



NÚCLEO OLÍMPICO DE INCENTIVO AO CONHECIMENTO

OLIMPÍADA BRASILEIRA DE QUÍMICA • EXAME NACIONAL

Resolução Comentada OBQ 2016



Modalidade A | 16 questões resolvidas passo a passo

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

RESOLUÇÃO E EDIÇÃO

VITTORIO DALL'OLIO

2016

Gabarito rápido — Parte A

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

Conferência com o gabarito oficial

As dez alternativas conferem com o gabarito comentado oficial do Programa Nacional Olimpíadas de Química, que traz resolução completa em vermelho. Três observações, detalhadas nas respectivas questões:

- **Questão 2** — o gabarito assinala (d) 0,785 g, mas a *própria resolução oficial* chega a 0,726 g, valor que não corresponde a nenhuma alternativa.
- **Questão 4** — o gabarito aceita *duas* respostas: (d) 7,02 (cálculo exato) e (a) 7,04 (com a aproximação sugerida no enunciado).
- **Parte B** — os resultados desta resolução coincidem com os oficiais nos itens verificáveis, entre eles 12(d) ($pH = 9,6$) e 13(c) (V, F, F, V).

Convenções adotadas

Massas molares (em g mol^{-1}): H=1; C=12; N=14; O=16; Na=23; P=31; Cl=35,5; Zn=65,4. Constantes: $R = 0,082 \text{ atm L K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$; $N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$; $F = 9,65 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$; $e = 1,60 \times 10^{-19} \text{ C}$.

Parte A

Questões de Múltipla Escolha

Questão 1

Na cintilografia do miocárdio, o paciente recebe contraste com tecnécio metaestável (Tc-99), que emite radiação gama com constante de decaimento $3,2 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$. Um paciente recebeu o contraste às 14 horas de uma segunda-feira. Sabendo que após 8 meias-vidas a radiação volta ao nível seguro, em qual dia e hora isso acontecerá?

- 14 horas da quarta-feira
- 08 horas da manhã da quarta-feira
- 14 horas da quinta-feira
- 12 horas da quarta-feira
- 20 horas da quarta-feira

Dados

$$\ln 2 = 0,693$$

Resolução comentada

Passo 1 — meia-vida a partir da constante de decaimento. Para decaimento de primeira ordem:

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{\lambda} = \frac{0,693}{3,2 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}} = 2,166 \times 10^4 \text{ s}$$

Passo 2 — converter para horas.

$$t_{1/2} = \frac{2,166 \times 10^4 \text{ s}}{3600 \text{ s h}^{-1}} = 6,0 \text{ h}$$

Valor real

A meia-vida do ^{99m}Tc é de fato 6,0 h — justamente o que o torna ideal para diagnóstico: longa o bastante para o exame, curta o bastante para o paciente se descontaminar rápido.

Passo 3 — tempo até o nível seguro.

$$t = 8 \times t_{1/2} = 8 \times 6,0 = 48 \text{ h} = 2 \text{ dias exatos}$$

Passo 4 — localizar no calendário.

$$\text{segunda-feira, 14h} + 48 \text{ h} = \text{quarta-feira, 14h}$$

14 horas da quarta-feira $\Rightarrow$ Alternativa (a)

Quanto sobra após 8 meias-vidas

$$\frac{N}{N_0} = \left(\frac{1}{2}\right)^8 = \frac{1}{256} = 0,39 \%$$

Menos de meio por cento da atividade inicial — daí o critério de segurança.

Resposta

Alternativa (a)

Questão 2

O pH do suco gástrico normal é 2,00, mas pode chegar a 1,50 (azia). Considerando volume de suco gástrico de 400 mL, assinale a massa de bicarbonato de sódio capaz de restaurar o pH.

