmica* (95 %), e não sobre a *luminosa* (5 %) que o enunciado especifica.

Convenções adotadas

Massas molares (em g mol^{-1}): H=1,008; C=12,011; N=14,007; O=15,999; Na=22,99; S=32,06; Cl=35,45; Fe=55,85; Cu=63,55. Constantes: $R = 0,082 \text{ atm L K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$; $N_A = 6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$; $h = 6,626 \times 10^{-34} \text{ J s}$; $c = 3,0 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$; $e = 1,6 \times 10^{-19} \text{ C}$.

Parte A

Questões de Múltipla Escolha

Questão 1

No **teste da chama**, o cloreto de sódio emite luz amarela; o de cálcio, vermelha; o de potássio, violeta; o de bário, verde. Cada átomo emite radiação em comprimento de onda característico. Para o teste de chama é correto afirmar que:

- As cores são explicadas porque existe diferença de energia entre níveis eletrônicos e, ao aquecer as substâncias, ocorre excitação eletrônica. O elétron, ao retornar à sua órbita original, emite energia na forma de luz visível.
- As cores que surgem no aquecimento são devidas a transições eletrônicas. Quando os elétrons são excitados, eles saltam de suas órbitas originais, *liberando* energia na forma de luz visível.
- As cores observadas estão de acordo com a Teoria Atômica de Rutherford.
- As diferentes cores devem-se ao número de nêutrons no núcleo de cada átomo, conforme estudos de Niels Bohr.
- Somente os elementos dos subgrupos 1 e 2 apresentam essas propriedades.

Resolução comentada

O mecanismo em duas etapas. O teste da chama é a manifestação macroscópica do modelo de Bohr:

(i) *Absorção — excitação.* A energia térmica da chama promove elétrons de valência de um nível n_i para um nível mais externo n_f . O átomo fica em **estado excitado**, instável.

(ii) *Emissão — decaimento.* Em cerca de 10^{-8} s o elétron **retorna** ao nível original, devolvendo a energia na forma de um **fóton**:

$$\Delta E = E_{n_f} - E_{n_i} = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

Como os níveis energéticos são **quantizados** e o conjunto de níveis é único para cada elemento, o ΔE — e portanto a cor — funciona como uma **impressão digital** do átomo.

Elemento	λ (nm)	Cor
Na	589	amarelo
Ca	622	vermelho-alaranjado
K	766 e 404	violeta
Ba	554	verde

Por que (a) e não (b)

As duas alternativas parecem quase idênticas, mas invertem a física num ponto decisivo:

- (a) diz que a emissão ocorre quando o elétron *retorna* à órbita original. **Correto.**
- (b) diz que os elétrons “*liberam* energia” quando são *excitados*. **Errado** — na excitação eles **absorvem**. A emissão é o processo inverso.

As demais

(c) O modelo de **Rutherford** não prevê níveis quantizados — nele o elétron poderia orbitar a qualquer distância e, pior, espiralaria para o núcleo emitindo radiação contínua. Foi exatamente essa falha que **Bohr** corrigiu ao postular órbitas estacionárias.

(d) Nêutrons pertencem ao *núcleo* e não participam de transições eletrônicas. Isótopos do mesmo elemento — com números diferentes de nêutrons — dão essencialmente a mesma cor de chama.

(e) Metais de transição também dão cor (Cu verde-azulado, Sr vermelho-carmim). E **Mendeleiev** organizou a tabela por massa atômica e propriedades periódicas, não previu espectros de emissão.

Resposta

Alternativa (a)

Questão 2

Ao aplicar reações químicas para quatro metais distintos (A, B, C e D) foram obtidos os seguintes resultados:

- I. Apenas **B** e **C** reagem com $\text{HCl } 0,5 \text{ mol L}^{-1}$ para produzir H_2 gasoso.
- II. Quando o metal **B** é adicionado a soluções que contêm os íons dos outros metais, são formados A, C e D metálicos.
- III. **A** reage com $\text{HNO}_3 \text{ } 6 \text{ mol L}^{-1}$, mas **D** não reage.

Disponha os metais em ordem **crescente** como agentes redutores:

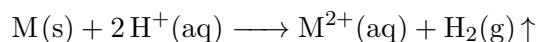
- | | |
|--------------------|--------------------|
| a) $D < A < C < B$ | d) $A < D < B < C$ |
| b) $D < C < A < B$ | e) $B < A < C < D$ |
| c) $B < A < D < C$ | |

Resolução comentada

O conceito-chave. Um metal é tanto *melhor agente redutor* quanto mais facilmente se oxida — isto é, quanto **menor** seu potencial padrão de redução. Cada experimento do enunciado é um teste de reatividade que ordena parcialmente os quatro metais.

Pista I — reação com HCl

O HCl é ácido **não oxidante**: só dissolve metais capazes de reduzir o H^+ , ou seja, os que estão *acima* do hidrogênio na fila de reatividade.



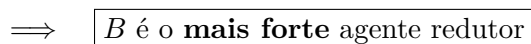
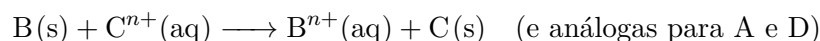
Apenas B e C reagem, logo:



Isso já separa os quatro em dois blocos: **B e C são melhores redutores que A e D.**

Pista II — B desloca todos os outros

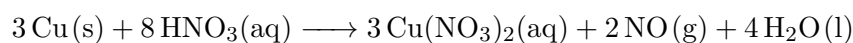
Se B, ao ser mergulhado em soluções dos íons de A, C e D, deposita os três na forma metálica, então B reduz todos eles:



Combinando com a Pista I, dentro do primeiro bloco: $C < B$.

Pista III — desempate entre A e D

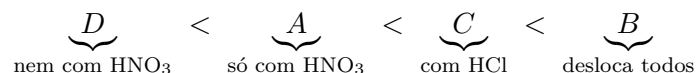
O HNO_3 é um ácido **oxidante**: seu poder vem do íon nitrato, não do H^+ . Ele ataca até metais abaixo do hidrogênio (é assim que se dissolve cobre e prata), liberando NO ou NO_2 em vez de H_2 :



Como A reage e D não reage nem mesmo com esse oxidante forte, D é o metal **mais nobre** de todos:



Montando a ordem completa



$$D < A < C < B \Rightarrow \text{Alternativa (a)}$$

Um exemplo concreto

A quádrupla poderia ser, por exemplo, $D = \text{Au}$, $A = \text{Cu}$, $C = \text{Zn}$, $B = \text{Mg}$:

$$E^\ominus: \text{Au}^{3+}/\text{Au} = +1,50 \text{ V} > \text{Cu}^{2+}/\text{Cu} = +0,34 > \text{Zn}^{2+}/\text{Zn} = -0,76 > \text{Mg}^{2+}/\text{Mg} = -2,37$$

Ordem crescente de poder redutor: exatamente $\text{Au} < \text{Cu} < \text{Zn} < \text{Mg}$.

Resposta

Alternativa (a)

Questão 3

O ferro forma um sulfeto de fórmula aproximada Fe_7S_8 (mineral pirrotita). Supondo que o estado de oxidação do enxofre seja -2 e que os átomos de ferro se encontrem nos estados $+2$ e $+3$, qual é a proporção de Fe^{2+} para Fe^{3+} na substância?

- a) 1,00 b) 1,33 c) 0,75 d) 0,40 e) 2,50

Resolução comentada

Estratégia. Um sistema de duas equações: conservação do número de átomos de ferro e neutralidade elétrica do composto.

Passo 1 — definir as incógnitas. Sejam x o número de íons Fe^{2+} e y o número de Fe^{3+} por fórmula unitária. Como há sete ferros ao todo:

$$x + y = 7 \quad (1)$$

Passo 2 — impor a neutralidade elétrica. A carga negativa total vem dos oito sulfetos:

$$\text{carga(S)} = 8 \times (-2) = -16$$

A carga positiva dos ferros deve compensá-la exatamente:

$$2x + 3y = 16 \quad (2)$$

Passo 3 — resolver o sistema. De (1), $x = 7 - y$. Substituindo em (2):

$$2(7 - y) + 3y = 16$$

$$14 - 2y + 3y = 16$$

$$y = 2$$

E portanto $x = 7 - 2 = 5$.

Passo 4 — calcular a proporção pedida.

$$\frac{n(\text{Fe}^{2+})}{n(\text{Fe}^{3+})} = \frac{x}{y} = \frac{5}{2} = 2,50$$

$$\frac{\text{Fe}^{2+}}{\text{Fe}^{3+}} = 2,50 \Rightarrow \text{Alternativa (e)}$$

Conferência. A fórmula desdobrada é $(\text{Fe}^{2+})_5(\text{Fe}^{3+})_2(\text{S}^{2-})_8$:

$$5(+2) + 2(+3) + 8(-2) = 10 + 6 - 16 = 0 \quad \checkmark$$

Por que a pirrotita é magnética

A coexistência de Fe^{2+} e Fe^{3+} na mesma rede — o que caracteriza um composto de **valência mista** — permite *transferência eletrônica* entre os dois sítios. É o mesmo fenômeno que dá à magnetita, $\text{Fe}_3\text{O}_4 = \text{Fe}^{2+}(\text{Fe}^{3+})_2\text{O}_4$, seu magnetismo e sua cor preta intensa, e que colore o azul-da-prússia. A pirrotita é, aliás, o segundo mineral mais magnético que existe naturalmente.