- a) 0,672 g b) 0,267 g c) 0,476 g d) 0,785 g e) 1,145 g

Dados

$$\log 3 = 0,5 \quad 10^{0,5} = 3,16$$

Resolução comentada

Passo 1 — concentrações de H^+ nos dois estados.

$$pH = 2,00 \implies [H^+] = 10^{-2,00} = 1,00 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$$

$$pH = 1,50 \implies [H^+] = 10^{-1,50} = 10^{0,5} \times 10^{-2} = 3,16 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$$

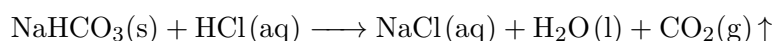
Passo 2 — excesso de ácido a neutralizar. Não se neutraliza todo o ácido — apenas o *excesso* que baixou o pH de 2,00 para 1,50:

$$\Delta[H^+] = 3,16 \times 10^{-2} - 1,00 \times 10^{-2} = 2,16 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$$

Passo 3 — quantidade de matéria em 400 mL.

$$n(H^+) = 2,16 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1} \times 0,400 \text{ L} = 8,64 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

Passo 4 — massa de bicarbonato (estequiometria 1:1).



Com $M(\text{NaHCO}_3) = 23 + 1 + 12 + 3(16) = 84 \text{ g mol}^{-1}$:

$$m = 8,64 \times 10^{-3} \text{ mol} \times 84 \text{ g mol}^{-1} = 0,726 \text{ g}$$

Inconsistência do gabarito oficial

A resolução oficial percorre *exatamente* estes passos e chega ao mesmo $m = 0,726 \text{ g}$ — mas assinala como correta a alternativa (d), 0,785 g, que não decorre de nenhum caminho de cálculo identificável.

Curiosamente, se em vez de $10^{0,5} = 3,16$ usarmos estritamente $\log 3 = 0,5$ (isto é, $10^{0,5} = 3$), obtém-se

$$\Delta[H^+] = 3,00 \times 10^{-2} - 1,00 \times 10^{-2} = 2,00 \times 10^{-2} \Rightarrow n = 8,00 \times 10^{-3} \Rightarrow m = \mathbf{0,672 \text{ g}}$$

— que é **exatamente** a alternativa (a). O enunciado fornece os dois dados, o que sugere que a questão foi construída para dar (a) e teve o gabarito preenchido de forma equivocada.

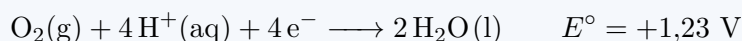
Mantemos a marcação oficial (d), mas o estudante deve saber que a conta correta não produz esse número.

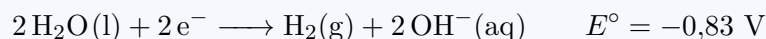
Resposta oficial

Alternativa (d) (cálculo: 0,726 g; com $10^{0,5} = 3$: 0,672 g)

Questão 3

Assinale a quantidade de energia que a bateria deve fornecer para decompor 1,0 mol de água por eletrólise.



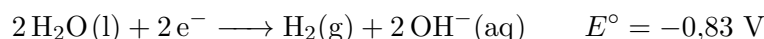


- a) $\geq +397,6 \text{ kJ mol}^{-1}$
- b) $\leq -397,6 \text{ kJ mol}^{-1}$
- c) $\leq -795,2 \text{ kJ mol}^{-1}$
- d) $\geq +795,2 \text{ kJ mol}^{-1}$
- e) $\geq +198,8 \text{ kJ mol}^{-1}$

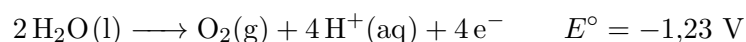
Resolução comentada

Passo 1 — montar a célula eletrolítica. As duas semirreações vêm escritas como *reduções*. Numa eletrólise:

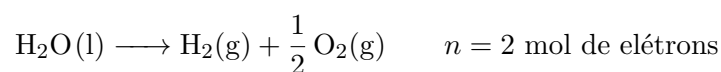
- no **cátodo** ocorre redução — a segunda semirreação, como está:



- no **ânodo** ocorre oxidação — a primeira, *invertida* (o que inverte o sinal do potencial):



Passo 2 — ajustar para 1 mol de água. Dividindo a semirreação anódica por 2 e somando com a catódica:



$$\Delta E^\circ = (-0,83) + (-1,23) = -2,06 \text{ V}$$

Por que o potencial é negativo

$\Delta E^\circ < 0$ significa processo **não espontâneo** — exatamente o que se espera de uma eletrólise. É preciso *fornecer* energia elétrica para forçar a reação.