Armadilha

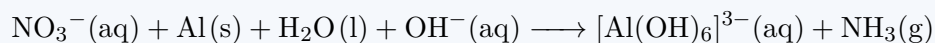
A alternativa (d), 0,40, é o inverso da resposta (2/5) — resultado de inverter a razão pedida. Atenção à ordem: pede-se Fe^{2+} para Fe^{3+} .

Resposta

Alternativa (e) — 2,50

Questão 4

Quando a equação abaixo é equilibrada corretamente com os menores coeficientes inteiros, qual é a soma dos coeficientes dos **reagentes** e dos **produtos**, respectivamente?



- a) 48 e 11 b) 48 e 10 c) 50 e 10 d) 50 e 11 e) 49 e 11

Resolução comentada

Passo 1 — identificar os números de oxidação que mudam.

Transformação	Nox inicial	Nox final	Processo
$\text{Al} \longrightarrow [\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$	0	+3	perde $3e^-$ (oxidação)
$\text{NO}_3^- \longrightarrow \text{NH}_3$	+5	-3	ganha $8e^-$ (redução)

Conferindo o nitrogênio no nitrato: $x + 3(-2) = -1 \Rightarrow x = +5$. Na amônia: $y + 3(+1) = 0 \Rightarrow y = -3$.

Passo 2 — igualar os elétrons. O mínimo múltiplo comum entre 3 e 8 é 24:



Fixam-se então os coeficientes das espécies redox:



Passo 3 — balancear a carga para achar o OH^- . Sendo b o coeficiente do hidróxido:

$$\text{carga à esquerda} = 3(-1) + b(-1) = -3 - b$$

$$\text{carga à direita} = 8(-3) = -24$$

$$-3 - b = -24 \implies b = 21$$

Passo 4 — balancear o oxigênio para achar a água. Sendo a o coeficiente da água:

$$\underbrace{3(3)}_{\text{NO}_3^-} + \underbrace{a}_{\text{H}_2\text{O}} + \underbrace{21}_{\text{OH}^-} = \underbrace{8(6)}_{[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}}$$

$$9 + a + 21 = 48 \implies a = 18$$

Passo 5 — verificar o hidrogênio.

$$\text{esquerda} = 2(18) + 21 = 57 \quad \text{direita} = 8(6) + 3(3) = 48 + 9 = 57 \quad \checkmark$$

Equação balanceada:



Passo 6 — somar os coeficientes de cada lado.

$$\text{reagentes} = 3 + 8 + 18 + 21 = \mathbf{50}$$

$$\text{produtos} = 8 + 3 = \mathbf{11}$$

$$50 \text{ e } 11 \Rightarrow \text{Alternativa (d)}$$

Contexto

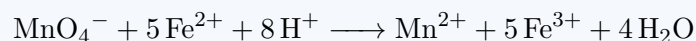
Esta é a reação de **redução de nitrato por alumínio em meio fortemente alcalino** — o princípio do teste de Devarda, usado para determinar nitrato em análise de solos e águas: a amônia liberada é destilada e titulada.

Resposta

Alternativa (d)

Questão 5

Foram titulados 25,0 mL de uma solução contendo Fe^{2+} e Fe^{3+} com 23,0 mL de KMnO_4 0,0200 mol L^{-1} : todos os Fe^{2+} foram oxidados a Fe^{3+} . Em seguida, nova alíquota de 25,0 mL foi tratada com Zn metálico para converter todo o Fe^{3+} em Fe^{2+} ; essa solução consumiu 40,0 mL do mesmo titulante. Calcule as concentrações de Fe^{2+} e Fe^{3+} na solução original.



	$[\text{Fe}^{2+}]/\text{mol L}^{-1}$	$[\text{Fe}^{3+}]/\text{mol L}^{-1}$
a)	0,0680	0,0920
b)	0,0920	0,0680
c)	0,0680	0,0460
d)	0,0920	0,0340
e)	0,0460	0,0340

Resolução comentada

Estratégia — duas titulações, duas informações. A primeira mede *apenas* o Fe^{2+} originalmente presente. A segunda, após reduzir tudo a Fe^{2+} , mede o **ferro total**. O Fe^{3+} sai por diferença.

Titulação 1 — quantificando o Fe^{2+} original

$$n(\text{MnO}_4^-) = 0,0230 \text{ L} \times 0,0200 \text{ mol L}^{-1} = 4,60 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

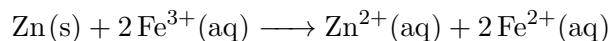
Pela estequiometria $1 \text{ MnO}_4^- : 5 \text{ Fe}^{2+}$:

$$n(\text{Fe}^{2+}) = 5 \times 4,60 \times 10^{-4} = 2,30 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$[\text{Fe}^{2+}] = \frac{2,30 \times 10^{-3} \text{ mol}}{0,0250 \text{ L}} = 0,0920 \text{ mol L}^{-1}$$

Titulação 2 — quantificando o ferro total

O zinco metálico é um redutor forte que converte todo o férrico em ferroso:



Agora o permanganato titula *tudo* o ferro:

$$n(\text{MnO}_4^-) = 0,0400 \text{ L} \times 0,0200 \text{ mol L}^{-1} = 8,00 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

$$n(\text{Fe})_{\text{total}} = 5 \times 8,00 \times 10^{-4} = 4,00 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$[\text{Fe}]_{\text{total}} = \frac{4,00 \times 10^{-3}}{0,0250} = 0,160 \text{ mol L}^{-1}$$

Diferença — o Fe^{3+}

$$[\text{Fe}^{3+}] = [\text{Fe}]_{\text{total}} - [\text{Fe}^{2+}] = 0,160 - 0,0920 = 0,0680 \text{ mol L}^{-1}$$

$$[\text{Fe}^{2+}] = 0,0920 \text{ e } [\text{Fe}^{3+}] = 0,0680 \text{ mol L}^{-1} \Rightarrow \text{Alternativa (b)}$$

Por que o permanganato dispensa indicador

O MnO_4^- é violeta intenso e o Mn^{2+} é praticamente incolor. Enquanto houver Fe^{2+} , cada gota adicionada descora instantaneamente. A primeira gota em excesso tinga a solução de rosa persistente — o permanganato é seu **próprio indicador** (*autoindicador*).

Armadilha

A alternativa (a) apresenta os valores corretos, mas **trocados**. Vale a checagem de coerência: como a primeira titulação (que mede só o Fe^{2+}) consumiu 23,0 mL de um total de 40,0 mL, mais da metade do ferro está como Fe^{2+} — logo $[\text{Fe}^{2+}] > [\text{Fe}^{3+}]$.

Resposta

Alternativa (b)

Questão 6

Se 1,00 g de cada metal é aquecido a 100 °C e se adiciona 10,00 g de H_2O a 25,0 °C, qual será a ordem das temperaturas das misturas finais, do menor para o maior?

Metal	Fe	Pb	Zn
Calor específico ($\text{J g}^{-1} \text{ °C}^{-1}$)	0,470	0,130	0,388

- a) $\text{Fe} < \text{Zn} < \text{Pb}$
- b) $\text{Pb} < \text{Zn} < \text{Fe}$
- c) $\text{Zn} < \text{Fe} < \text{Pb}$

- d) $\text{Fe} < \text{Pb} < \text{Zn}$
- e) $\text{Pb} < \text{Fe} < \text{Zn}$

Resolução comentada

Atalho conceitual

Massa do metal, massa da água e temperaturas iniciais são **idênticas** nos três casos. A *única* variável é o calor específico do metal. Quanto maior c , mais calor o metal carrega a 100 °C e mais ele aquece a água. Logo a ordem das temperaturas finais é simplesmente a ordem dos calores específicos:

$$c(\text{Pb}) = 0,130 < c(\text{Zn}) = 0,388 < c(\text{Fe}) = 0,470$$

$$\Rightarrow T_f(\text{Pb}) < T_f(\text{Zn}) < T_f(\text{Fe})$$

Isso já responde à questão. Os cálculos abaixo confirmam.

Balço térmico. Em sistema isolado, o calor cedido pelo metal é absorvido pela água:

$$\underbrace{m_m c_m (100 - T_f)}_{\text{cedido pelo metal}} = \underbrace{m_w c_w (T_f - 25)}_{\text{absorvido pela água}}$$

Com $m_m = 1,00 \text{ g}$, $m_w = 10,00 \text{ g}$ e $c_w = 4,184 \text{ J g}^{-1} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$:

$$c_m (100 - T_f) = 41,84 (T_f - 25)$$

Isolando:

$$T_f = \frac{100 c_m + 1046}{c_m + 41,84}$$

Aplicando a cada metal:

$$\text{Pb : } T_f = \frac{100(0,130) + 1046}{0,130 + 41,84} = \frac{1059,0}{41,97} = 25,23 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$\text{Zn : } T_f = \frac{100(0,388) + 1046}{0,388 + 41,84} = \frac{1084,8}{42,23} = 25,69 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$\text{Fe : } T_f = \frac{100(0,470) + 1046}{0,470 + 41,84} = \frac{1093,0}{42,31} = 25,83 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$\text{Pb (25,23)} < \text{Zn (25,69)} < \text{Fe (25,83)} \text{ }^\circ\text{C} \Rightarrow \text{Alternativa (b)}$$

Por que as variações são tão pequenas

A água tem calor específico altíssimo e há 10 vezes mais massa dela. O produto $m_w c_w = 41,84 \text{ J }^\circ\text{C}^{-1}$ é cerca de 100 a 300 vezes maior que $m_m c_m$ — a água domina completamente o balanço, e a temperatura final mal se afasta dos $25 \text{ }^\circ\text{C}$ iniciais. É exatamente essa inércia térmica que faz da água o fluido refrigerante por excelência.

A regra de Dulong-Petit

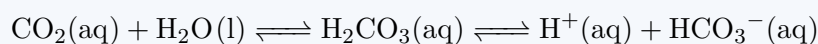
Note que $c \times M$ é aproximadamente constante ($\approx 25 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$): Pb: $0,130 \times 207,2 = 26,9$; Zn: $0,388 \times 65,4 = 25,4$; Fe: $0,470 \times 55,85 = 26,2$. Metais mais *pesados* têm calor específico *menor* — por isso o chumbo está no fim da fila.

Resposta

Alternativa (b)

Questão 7

O sangue é tamponado pelo sistema ácido carbônico/bicarbonato:



Sobre esse sistema-tampão são feitas as afirmações:

- I) Respirando mais rápido e profundamente aumentamos a quantidade de CO_2 exalado e, assim, a concentração de ácido carbônico no sangue decresce, favorecendo a alcalose.
- II) A inalação excessiva de fumaça aumenta a concentração de CO_2 no sangue, favorecendo a acidose.
- III) O aumento da concentração dos íons bicarbonato no sangue provoca um aumento de pH, favorecendo a alcalose.
- IV) A liberação excessiva de ácido láctico durante exercícios físicos pesados provoca aumento da concentração hidrogeniônica, favorecendo a acidose.

Estão corretas:

- a) Todas as alternativas
- b) Somente I, II e III
- c) Somente II, III e IV
- d) Somente II e III
- e) Somente I e IV

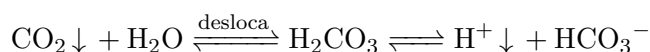
Resolução comentada

A ferramenta. Basta aplicar o princípio de Le Chatelier ao equilíbrio e ler o efeito sobre $[\text{H}^+]$:



I — VERDADEIRA

Hiperventilação. Exalar mais CO_2 *remove* um reagente do lado esquerdo. Le Chatelier desloca o equilíbrio **para a esquerda**, consumindo H^+ :



Menos $\text{H}^+ \Rightarrow \text{pH}$ sobe $\Rightarrow$ **alcalose respiratória**. É exatamente o que ocorre num ataque de pânico — e o motivo de a orientação clássica ser respirar dentro de um saco de papel, reinalando o próprio CO_2 .

II — VERDADEIRA

Hipoventilação. O raciocínio inverso: mais CO_2 no sangue desloca o equilíbrio **para a direita**, produzindo H^+ :



pH cai $\Rightarrow$ **acidose respiratória**. Ocorre em intoxicação por fumaça, enfisema e depressão respiratória.

III — VERDADEIRA

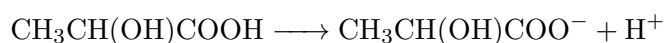
Direto pela equação de Henderson-Hasselbalch:

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_2]_{\text{dissolvido}}}$$

Aumentar o numerador aumenta o logaritmo e, portanto, o pH $\Rightarrow$ **alcalose metabólica**. Do ponto de vista de Le Chatelier: adicionar a base conjugada desloca o equilíbrio para a esquerda, consumindo H^+ .

IV — VERDADEIRA

O ácido láctico produzido na glicólise anaeróbia é um ácido moderadamente forte ($pK_a = 3,85$) e se ioniza no pH sanguíneo:



O H^+ liberado é parcialmente tamponado pelo bicarbonato, mas o excesso derruba o pH $\Rightarrow$ **acidose láctica**.

Todas as quatro estão corretas. As afirmações I e II cobrem o eixo *respiratório* (via CO_2); III e IV cobrem o eixo *metabólico* (via HCO_3^- e H^+) — exatamente as duas formas de desregulação ácido-base descritas na fisiologia.

Todas as afirmações $\Rightarrow$ Alternativa (a)

Por que o tampão do sangue funciona tão bem

O pK_a do par $\text{CO}_2/\text{HCO}_3^-$ é 6,1 — mais de uma unidade abaixo do pH sanguíneo de 7,4, o que em um sistema *fechado* seria péssimo. O sangue, porém, é um sistema **aberto**: a $p\text{CO}_2$ é continuamente ajustada pelos pulmões e o HCO_3^- pelos rins. Essa dupla regulação fisiológica é o que confere ao sistema uma capacidade tamponante muito superior à que a química de equilíbrio isolada preveria.

Resposta

Alternativa (a)

Questão 8

Ao misturar 15,0 mL de nitrato de chumbo(II) $0,0040 \text{ mol L}^{-1}$ com 15,0 mL de cloreto de sódio $0,0040 \text{ mol L}^{-1}$, resultará:



- Um sólido PbCl_2 irá precipitar e íons Pb^{2+} em excesso permanecerão em solução.
- Um sólido PbCl_2 irá precipitar e íons Cl^- em excesso permanecerão em solução.
- Um sólido PbCl_2 irá precipitar completamente em meio aquoso.
- Um sólido PbCl_2 irá precipitar e íons Na^+ e NO_3^- em excesso permanecerão em solução.
- A mistura resultará em solução límpida, sem precipitado.

Resolução comentada

O critério. Compara-se o **quociente de reação** Q com o K_{ps} :

$$\begin{cases} Q < K_{ps} & \text{solução insaturada — não precipita} \\ Q = K_{ps} & \text{exatamente saturada} \\ Q > K_{ps} & \text{supersaturada — precipita} \end{cases}$$

Passo 1 — concentrações após a mistura. Volumes iguais somam 30,0 mL: cada solução é diluída pela metade.

$$[\text{Pb}^{2+}] = 0,0040 \times \frac{15,0}{30,0} = 0,0020 \text{ mol L}^{-1}$$

$$[\text{Cl}^{-}] = 0,0040 \times \frac{15,0}{30,0} = 0,0020 \text{ mol L}^{-1}$$

Cuidado com a estequiometria do NaCl

O NaCl libera *um* Cl^{-} por fórmula — logo $[\text{Cl}^{-}]$ é igual à concentração do sal, sem fator 2. Já o $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ libera dois NO_3^{-} , mas esse íon é espectador e não entra no cálculo.

Passo 2 — calcular Q .

$$\begin{aligned} Q &= [\text{Pb}^{2+}] [\text{Cl}^{-}]^2 \\ &= (2,0 \times 10^{-3}) (2,0 \times 10^{-3})^2 \\ &= (2,0 \times 10^{-3}) (4,0 \times 10^{-6}) \\ &= 8,0 \times 10^{-9} \end{aligned}$$

Passo 3 — comparar.

$$Q = 8,0 \times 10^{-9} \lll K_{ps} = 1,7 \times 10^{-5}$$

O quociente é cerca de **dois mil vezes menor** que a constante. A solução está longuíssimo da saturação: **não há precipitação**.

Solução límpida, sem precipitado $\Rightarrow$ Alternativa (e)

Quanto faltaria para precipitar

Para saturar com $[\text{Pb}^{2+}] = [\text{Cl}^{-}] = s$ na proporção da mistura, seria preciso

$$s \cdot (s)^2 = s^3 = 1,7 \times 10^{-5} \Rightarrow s = \sqrt[3]{17 \times 10^{-6}} \approx 2,6 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$$

— cerca de 13 vezes as concentrações usadas. (É para esse tipo de conta que o enunciado fornece $\sqrt[3]{4,25} \approx 1,62$.)

Por que o PbCl_2 é a exceção

A regra geral diz que cloretos são solúveis, *exceto* os de Ag^{+} , Pb^{2+} e Hg_2^{2+} . Mas o PbCl_2 é o menos insolúvel dos três: seu $K_{ps} = 1,7 \times 10^{-5}$ é enorme comparado ao do AgCl ($1,8 \times 10^{-10}$). Na prática, o PbCl_2 tem solubilidade apreciável em água fria e é francamente solúvel em água quente — daí a possibilidade de a mistura permanecer límpida.