Passo 3 — converter potencial em energia de Gibbs.

$$\Delta G^\circ = -n F \Delta E^\circ$$

$$\Delta G^\circ = -(2)(9,65 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1})(-2,06 \text{ V}) = +3,976 \times 10^5 \text{ J mol}^{-1}$$

$$\Delta G^\circ = +397,6 \text{ kJ mol}^{-1} \Rightarrow \text{Alternativa (a)}$$

Por que “ $\geq$ ” e não “=”

$397,6 \text{ kJ mol}^{-1}$ é o **mínimo termodinâmico**. Células reais exigem mais — o excedente é o *sobrepotencial*, gasto para vencer barreiras cinéticas nos eletrodos e a resistência ôhmica da solução. Daí o sinal de maior ou igual nas alternativas (a), (d) e (e).

Eliminando as demais

As alternativas (b) e (c), **negativas**, descrevem processos espontâneos — seria a célula a combustível, não a eletrólise. A (d), 795,2, é o dobro: corresponde a 2 mol de água. A (e), 198,8, é a metade.

Papel do K_2SO_4

O enunciado menciona a adição de sulfato de potássio. Ele é apenas **eletrólito de suporte**: fornece íons para conduzir corrente na água pura, que é péssima condutora. Nem K^+ nem SO_4^{2-} se descarregam, pois seus potenciais são menos favoráveis que os da água.

Resposta

Alternativa (a)

Questão 4

Um pequeno cristal de NaOH de massa $0,4 \mu\text{g}$ foi adicionado a 1,0 litro de água destilada, sem variação de volume. Assinale o novo pH.

- a) 7,04 b) 5,96 c) 6,00 d) 7,02 e) 8,04

Dados

$$K_w = 1 \times 10^{-14} \text{ a } 25^\circ\text{C} \quad \log 1,1 = 0,04$$

Resolução comentada**Por que esta questão é sutil**

A quantidade de base é tão pequena que **não se pode ignorar** a autoionização da água. O erro clássico é calcular $pOH = -\log(1,0 \times 10^{-8}) = 8$ e concluir $pH = 6$ — isto é, que adicionar *base* tornou a água *ácida*, o que é absurdo.

Passo 1 — quantidade de base adicionada.

$$m = 0,4 \mu\text{g} = 4,0 \times 10^{-7} \text{ g} \quad n = \frac{4,0 \times 10^{-7}}{40 \text{ g mol}^{-1}} = 1,0 \times 10^{-8} \text{ mol}$$

Em 1,0 L, e sendo o NaOH base forte (dissociação total):

$$[\text{OH}^-]_{\text{adicionado}} = 1,0 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$$

Passo 2 — incluir a contribuição da água. Seja x a concentração de OH^- proveniente da autoionização. Como a água gera H^+ e OH^- em igual quantidade:

$$[\text{H}^+] = x \quad [\text{OH}^-]_{\text{total}} = 1,0 \times 10^{-8} + x$$

Passo 3 — impor o produto iônico.

$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = x(1,0 \times 10^{-8} + x) = 1,0 \times 10^{-14}$$

$$x^2 + 1,0 \times 10^{-8} x - 1,0 \times 10^{-14} = 0$$

Passo 4 — resolver.

$$x = \frac{-1,0 \times 10^{-8} + \sqrt{(1,0 \times 10^{-8})^2 + 4(1,0 \times 10^{-14})}}{2} = \frac{-1,0 \times 10^{-8} + 2,0 \times 10^{-7}}{2} = 9,5 \times 10^{-8}$$

Passo 5 — hidroxila total e pH.

$$[\text{OH}^-]_{\text{total}} = 1,0 \times 10^{-8} + 9,5 \times 10^{-8} = 1,05 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$$

$$pOH = -\log(1,05 \times 10^{-7}) = 6,98 \quad \Rightarrow \quad pH = 14,00 - 6,98 = 7,02$$

$$pH = 7,02 \Rightarrow \text{Alternativa (d)}$$

A alternativa (a) também é aceita

Usando a aproximação sugerida pelo próprio enunciado ($[\text{OH}^-] \approx 1,1 \times 10^{-7}$, com o dado $\log 1,1 = 0,04$):

$$pOH = -\log(1,1 \times 10^{-7}) = 7 - 0,04 = 6,96 \Rightarrow pH = 14 - 6,96 = 7,04$$

O gabarito oficial registra explicitamente: “Resposta também aceita, a) 7,04”. As duas contam como corretas.

O sentido do resultado

O pH sobe de 7,00 para pouco mais de 7,02 — variação minúscula, mas **na direção certa**. Adicionar base *tem* que elevar o pH. As alternativas (b) 5,96 e (c) 6,00 violam esse princípio e podem ser descartadas sem cálculo algum.

Resposta

Alternativa (d) — 7,02 ((a) 7,04 também aceita)

Questão 5

Um técnico dissolveu 2,0 g de uma substância desconhecida (não iônica) em 63 mL de CCl_4 . A temperatura de ebulição da solução é 77 °C. Assinale a massa molar aproximada da substância.

- a) 200 b) 250 c) 90 d) 100 e) 80

(g mol⁻¹)

Dados

$T_f = 250 \text{ K}$; $T_e = 349,5 \text{ K}$; densidade(CCl_4) = 1,59 kg L⁻¹;
 $K_c = 29,8 \text{ K kg mol}^{-1}$; $K_e = 5,00 \text{ K kg mol}^{-1}$

Resolução comentada

Dados em excesso

O enunciado fornece T_f e K_c (crioscopia), que **não são usados**: a questão trata de *ebulioscopia*. Identificar os dados relevantes é parte da prova.

Passo 1 — elevação ebullioscópica. O CCl_4 puro ferve a $T_e = 349,5 \text{ K} = 76,5 \text{ }^\circ\text{C}$. A solução ferve a $77 \text{ }^\circ\text{C}$:

$$\Delta T_e = 77,0 - 76,5 = 0,5 \text{ }^\circ\text{C} = 0,5 \text{ K}$$

Passo 2 — massa do solvente.

$$m(\text{CCl}_4) = d \times V = 1,59 \text{ kg L}^{-1} \times 0,063 \text{ L} = 0,1002 \text{ kg}$$

Passo 3 — montar a equação ebullioscópica. Para soluto molecular (não iônico), $i = 1$:

$$\Delta T_e = K_e \cdot W \quad \text{com} \quad W = \frac{n_{\text{soluto}}}{m_{\text{solvente}}} = \frac{m_x}{M_x \cdot m_{\text{solvente}}}$$

Combinando:

$$\Delta T_e = \frac{K_e m_x}{M_x \cdot d \cdot V} \quad \Rightarrow \quad M_x = \frac{K_e m_x}{\Delta T_e \cdot d \cdot V}$$

Passo 4 — substituir.

$$M_x = \frac{(5,00 \text{ K kg mol}^{-1})(2,00 \text{ g})}{(0,5 \text{ K})(1,59 \text{ kg L}^{-1})(0,063 \text{ L})} = \frac{10,0}{0,0501}$$

$$M_x \approx 200 \text{ g mol}^{-1} \Rightarrow \text{Alternativa (a)}$$

Por que ebullioscopia mede massa molar

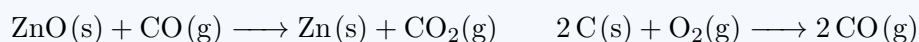
Propriedades coligativas dependem do *número* de partículas, não de sua natureza. Medindo ΔT_e e conhecendo a massa dissolvida, obtém-se quantos mols havia — e daí a massa molar. O CCl_4 é bom solvente para isso por ter K_e elevado (5,00 contra 0,52 da água), amplificando o efeito.

Resposta

Alternativa (a)

Questão 6

O zinco metálico é obtido de ZnO pela reação com CO :



Assinale a quantidade máxima de zinco (em gramas) obtida a partir de 75,0 g de óxido de zinco com pureza de 87 % e 10,0 g de carbono.

- a) 52,4 b) 35,3 c) 54,4 d) 36,6 e) 65,3

Resolução comentada

Passo 1 — quantidade de ZnO efetivamente disponível. A pureza reduz a massa útil:

$$m(\text{ZnO}) = 0,87 \times 75,0 \text{ g} = 65,25 \text{ g}$$

Com $M(\text{ZnO}) = 65,4 + 16 = 81,4 \text{ g mol}^{-1}$:

$$n(\text{ZnO}) = \frac{65,25}{81,4} = 0,80 \text{ mol}$$

Passo 2 — quantidade de CO produzível a partir do carbono. Da segunda equação, $2 \text{ C} \rightarrow 2 \text{ CO}$, isto é, proporção 1:1:

$$n(\text{C}) = \frac{10,0 \text{ g}}{12 \text{ g mol}^{-1}} = 0,83 \text{ mol} \quad \Rightarrow \quad n(\text{CO}) = 0,83 \text{ mol}$$