Resposta

Alternativa (e)

Questão 9

O potencial da célula abaixo é 0,109 V, sob condições padrão (1 mol L⁻¹ de Ni²⁺ e 1 mol L⁻¹ de Pb²⁺):

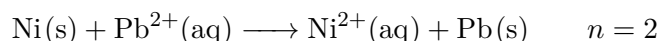


Que alteração nesta célula poderia causar um **aumento** na diferença de potencial entre os eletrodos?

- a) Adicionar mais solução de Pb²⁺ 1 mol L⁻¹ à semicélula do chumbo.
- b) Usar eletrodo de Ni com maior massa.
- c) Adicionar 50 mL de solução 1 mol L⁻¹ de NaCl para precipitar PbCl₂.
- d) Diluir com H₂O a solução de Ni²⁺.
- e) Usar eletrodo de Pb com maior massa.

Resolução comentada

A ferramenta — equação de Nernst. A reação global é



$$E = E^\ominus - \frac{0,0592}{n} \log Q \quad \text{com} \quad Q = \frac{[\text{Ni}^{2+}]}{[\text{Pb}^{2+}]}$$

(sólidos puros não entram em Q)

Para **aumentar** E , é preciso **diminuir** Q , ou seja:

diminuir [Ni²⁺] ou **aumentar** [Pb²⁺]

(d) — correta

Diluir a solução de Ni²⁺ com água reduz sua concentração. Se, por exemplo, [Ni²⁺] cair de 1,0 para 0,10 mol L⁻¹:

$$E = 0,109 - \frac{0,0592}{2} \log \frac{0,10}{1,0} = 0,109 - (0,0296)(-1) = 0,109 + 0,030 = 0,139 \text{ V}$$

O potencial **aumenta**. ✓

Por que as demais não funcionam

(a) Adicionar *mais* de uma solução **da mesma concentração** (1 mol L⁻¹) aumenta o *volume*, mas **não altera a concentração** — que permanece 1 mol L⁻¹. Como Q depende apenas de concentrações, E não muda.

(b) e (e) A massa dos eletrodos **não aparece** na equação de Nernst. Sólidos puros têm atividade unitária, independentemente da quantidade. Mais massa significa apenas que a pilha durará mais tempo — a *capacidade* muda, a *voltagem* não.

(c) Precipitar PbCl_2 **remove** Pb^{2+} da solução, *aumentando* Q e portanto **diminuindo** E — efeito exatamente contrário ao pedido.

Divergência com o gabarito oficial

O gabarito comentado oficial destaca em laranja **duas** alternativas: a (a) e a (d). A (d) é inequivocamente correta. A (a), porém, não se sustenta: acrescentar mais solução de mesma concentração não altera $[\text{Pb}^{2+}]$ e, portanto, não afeta o potencial.

Uma leitura possível é que a banca tenha entendido “adicionar mais solução de Pb^{2+} ” como “*aumentar a concentração* de Pb^{2+} ” — o que de fato elevaria E . Como o enunciado é explícito ao dizer “ 1 mol L^{-1} ”, mantemos a (d) como resposta e registramos a possível dupla contagem.

Conferindo o potencial padrão

$$E^{\ominus} = E_{\text{cátodo}}^{\ominus} - E_{\text{ânodo}}^{\ominus} = E_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}}^{\ominus} - E_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}}^{\ominus} = (-0,13) - (-0,25) = +0,12 \text{ V}$$

Compatível com os 0,109 V informados. O níquel, de potencial mais negativo, é o **ânodo** (oxida); o chumbo é o **cátodo** (reduz) — como indica o próprio diagrama da célula.

Resposta

Alternativa (d)

Questão 10

O ^{14}C é formado por captura de nêutrons na atmosfera superior e sofre decaimento β com meia-vida de 5715 anos:



Todas as sentenças são verdadeiras para o método de datação por ^{14}C , **EXCETO**:

- A proporção $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ é a mesma em organismos vivos terrestres e na atmosfera.
- O ^{14}C sofre β -decaimento para produzir ^{14}N .
- O teor de ^{14}C de um organismo é mantido constante durante sua vida e inicia decréscimo depois de sua morte.
- A datação por carbono é igualmente útil para amostras que têm milhões de anos e para amostras que têm cerca de 10 000 anos.
- A proporção $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ pode ser usada para datar uma amostra de organismo morto.

Resolução comentada

Atenção ao comando

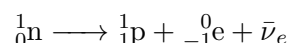
A questão pede a sentença **FALSA**. Quatro estarão corretas.

(a) Verdadeira

Organismos vivos trocam carbono continuamente com o ambiente — plantas pela fotossíntese, animais pela alimentação. Esse intercâmbio mantém a razão isotópica interna **em equilíbrio** com a atmosférica ($\approx 1,2 \times 10^{-12}$). É precisamente essa premissa que torna o método possível.

(b) Verdadeira

No decaimento β^- , um nêutron converte-se em próton:



O número de massa se conserva (14) e o atômico sobe de 6 para 7: ${}^{14}\text{C} \longrightarrow {}^{14}\text{N}$. ✓

(c) Verdadeira

Enquanto o organismo vive, a reposição compensa exatamente o decaimento — o teor fica estacionário. Com a morte, a troca cessa e o ${}^{14}\text{C}$ passa a decair sem reposição:

$$N(t) = N_0 e^{-\lambda t} \quad \lambda = \frac{\ln 2}{t_{1/2}} = \frac{0,693}{5715} = 1,21 \times 10^{-4} \text{ ano}^{-1}$$

É a morte que dispara o cronômetro — daí o método datar o momento do óbito, não a idade do material.

(d) FALSA — é a resposta

Este é o **limite fundamental** do método. Com $t_{1/2} = 5715$ anos, após 10 meias-vidas ($\approx 57\,000$ anos) resta

$$\frac{N}{N_0} = \left(\frac{1}{2}\right)^{10} = \frac{1}{1024} \approx 0,1 \%$$

— já no limite da detecção. Para **um milhão de anos** teríamos

$$\frac{N}{N_0} = e^{-(1,21 \times 10^{-4})(10^6)} = e^{-121} \approx 10^{-53}$$

ou seja, **nenhum átomo** de ${}^{14}\text{C}$ sobraria em qualquer amostra concebível. O alcance prático da datação por carbono vai de ≈ 500 a $50\,000$ anos.

Para escalas geológicas usam-se outros relógios, de meia-vida compatível:

Par isotópico	$t_{1/2}$	Faixa útil
${}^{14}\text{C} \rightarrow {}^{14}\text{N}$	$5,7 \times 10^3$ anos	até ~ 50 mil anos
${}^{40}\text{K} \rightarrow {}^{40}\text{Ar}$	$1,3 \times 10^9$ anos	milhões a bilhões
${}^{238}\text{U} \rightarrow {}^{206}\text{Pb}$	$4,5 \times 10^9$ anos	idade da Terra

(e) Verdadeira

É a essência do método. Medindo a razão remanescente:

$$t = \frac{1}{\lambda} \ln \frac{N_0}{N} = \frac{t_{1/2}}{\ln 2} \ln \frac{N_0}{N}$$

O caso do Sudário de Turim

O enunciado ilustra com o Manto de Turim, datado em 1988 por três laboratórios independentes entre 1260 e 1390 d.C. — compatível com origem medieval, e não com o século I. Uma amostra dessa idade ainda conserva cerca de 92 % do ^{14}C original, bem dentro da faixa confiável do método.

Resposta

Alternativa (d)

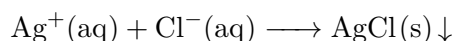
Parte B**Questões Analítico-Expositivas****Questão 11 — Teor de cloretos em reservatório**

A água de um reservatório de 500 m^3 foi analisada quanto ao teor de cloreto (limite legal: 250 mg L^{-1}). Uma amostra de $100,0\text{ mL}$ consumiu $11,5\text{ mL}$ de $\text{AgNO}_3\ 0,1\text{ mol L}^{-1}$. O reservatório receberá mais 400 m^3 de água com teor de cloretos de 105 mg L^{-1} .

- a) Qual a massa de cloreto na amostra titulada?
- b) Qual a concentração inicial de cloretos no tanque?
- c) Ao final da adição, o teor atenderá à legislação?
- d) Qual o volume de água livre de cloretos que manteria o teor dentro do limite?
- e) Qual a massa de sal de cozinha, em kg, produzível com o cloreto do reservatório após a adição?

Resolução comentada**a) Massa de cloreto na amostra titulada**

A titulação de Mohr baseia-se na precipitação estequiométrica 1:1:



$$n(\text{AgNO}_3) = 0,0115\text{ L} \times 0,1\text{ mol L}^{-1} = 1,15 \times 10^{-3}\text{ mol}$$

$$n(\text{Cl}^-) = 1,15 \times 10^{-3}\text{ mol}$$

$$m(\text{Cl}^-) = 1,15 \times 10^{-3} \times 35,5 = 0,0408\text{ g}$$

$$m(\text{Cl}^-) = 4,08 \times 10^{-2}\text{ g} = 40,8\text{ mg}$$

b) Concentração inicial no tanque

Essa massa estava em 100,0 mL. Extrapolando para um litro:

$$[\text{Cl}^-] = \frac{0,0408 \text{ g}}{0,1000 \text{ L}} = 0,408 \text{ g L}^{-1}$$

$$408 \text{ mg L}^{-1}$$

Já acima do limite de 250 mg L^{-1} — a água do reservatório, sozinha, **não é potável** segundo esse parâmetro.

c) O teor final atenderá à legislação?

Massa de cloreto de cada fonte:

$$m_1 = 500\,000 \text{ L} \times 408 \text{ mg L}^{-1} = 2,041 \times 10^8 \text{ mg} = 204,1 \text{ kg}$$

$$m_2 = 400\,000 \text{ L} \times 105 \text{ mg L}^{-1} = 4,200 \times 10^7 \text{ mg} = 42,0 \text{ kg}$$

$$m_{\text{total}} = 204,1 + 42,0 = 246,1 \text{ kg}$$

Concentração final (volume total = $900 \text{ m}^3 = 900\,000 \text{ L}$):

$$[\text{Cl}^-]_{\text{final}} = \frac{2,461 \times 10^8 \text{ mg}}{9,00 \times 10^5 \text{ L}} = 273,5 \text{ mg L}^{-1}$$

$$273,5 \text{ mg L}^{-1} > 250 \text{ mg L}^{-1}$$

NÃO atende à legislação

A diluição ajudou — caiu de 408 para $273,5 \text{ mg L}^{-1}$ — mas ficou 9,4 % acima do permitido.

d) Volume de água isenta de cloretos necessário

A massa de cloreto (246,1 kg) é fixa; só o volume muda. O volume mínimo que diluiria até exatamente o limite legal é

$$V_{\text{necessário}} = \frac{m_{\text{total}}}{[\text{Cl}^-]_{\text{max}}} = \frac{2,461 \times 10^8 \text{ mg}}{250 \text{ mg L}^{-1}} = 9,845 \times 10^5 \text{ L} = 984,5 \text{ m}^3$$

Como o reservatório já conterá 900 m^3 , o acréscimo é

$$\Delta V = 984,5 - 900 = 84,5 \text{ m}^3$$

$$\Delta V = 84,5 \text{ m}^3 \text{ de água livre de cloretos}$$

Sobre a leitura do item

Interpretamos “adicionada ao reservatório” como o acréscimo *após* a entrada dos 400 m^3 , dando continuidade ao item (c). Se a pergunta se referisse ao reservatório original de 500 m^3 (com 204,1 kg de cloreto), o volume total necessário seria $204,1 \times 10^6 / 250 = 816,5 \text{ m}^3$, isto é, um acréscimo de $316,5 \text{ m}^3$.

e) Massa de sal de cozinha produzível

Todo o cloreto seria convertido em NaCl. A proporção é 1:1 em mol, logo basta a razão entre as massas molares:

$$m(\text{NaCl}) = m(\text{Cl}^-) \times \frac{M(\text{NaCl})}{M(\text{Cl})} = 246,1 \text{ kg} \times \frac{58,5}{35,5}$$

$$m(\text{NaCl}) \approx 405,6 \text{ kg}$$

Ordem de grandeza

Mais de 400 kg de sal dissolvidos em 900 milhões de litros. Ainda assim, a concentração excede o padrão de potabilidade — o que dá a medida de quão rigorosos são os limites da Portaria 2.914/2011.

Questão 12 — Lâmpada incandescente e fotossíntese

Lâmpadas incandescentes transformam em iluminação apenas 5 % da energia que consomem. Uma lâmpada de 60 W, sob 220 V, é ligada quatro horas diariamente durante um mês em um cômodo onde há uma pequena planta, que aproveita cerca de 10 % da energia luminosa que a atinge.

- Qual a energia absorvida pela planta nesse período?
- Qual o número de mols de O_2 gerado?
- Quantos litros de O_2 são gerados, a 104°F e 1 atm?
- Sabendo que um adulto consome 3 L de O_2 por minuto, quantas plantas supririam esse consumo em 30 dias?
- Quantos elétrons atravessaram a lâmpada nesse período?

Dados

$$\Delta_f H(\text{CO}_2) = -94 \text{ kcal mol}^{-1}; \quad \Delta_f H(\text{H}_2\text{O}) = -58 \text{ kcal mol}^{-1}; \quad \Delta_f H(\text{glicose}) = -242 \text{ kcal mol}^{-1};$$

$$1 \text{ cal} \approx 4 \text{ J}; \quad e = 1,6 \times 10^{-19} \text{ C}$$

Resolução comentada

a) Energia absorvida pela planta

Passo 1 — energia elétrica total consumida.

$$t = 4 \text{ h/dia} \times 30 \text{ dias} = 120 \text{ h} = 4,32 \times 10^5 \text{ s}$$

$$E_{\text{total}} = P t = 60 \text{ W} \times 4,32 \times 10^5 \text{ s} = 2,592 \times 10^7 \text{ J}$$

Passo 2 — parcela que chega à planta. Seguindo a resolução oficial, aplica-se o rendimento de 10 % da planta sobre a fração de 95 %:

$$0,95 \times 2,592 \times 10^7 = 2,4624 \times 10^7 \text{ J}$$

$$E_{\text{planta}} = 0,10 \times 2,4624 \times 10^7 = 2,4624 \times 10^6 \text{ J}$$

$$E_{\text{planta}} = 2,46 \times 10^6 \text{ J}$$

Divergência com o enunciado

O texto afirma que a lâmpada “transforma em iluminação apenas 5 %” e que a planta “aproveita cerca de 10 % da **energia luminosa** que a atinge”. Lidas literalmente, essas duas frases levam a

$$E_{\text{planta}} = 0,10 \times \underbrace{0,05 \times 2,592 \times 10^7}_{\text{energia luminosa}} = 1,296 \times 10^5 \text{ J}$$

— valor **dezenove vezes menor**. A resolução oficial, porém, aplica os 10 % sobre os 95 % perdidos como *calor*, o que contraria a expressão “energia luminosa” e a própria física da fotossíntese, que é movida por fótons e não por calor.

Adotamos aqui o encadeamento oficial, já que os itens (b) a (d) dele decorrem. O leitor deve saber que a leitura literal do enunciado daria $1,30 \times 10^5 \text{ J}$, 0,29 mol de O_2 e 7,4 L.

b) Mols de oxigênio gerados

Passo 1 — entalpia da fotossíntese.

$$\begin{aligned} 6 \text{ CO}_2(\text{g}) + 6 \text{ H}_2\text{O}(\text{l}) &\longrightarrow \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6(\text{s}) + 6 \text{ O}_2(\text{g}) \\ \Delta_r H &= \Delta_f H(\text{glicose}) + 6\Delta_f H(\text{O}_2) - 6\Delta_f H(\text{CO}_2) - 6\Delta_f H(\text{H}_2\text{O}) \\ &= (-242) + 0 - 6(-94) - 6(-58) \\ &= -242 + 564 + 348 = +670 \text{ kcal mol}^{-1} \end{aligned}$$

Positiva, como esperado: a fotossíntese é **endotérmica** — armazena energia luminosa em ligações químicas.

Passo 2 — converter para joules.

$$\Delta_r H = 670 \text{ kcal} \times \frac{1000 \text{ cal}}{1 \text{ kcal}} \times \frac{4 \text{ J}}{1 \text{ cal}} = 2,68 \times 10^6 \text{ J}$$

Ou seja, $2,68 \times 10^6 \text{ J}$ produzem 6 mol de O_2 .

Passo 3 — regra de três.

$$n(\text{O}_2) = 6 \times \frac{2,4624 \times 10^6}{2,68 \times 10^6} = 5,51 \text{ mol}$$

$$n(\text{O}_2) \approx 5,5 \text{ mol}$$

c) Volume de oxigênio

Passo 1 — converter a temperatura.

$$\theta_C = \frac{\theta_F - 32}{1,8} = \frac{104 - 32}{1,8} = 40 \text{ }^\circ\text{C} \quad T = 40 + 273 = 313 \text{ K}$$

Passo 2 — equação dos gases ideais.

$$V = \frac{nRT}{P} = \frac{(5,51)(0,082)(313)}{1,0} = 141,4 \text{ L}$$

$$V(\text{O}_2) \approx 141 \text{ L}$$

d) Número de plantas necessárias

Consumo de um adulto em 30 dias:

$$V_{\text{consumo}} = 3 \text{ L min}^{-1} \times 60 \times 24 \times 30 = 1,296 \times 10^5 \text{ L}$$

Produção de uma planta no mesmo período: 141 L.

$$N_{\text{plantas}} = \frac{1,296 \times 10^5 \text{ L}}{141 \text{ L}} = 919$$

≈ 919 plantas

O que o número revela

Quase mil plantas iluminadas por lâmpadas incandescentes para sustentar *uma* pessoa. O cálculo escancara a ineficiência do arranjo: da energia elétrica original, apenas uma fração ínfima acaba fixada em ligações químicas. É também um bom argumento contra a ideia de que algumas plantas num quarto fechado “renovam o ar”.

e) Número de elétrons que atravessaram a lâmpada

Passo 1 — corrente elétrica.

$$P = U \cdot i \implies i = \frac{P}{U} = \frac{60 \text{ W}}{220 \text{ V}} = 0,273 \text{ A}$$

Passo 2 — carga total.

$$Q = i \cdot t = 0,273 \text{ A} \times 4,32 \times 10^5 \text{ s} = 1,178 \times 10^5 \text{ C}$$

Passo 3 — converter carga em número de elétrons.

$$N_e = \frac{Q}{e} = \frac{1,178 \times 10^5 \text{ C}}{1,6 \times 10^{-19} \text{ C}}$$

$N_e \approx 7,4 \times 10^{23}$ elétrons

Comparação instrutiva

$7,4 \times 10^{23}$ é aproximadamente 1,2 mol de elétrons — pouco mais que uma constante de Avogadro. Uma única lâmpada, em um mês de uso moderado, move uma quantidade de elétrons da ordem de grandeza de um mol.