Passo 3 — identificar o reagente limitante. A reação principal consome ZnO e CO na proporção 1:1:

$$n(\text{ZnO}) = 0,80 \text{ mol} < n(\text{CO}) = 0,83 \text{ mol}$$

$\Rightarrow$ **o ZnO é o reagente limitante**

Passo 4 — massa de zinco. Proporção 1 ZnO : 1 Zn:

$$m(\text{Zn}) = 0,80 \text{ mol} \times 65,4 \text{ g mol}^{-1} = 52,3 \text{ g}$$

Ou, diretamente pela razão de massas molares:

$$m(\text{Zn}) = 65,25 \text{ g} \times \frac{65,4}{81,4} = 52,4 \text{ g}$$

$$m(\text{Zn}) \approx 52,4 \text{ g} \Rightarrow \text{Alternativa (a)}$$

As duas armadilhas

A alternativa (c), 54,4 g, resulta de **ignorar a pureza** e usar os 75,0 g integrais. A (e), 65,3 g, sai de tomar o carbono como limitante sem verificar. A margem entre os dois reagentes é estreita (0,80 contra 0,83 mol) — checar o limitante é indispensável.

O processo real

Trata-se da **redução carbotérmica** do zinco, praticada em fornos a $\approx 1100 \text{ }^\circ\text{C}$. Nessa temperatura o zinco é *vapor* ($T_{eb} = 907 \text{ }^\circ\text{C}$) e precisa ser condensado rapidamente para não reoxidar — a chamada destilação do zinco.

Resposta

Alternativa (a)

Texto para as questões 7 e 8 — Entalpias de combustão

Combustível	ΔH° (kJ mol ⁻¹)
Carbono (carvão)	-393,5
Metano (gás natural)	-802
Propano (gás de cozinha)	-2220
Butano (gás de cozinha)	-2878
Octano (gasolina)	-5471
Etino (acetileno)	-1300
Etanol (álcool)	-1368
Hidrogênio gasoso	-286

Questão 7

Assinale a alternativa que representa a proposição **verdadeira**.

- O C_8H_{18} é um líquido nas condições padrão. A combustão completa de um mol desta substância produz mais dióxido de carbono do que a queima de um mol de qualquer outro combustível da tabela.
- O etino apresenta menor calor de combustão do que o etanol devido à hibridização sp^2 dos átomos de carbono em sua molécula.
- Num ambiente fechado, em CNTP, o propano entra em equilíbrio produzindo gás hidrogênio e grafita.
- Dentre os combustíveis da tabela, apenas a queima do etanol produz água, devido ao mesmo apresentar hidroxila.
- A queima do gás hidrogênio produz gás carbônico e água, uma vez que a queima de qualquer combustível tem como produtos gás carbônico e água.

Resolução comentada

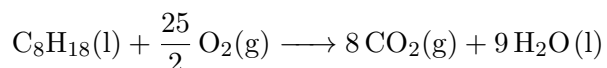
(a) — VERDADEIRA

Duas afirmações a verificar.

O octano é líquido nas condições padrão? Sim: $T_{eb} = 126^\circ C$. É justamente por isso que a gasolina é um líquido.

Produz mais CO_2 por mol? Cada mol de combustível gera tantos mols de CO_2 quantos forem seus carbonos:

Combustível	mol CO ₂ por mol
C ₈ H ₁₈ (octano)	8
C ₄ H ₁₀ (butano)	4
C ₃ H ₈ (propano)	3
C ₂ H ₂ , C ₂ H ₅ OH	2
C, CH ₄	1
H ₂	0



Com oito carbonos, o octano lidera com folga. ✓

(b) — Falsa

O *fato* está certo: o etino (−1300) libera menos calor por mol que o etanol (−1368). Mas a *justificativa* está errada — no etino os carbonos são *sp*, não *sp*²:



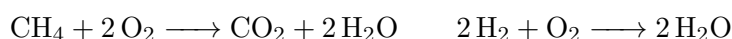
Cada carbono tem apenas 2 domínios eletrônicos (uma ligação ao H e uma tripla ao outro carbono), o que caracteriza hibridização *sp* e geometria linear.