Questão 13 — Ácido láctico e derivados

O ácido láctico, $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$, está presente no leite azedo e é responsável pela irritabilidade nos músculos após exercício vigoroso.

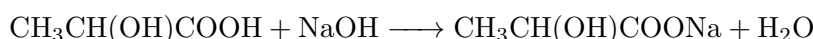
- Considere $1,8 \text{ g L}^{-1}$ de ácido láctico em um lote de 500 L de leite. Qual o volume de $\text{NaOH } 0,5 \text{ mol L}^{-1}$ necessário para neutralizar completamente todo o ácido?
- Compare $pK_a(\text{ácido láctico}) = 3,85$ com $pK_a(\text{ácido propiônico}) = 4,89$ e explique a diferença.
- Calcule a concentração de íon lactato em solução $0,050 \text{ mol L}^{-1}$ de ácido láctico.

- d) O lactato de cobre(II) hidratado, $(\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COO})_2\text{Cu} \cdot x\text{H}_2\text{O}$, contém 22,9 % de Cu e 26,0 % de C em massa. Qual é x ?
- e) Uma solução de lactato de cobre(II) será ácida, básica ou neutra? Justifique usando $K_a(\text{Cu}^{2+}) = 1,0 \times 10^{-8}$.

Resolução comentada

a) Volume de NaOH para neutralização

O ácido láctico é **monoprótico** (apenas o H da carboxila é ionizável; o da hidroxila não é):



Passo 1 — massa e mols de ácido no lote. $M(\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3) = 3(12) + 6(1) + 3(16) = 90 \text{ g mol}^{-1}$

$$m = 1,8 \text{ g L}^{-1} \times 500 \text{ L} = 900 \text{ g} \quad n = \frac{900}{90} = 10 \text{ mol}$$

Passo 2 — volume de base (proporção 1:1).

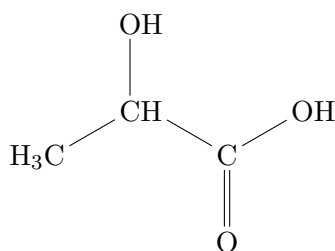
$$V = \frac{n(\text{NaOH})}{C} = \frac{10 \text{ mol}}{0,5 \text{ mol L}^{-1}}$$

$$V(\text{NaOH}) = 20 \text{ L}$$

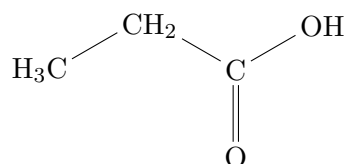
Sobre a fraude

Adicionar base ao leite mascara a acidez sem eliminar a contaminação bacteriana — a fraude é detectável justamente pelo excesso de sódio e pela alcalinidade anômala.

b) Comparação dos pK_a



ácido láctico ($pK_a = 3,85$)



ácido propiônico ($pK_a = 4,89$)

As estruturas diferem em um único ponto: o ácido láctico tem uma **hidroxila no carbono α** , adjacente à carboxila.

Efeito indutivo. O oxigênio é fortemente eletronegativo. Ligado ao carbono vizinho da carboxila, ele **retira densidade eletrônica** ao longo das ligações σ ($-I$). Essa retirada:

1. enfraquece a ligação O–H, facilitando a saída do próton;
2. sobretudo, **estabiliza a base conjugada** (o íon lactato), dispersando sua carga negativa.

Base conjugada mais estável $\Rightarrow$ equilíbrio mais deslocado para a ionização $\Rightarrow K_a$ **maior** e pK_a **menor**.

A -OH no carbono α exerce efeito indutivo - I, estabilizando o lactato $\Rightarrow$ ácido láctico é **mais forte**

Quantitativamente, a diferença de 1,04 unidade de pK_a corresponde a um ácido cerca de 11 vezes mais forte:

$$\frac{K_a(\text{láctico})}{K_a(\text{propiónico})} = 10^{4,89-3,85} = 10^{1,04} \approx 11$$

c) Concentração de lactato em solução 0,050 mol/L

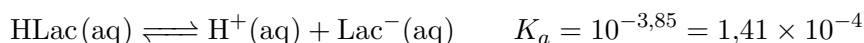


Tabela de equilíbrio (sendo $x = [\text{Lac}^-]$):

mol L ⁻¹	HLac	H ⁺	Lac ⁻
Início	0,050	0	0
Equilíbrio	0,050 - x	x	x

$$K_a = \frac{x^2}{0,050 - x} = 1,41 \times 10^{-4}$$

Resolvendo a equação do segundo grau (a aproximação $0,050 - x \approx 0,050$ daria erro de $\approx 5\%$, no limite do aceitável):

$$x^2 + 1,41 \times 10^{-4}x - 7,06 \times 10^{-6} = 0$$

$$x = \frac{-1,41 \times 10^{-4} + \sqrt{(1,41 \times 10^{-4})^2 + 4(7,06 \times 10^{-6})}}{2} = 2,59 \times 10^{-3}$$

$$[\text{Lac}^-] \approx 2,6 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$

O grau de ionização é $\alpha = 2,6 \times 10^{-3} / 0,050 = 5,2\%$, e o pH da solução é $-\log(2,6 \times 10^{-3}) = 2,59$.

d) Grau de hidratação x do lactato de cobre(II)

Passo 1 — mols de cada elemento em 100 g de amostra.

$$n(\text{Cu}) = \frac{22,9 \text{ g}}{63,55 \text{ g mol}^{-1}} = 0,360 \text{ mol} \quad n(\text{C}) = \frac{26,0 \text{ g}}{12,01 \text{ g mol}^{-1}} = 2,165 \text{ mol}$$

Passo 2 — verificar a razão C/Cu.

$$\frac{n(\text{C})}{n(\text{Cu})} = \frac{2,165}{0,360} = 6,01 \approx 6$$

Confere com a fórmula: dois lactatos de três carbonos cada $\Rightarrow$ 6 C por Cu. ✓

Passo 3 — massa molar do hidrato. Como há exatamente um Cu por fórmula unitária:

$$M_{\text{hidrato}} = \frac{63,55 \text{ g mol}^{-1}}{0,229} = 277,5 \text{ g mol}^{-1}$$

Passo 4 — subtrair a parte anidra. Massa molar do lactato, $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3^-$: $3(12,01) + 5(1,008) + 3(16,00) = 89,07 \text{ g mol}^{-1}$

$$M((\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3)_2\text{Cu}) = 2(89,07) + 63,55 = 241,7 \text{ g mol}^{-1}$$

$$M_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{total}} = 277,5 - 241,7 = 35,8 \text{ g mol}^{-1}$$

Passo 5 — número de águas.

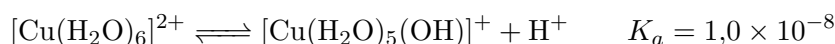
$$x = \frac{35,8}{18,02} = 1,99 \approx 2$$



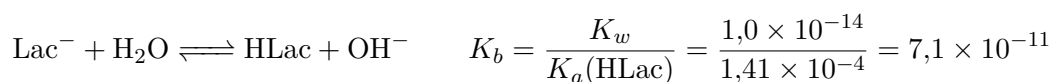
e) Caráter ácido-base da solução de lactato de cobre(II)

Em solução, o sal fornece **dois** íons capazes de hidrolisar. É preciso comparar suas forças.

O cátion Cu^{2+} — hidrólise ácida. O íon hidratado $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ tem carga elevada concentrada num raio pequeno, o que polariza as águas de coordenação e libera prótons:



O ânion lactato — hidrólise básica. Sendo a base conjugada de um ácido fraco:



Comparação decisiva:

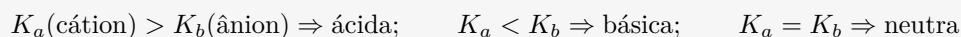
$$K_a(\text{Cu}^{2+}) = 1,0 \times 10^{-8} > K_b(\text{Lac}^-) = 7,1 \times 10^{-11}$$

A constante do cátion é cerca de **140 vezes maior**. A hidrólise ácida predomina.