(c) — Falsa

O propano é termodinamicamente estável nas CNTP; não se decompõe espontaneamente em H₂ e grafita. Sua decomposição (*cracking*) exige temperaturas de centenas de graus e catalisadores.

(d) — Falsa

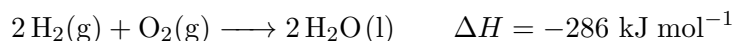
Todos os combustíveis da tabela que contêm hidrogênio produzem água na combustão — a água vem dos átomos de H, não de nenhum grupo hidroxila:



A única exceção é o carbono (carvão), que não tem hidrogênio.

(e) — Falsa

A queima do H₂ produz **apenas** água:



Não há carbono na molécula — é impossível formar CO₂. É exatamente esta propriedade que faz do hidrogênio um combustível de emissão zero no ponto de uso.

Resposta

Alternativa (a)

Questão 8

Considere as proposições:

- I - A combustão completa de oito gramas de propano gera mais calor do que a combustão completa de oito gramas de octano.
- II - Um mol de etino contém a mesma quantidade de átomos de hidrogênio do que um mol de gás hidrogênio.
- III - A substância em maior proporção na gasolina é o carbono na forma elementar.
- IV - A ordem crescente dos pontos de ebulição de etanol, metano e propano é metano < etanol < propano.

Assinale a alternativa que indica as proposições corretas:

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

Resolução comentada**I — VERDADEIRA**

A comparação é por **massa**, não por mol — é preciso converter as entalpias molares em entalpias específicas.

Propano, $M(\text{C}_3\text{H}_8) = 44 \text{ g mol}^{-1}$:

$$\frac{2220 \text{ kJ mol}^{-1}}{44 \text{ g mol}^{-1}} = 50,5 \text{ kJ g}^{-1}$$

Octano, $M(\text{C}_8\text{H}_{18}) = 114 \text{ g mol}^{-1}$:

$$\frac{5471 \text{ kJ mol}^{-1}}{114 \text{ g mol}^{-1}} = 48,0 \text{ kJ g}^{-1}$$

Para 8 g de cada:

$$\text{propano: } 8 \times 50,5 = 404 \text{ kJ} \quad \text{octano: } 8 \times 48,0 = 384 \text{ kJ}$$

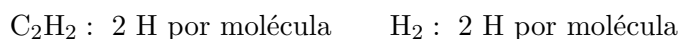
O propano libera mais. ✓

Por que o propano ganha por grama

Quanto maior a razão H/C do combustível, maior a entalpia específica — a ligação O–H formada libera mais energia por grama que a C=O. Propano tem $\text{H/C} = 8/3 = 2,67$; octano, $18/8 = 2,25$. No extremo, o metano (4,0) rende $50,1 \text{ kJ g}^{-1}$ e o H_2 puro, 143 kJ g^{-1} .

II — VERDADEIRA

Basta contar os hidrogênios por fórmula:



Um mol de cada contém, portanto, $2 N_A = 1,2 \times 10^{24}$ átomos de hidrogênio. ✓

III — FALSA

A gasolina é uma mistura de **hidrocarbonetos** de 5 a 12 carbonos, sendo o octano o componente de referência. **Não há carbono elementar** (grafita ou diamante) na gasolina — se houvesse, seria um sólido em suspensão.

IV — FALSA

Os valores reais:

Substância	M	T_{eb}	Interação dominante
Metano, CH_4	16	$-162\text{ }^\circ\text{C}$	London (apolar)
Propano, C_3H_8	44	$-42\text{ }^\circ\text{C}$	London (cadeia maior)
Etanol, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	46	$+78\text{ }^\circ\text{C}$	ligação de hidrogênio

A ordem correta é



e não “metano < etanol < propano” como afirma a proposição. Note que propano e etanol têm massas molares quase iguais (44 e 46) — o abismo de $120\text{ }^\circ\text{C}$ entre seus pontos de ebulição se deve inteiramente à **ligação de hidrogênio** da hidroxila do etanol.

Corretas: I e II.