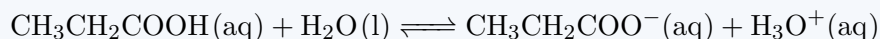


Regra geral

Em sal de cátion e ânion *ambos* hidrolisáveis, quem determina o pH é o íon de maior constante:



Questão 14 — Ácido propanoico



A 25 °C, o pH de 50,0 mL de $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$ 0,20 mol L⁻¹ é 2,79.

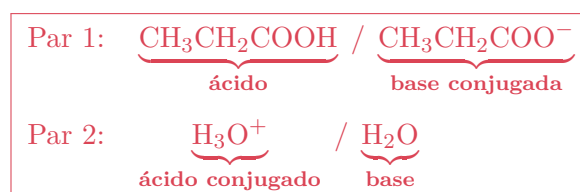
- Identifique o par ácido-base conjugado de Brønsted-Lowry, rotulando ácido e base.
- Determine o valor de K_a para o ácido a 25 °C.
- Julgue verdadeiro ou falso, justificando: **I.** O pH da mistura de 50,0 mL do ácido 0,20 mol L⁻¹ com 50,0 mL de NaOH 0,20 mol L⁻¹ é 7,00. **II.** Se o pH de uma solução de HCl é igual ao de uma solução de ácido propanoico, a concentração do HCl deve ser menor.

- d) Titulando 25,00 mL do ácido com NaOH 0,173 mol L⁻¹, o ponto final ocorre em 20,52 mL. Calcule a concentração do ácido.
- e) Para o ácido butanoico, $pK_a = 4,83$. Um estudante afirma que será necessário um indicador diferente. Você concorda? Justifique.

Resolução comentada

a) Pares conjugados de Brønsted-Lowry

Um par conjugado difere por **exatamente um próton**. Na equação há dois pares:



O ácido propanoico *doa* o próton (ácido); a água o *recebe* (base).

b) Constante de ionização

Passo 1 — concentração de H_3O^+ a partir do pH.

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-2,79} = 1,62 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$

Passo 2 — tabela de equilíbrio. Como a ionização produz H_3O^+ e $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO}^-$ na razão 1:1:

$$[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO}^-] = 1,62 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$

$$[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}]_{\text{eq}} = 0,20 - 1,62 \times 10^{-3} = 0,198 \text{ mol L}^{-1}$$

Passo 3 — expressão de K_a .

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}]} = \frac{(1,62 \times 10^{-3})^2}{0,198} = \frac{2,62 \times 10^{-6}}{0,198}$$

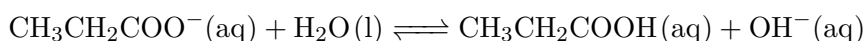
$$K_a = 1,3 \times 10^{-5} \quad (pK_a = 4,89)$$

c) Julgamento das afirmações

I — FALSA. As quantidades são exatamente estequiométricas:

$$n(\text{ácido}) = n(\text{NaOH}) = 0,0500 \times 0,20 = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

Estamos no **ponto de equivalência**, onde só existe o sal $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COONa}$. Mas o propanoato é a base conjugada de um ácido *fraco* e, portanto, **hidrolisa**:



$$K_b = \frac{K_w}{K_a} = \frac{1,0 \times 10^{-14}}{1,3 \times 10^{-5}} = 7,7 \times 10^{-10}$$

A liberação de OH^- torna a solução **básica**: com $[\text{sal}] = 0,10 \text{ mol L}^{-1}$,

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_b C} = \sqrt{7,7 \times 10^{-10} \times 0,10} = 8,8 \times 10^{-6} \Rightarrow \text{pH} = 8,94$$

pH $\neq$ 7,00; é maior que 7. Só titulações de ácido forte com base forte têm equivalência em pH 7.

II — VERDADEIRA. O HCl é ácido **forte**: ioniza-se 100 %, de modo que $[\text{H}_3\text{O}^+] = C_{\text{HCl}}$. O ácido propanoico é **fraco**: ioniza-se apenas 0,8 % nas condições dadas.

Para produzir a mesma $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1,62 \times 10^{-3}$:

$$C_{\text{HCl}} = 1,62 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \quad \text{contra} \quad C_{\text{propanoico}} = 0,20 \text{ mol L}^{-1}$$

— o ácido forte precisa ser mais de **cem vezes mais diluído**. A afirmação está correta.

d) Concentração do ácido por titulação

No ponto de equivalência de um ácido monoprótico com base monoprótica:

$$n(\text{H}^+) = n(\text{OH}^-)$$

$$n(\text{NaOH}) = 0,02052 \text{ L} \times 0,173 \text{ mol L}^{-1} = 3,550 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$C_{\text{ácido}} = \frac{3,550 \times 10^{-3} \text{ mol}}{0,02500 \text{ L}}$$

$$C_{\text{ácido}} = 0,142 \text{ mol L}^{-1}$$

e) O estudante tem razão sobre o indicador?

NÃO — o mesmo indicador serve para ambos

Justificativa. Do item (b), $pK_a(\text{propanoico}) = 4,89$. Para o butanoico, $pK_a = 4,83$. A diferença é de apenas 0,06 unidade — os dois ácidos são praticamente igualmente fracos.

Como o pH no ponto de equivalência de uma titulação de ácido fraco com base forte depende de $K_b = K_w/K_a$ da base conjugada, e os dois K_a diferem em menos de 15 %, o pH de equivalência será essencialmente o mesmo (em torno de 8,8–9,0).

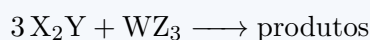
O indicador adequado para essa faixa — a **fenolftaleína**, com viragem em 8,2–10,0 — serve igualmente bem para os dois casos.

Por que a fenolftaleína e não o alaranjado de metila

Titulação de ácido *fraco* com base forte tem equivalência em pH **básico**. Usar alaranjado de metila (viragem 3,1–4,4) viraria muito antes do ponto de equivalência, subestimando grosseiramente a concentração do ácido.

Questão 15 — Cinética química

Para a reação genérica a 298 K:



Experimento	$[X_2Y]_0$ (mol L ⁻¹)	$[WZ_3]_0$ (mol L ⁻¹)	Velocidade (mol L ⁻¹ s ⁻¹)
I	1,72	2,44	0,68
II	3,44	2,44	5,44
III	1,72	0,10	$2,8 \times 10^{-2}$
IV	2,91	1,33	?

- Determine a ordem em relação a cada reagente e a ordem global.
- Escreva a lei da velocidade.
- Determine o valor da constante de velocidade k .
- Calcule a velocidade do Experimento IV.
- Se um catalisador aumenta a velocidade em um fator de 100 a 298 K, o que acontece com a energia de ativação? Justifique.

Resolução comentada

Princípio do método

Para determinar ordens experimentalmente, comparam-se experimentos em que **apenas um** reagente varia — os demais mantidos constantes (*método das velocidades iniciais*, ou isolamento de Ostwald).

a) Ordens de reação

Ordem em relação a X_2Y — comparar I e II, onde $[WZ_3]$ é constante (2,44):

$$\frac{[X_2Y]_{II}}{[X_2Y]_I} = \frac{3,44}{1,72} = 2 \quad \frac{v_{II}}{v_I} = \frac{5,44}{0,68} = 8$$

Dobrar a concentração multiplicou a velocidade por 8:

$$2^m = 8 \implies m = 3$$

Terceira ordem em X_2Y .

Ordem em relação a WZ_3 — comparar I e III, onde $[X_2Y]$ é constante (1,72):

$$\frac{[WZ_3]_{III}}{[WZ_3]_I} = \frac{0,10}{2,44} = 4,10 \times 10^{-2} \quad \frac{v_{III}}{v_I} = \frac{2,8 \times 10^{-2}}{0,68} = 4,12 \times 10^{-2}$$

As duas razões são iguais — a velocidade variou na *mesma* proporção da concentração:

$$(4,10 \times 10^{-2})^n = 4,12 \times 10^{-2} \implies n = 1$$

Primeira ordem em WZ_3 .

ordem em $X_2Y = 3$
ordem em $WZ_3 = 1$
ordem global = $3 + 1 = 4$

Coincidência com os coeficientes

Aqui as ordens (3 e 1) coincidem com os coeficientes estequiométricos (3 e 1) — mas isso é **acidental**. Ordem de reação é grandeza *experimental* e só coincide com a estequiometria em reações elementares. Uma reação de quarta ordem global, aliás, dificilmente é elementar: exigiria a colisão simultânea de quatro moléculas.

b) Lei da velocidade

$$v = k [\text{X}_2\text{Y}]^3 [\text{WZ}_3]$$

c) Constante de velocidade

Isolando k e usando os dados do Experimento I:

$$k = \frac{v}{[\text{X}_2\text{Y}]^3 [\text{WZ}_3]} = \frac{0,68}{(1,72)^3 (2,44)}$$

$$(1,72)^3 = 5,088 \quad \Rightarrow \quad k = \frac{0,68}{5,088 \times 2,44} = \frac{0,68}{12,41}$$

$$k = 5,5 \times 10^{-2} \text{ L}^3 \text{ mol}^{-3} \text{ s}^{-1}$$

Verificação com o Experimento III:

$$v = 5,5 \times 10^{-2} \times 5,088 \times 0,10 = 2,8 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad \checkmark$$

A unidade de k

Para ordem global p , a unidade é $(\text{mol L}^{-1})^{1-p} \text{ s}^{-1}$. Com $p = 4$: $(\text{mol L}^{-1})^{-3} \text{ s}^{-1} = \text{L}^3 \text{ mol}^{-3} \text{ s}^{-1}$. Conferir a unidade de k é uma boa forma de validar a ordem encontrada.

d) Velocidade do Experimento IV

$$\begin{aligned} v_{IV} &= k [\text{X}_2\text{Y}]^3 [\text{WZ}_3] \\ &= (5,5 \times 10^{-2}) (2,91)^3 (1,33) \\ &= (5,5 \times 10^{-2}) (24,64) (1,33) \end{aligned}$$

$$v_{IV} \approx 1,8 \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

e) Efeito do catalisador sobre a energia de ativação

A energia de ativação **DIMINUI**

Justificativa quantitativa. Pela equação de Arrhenius,

$$k = A e^{-E_a/RT}$$

Se a velocidade (e portanto k , a mesmas concentrações) aumenta 100 vezes com T e A inalterados:

$$\begin{aligned} \frac{k_{\text{cat}}}{k} &= \frac{A e^{-E_{a,\text{cat}}/RT}}{A e^{-E_a/RT}} = e^{(E_a - E_{a,\text{cat}})/RT} = 100 \\ \frac{E_a - E_{a,\text{cat}}}{RT} &= \ln 100 = 4,605 \end{aligned}$$

$$\Delta E_a = 4,605 \times RT = 4,605 \times 8,314 \times 298 = 1,14 \times 10^4 \text{ J mol}^{-1}$$

$$\Delta E_a \approx 11,4 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ de redução}$$

Justificativa conceitual. O catalisador não “empurra” a reação: ele oferece um **mecanismo alternativo**, com estado de transição de energia mais baixa. Uma fração muito maior das colisões passa então a ter energia suficiente.

O que o catalisador NÃO faz

Ele **não altera** ΔH , ΔG nem a constante de equilíbrio K — apenas acelera igualmente as reações direta e inversa, fazendo o equilíbrio ser atingido mais depressa. Termodinâmica não se negocia com catalisador.

Questão 16 — Medicina nuclear

Entre os radioisótopos mais usados estão o ^{99m}Tc (cintilografia do miocárdio) e os isótopos ^{123}I e ^{131}I (diagnóstico da tireoide).

- O ^{131}I emite partícula β^- ; os demais emitem apenas γ . Escreva as equações de decaimento.
- Qual a atividade de uma amostra com $2,0 \times 10^{20}$ átomos de ^{99}Tc , se $\lambda = 3,2 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$?
- As meias-vidas são 13 h (^{123}I) e 8 d (^{131}I). Qual o mais instável? Explique pelas atividades, para amostras com o mesmo número de átomos.
- O ^{99m}Tc tem $\lambda = 0,1155 \text{ h}^{-1}$. Injetados 0,5 mg, quanto restará após dois dias e meio?
- Calcule a energia de 0,5 mol dos fótons mais energéticos detectados pela câmara gama, em MeV.

Resolução comentada

a) Equações de decaimento

Tecnécio-99 metaestável — transição isomérica. O “m” indica um **isômero nuclear**: mesmo Z e mesmo A , mas núcleo em estado *excitado*. Ele decai emitindo apenas um fóton γ , sem mudar de elemento:



Iodo-123 — emissão gama. Seguindo a descrição do enunciado:



Iodo-131 — decaimento beta menos. Um nêutron converte-se em próton; Z aumenta em uma unidade e A se conserva:



Por que o ^{99m}Tc é ideal para diagnóstico

Emissor γ puro: a radiação atravessa o corpo e é captada pela câmara, mas praticamente não deposita energia nos tecidos — dose mínima ao paciente. Sua meia-vida de 6 h é longa o bastante para o exame e curta o bastante para o corpo se limpar rápido. Já o ^{131}I , por emitir β^- (que deposita energia localmente), serve tanto para diagnóstico quanto para *terapia* — é usado para destruir tecido tireoidiano.

b) Atividade da amostra de tecnécio

A atividade é a taxa de desintegração, dada pela lei fundamental do decaimento:

$$A = \lambda N$$

$$A = (3,2 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1})(2,0 \times 10^{20} \text{ átomos})$$

$$A = 6,4 \times 10^{15} \text{ Bq} = 6,4 \text{ PBq}$$

Escala

$6,4 \times 10^{15}$ desintegrações por segundo é uma atividade *enormemente* alta — cerca de 173 mil curies. Doses diagnósticas reais são da ordem de centenas de MBq (10^8 Bq), isto é, dez milhões de vezes menores.

c) Qual isótopo de iodo é mais instável

Passo 1 — uniformizar as unidades de tempo.

$$t_{1/2}(^{123}\text{I}) = 13 \text{ h} \quad t_{1/2}(^{131}\text{I}) = 8 \text{ d} = 192 \text{ h}$$

Passo 2 — calcular as constantes de decaimento.

$$\lambda = \frac{\ln 2}{t_{1/2}} = \frac{0,693}{t_{1/2}}$$

$$\lambda(^{123}\text{I}) = \frac{0,693}{13} = 5,33 \times 10^{-2} \text{ h}^{-1}$$

$$\lambda(^{131}\text{I}) = \frac{0,693}{192} = 3,61 \times 10^{-3} \text{ h}^{-1}$$

Passo 3 — comparar as atividades. Como $A = \lambda N$ e o enunciado especifica **mesmo número de átomos N** , a razão das atividades é a razão das constantes:

$$\frac{A(^{123}\text{I})}{A(^{131}\text{I})} = \frac{\lambda(^{123}\text{I})}{\lambda(^{131}\text{I})} = \frac{5,33 \times 10^{-2}}{3,61 \times 10^{-3}} = 14,8$$

O ^{123}I é o **mais instável**

λ cerca de $15 \times$ maior $\Rightarrow$ atividade $15 \times$ maior

Interpretação. Meia-vida menor significa constante de decaimento maior e, para o mesmo número de núcleos, mais desintegrações por unidade de tempo — que é exatamente a definição operacional de “mais instável”.

d) Massa remanescente de ^{99m}Tc após 2,5 dias

Passo 1 — meia-vida a partir de λ .

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{\lambda} = \frac{0,693}{0,1155 \text{ h}^{-1}} = 6,00 \text{ h}$$

Passo 2 — quantas meias-vidas se passaram.

$$t = 2,5 \text{ dias} = 60 \text{ h} \quad n = \frac{60}{6} = 10 \text{ meias-vidas}$$

Passo 3 — massa restante.

$$m = \frac{m_0}{2^n} = \frac{0,5 \text{ mg}}{2^{10}} = \frac{0,5}{1024}$$

$$m = 4,9 \times 10^{-4} \text{ mg} = 0,49 \text{ } \mu\text{g}$$

Restam menos de 0,1 % da dose inicial — motivo pelo qual o ^{99m}Tc permite repetir exames com segurança.

e) Energia de 0,5 mol dos fótons mais energéticos

Passo 1 — identificar os fótons mais energéticos. A faixa gama citada é $\lambda = 0,01$ a 1 nm. Como $E = hc/\lambda$, os mais energéticos são os de **menor** comprimento de onda:

$$\lambda_{\min} = 0,01 \text{ nm} = 1,0 \times 10^{-11} \text{ m}$$

Passo 2 — energia de um fóton.

$$E = \frac{hc}{\lambda} = \frac{(6,626 \times 10^{-34} \text{ J s})(3,0 \times 10^8 \text{ m s}^{-1})}{1,0 \times 10^{-11} \text{ m}} = 1,99 \times 10^{-14} \text{ J}$$

Convertendo para elétron-volt:

$$E = \frac{1,99 \times 10^{-14} \text{ J}}{1,6 \times 10^{-19} \text{ J eV}^{-1}} = 1,24 \times 10^5 \text{ eV} = 0,124 \text{ MeV}$$

Passo 3 — energia de 0,5 mol de fótons.

$$N = 0,5 \text{ mol} \times 6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1} = 3,011 \times 10^{23} \text{ fótons}$$

$$E_{\text{total}} = 3,011 \times 10^{23} \times 0,124 \text{ MeV}$$

$$E_{\text{total}} \approx 3,7 \times 10^{22} \text{ MeV} (\approx 6,0 \times 10^9 \text{ J})$$

Perspectiva

$6,0 \times 10^9 \text{ J}$ equivalem a cerca de 1,4 tonelada de TNT. Isso deixa claro por que a radiação gama é *ionizante* e perigosa em quantidade — e por que as doses usadas em medicina nuclear envolvem quantidades de matéria bilhões de vezes menores que meio mol.