Resposta

I e II $\Rightarrow$ Alternativa (a)

Questão 9

Um estudante formulou as proposições:

- I - No estado sólido, as ligações de hidrogênio presentes na água sofrem um rearranjo, resultando em efeitos estruturais que conferem menor densidade ao estado sólido do que ao líquido.
- II - Quanto maior for a eletronegatividade do átomo ligado ao hidrogênio na molécula, maior será a densidade de carga *negativa* no hidrogênio e, portanto, mais fraca será a interação com a extremidade positiva de outras moléculas.
- III - As temperaturas de ebulição do CCl_4 e do CH_4 são $+77\text{ }^\circ\text{C}$ e $-164\text{ }^\circ\text{C}$; logo, a energia necessária para quebrar as ligações C–Cl é maior que a necessária para quebrar as ligações C–H.
- IV - Da tabela de T_{eb} e massas molares (H_2O $100\text{ }^\circ\text{C}/18$; H_2S $-50\text{ }^\circ\text{C}/34$; H_2Se $-35\text{ }^\circ\text{C}/81$; H_2Te $-20\text{ }^\circ\text{C}/129,6$), o estudante concluiu que a temperatura superior da água é explicada pelo aumento das massas molares e das interações intermoleculares, respectivamente.

Assinale a alternativa que indica as proposições corretas:

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

Resolução comentada

I — VERDADEIRA

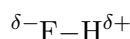
No gelo I_h , cada molécula faz **exatamente quatro** ligações de hidrogênio dispostas tetraedricamente, gerando uma rede hexagonal **aberta**, cheia de vazios. No líquido, as ligações são transitórias e as moléculas se empacotam mais densamente:

$$d(\text{gelo}) = 0,917 < d(\text{água}) = 1,000 \text{ g cm}^{-3}$$

Daí o gelo flutuar — uma das anomalias mais consequentes da água.

II — FALSA

A afirmação inverte a polarização. Quanto **maior** a eletronegatividade do átomo ligado ao hidrogênio, mais ele *atrai* os elétrons da ligação, deixando o hidrogênio com densidade de carga **POSITIVA** ($\delta+$), e não negativa:



E, conseqüentemente, a interação com o par isolado de outra molécula fica **mais forte**, não mais fraca. É precisamente por isso que só F, O e N formam ligações de hidrogênio significativas.

III — FALSA

Confunde ligação **intramolecular** com **intermolecular**. A temperatura de ebulição mede a energia para separar *moléculas* umas das outras — não para romper as ligações *dentro* delas. As moléculas de CCl_4 permanecem intactas no vapor.

A diferença de T_{eb} decorre das **forças de dispersão de London**: o CCl_4 ($M = 154$) tem nuvem eletrônica muito maior e mais polarizável que o CH_4 ($M = 16$).

Aliás, a conclusão da afirmação é factualmente invertida: a energia de ligação C–H (413 kJ mol^{-1}) é **maior** que a da C–Cl (328 kJ mol^{-1}).

IV — VERDADEIRA

A tabela contém dois padrões distintos, e a conclusão do estudante os separa corretamente com o “respectivamente”:

Entre H_2S , H_2Se e H_2Te — o T_{eb} cresce monotonicamente com a massa molar ($-50 \rightarrow -35 \rightarrow -20 \text{ }^\circ\text{C}$), pois as forças de London aumentam com o tamanho da nuvem eletrônica.

A *água* — rompe completamente a tendência: com a *menor* massa molar (18) tem o *maior* T_{eb} ($+100 \text{ }^\circ\text{C}$). A extrapolação da série preveria algo em torno de $-80 \text{ }^\circ\text{C}$. O desvio de quase $200 \text{ }^\circ\text{C}$ é explicado pelas **ligações de hidrogênio**, ausentes nos demais hidretos (o S, o Se e o Te não são eletronegativos o suficiente).

Corretas: I e IV.

Resposta

I e IV $\Rightarrow$ Alternativa (a)

Questão 10

Fluidos supercríticos são muito usados na separação de substâncias, por exemplo na extração de cafeína. Dentre as substâncias abaixo, assinale a que possui a **menor** temperatura crítica (T_c).

- a) CO_2 (dióxido de carbono)
- b) H_3COH (metanol)
- c) $\text{H}_3\text{C}[\text{CH}_2]_3\text{CH}_3$ (pentano)
- d) SF_6 (hexafluoreto de enxofre)
- e) H_3CCOCH_3 (propanona)

Resolução comentada

O que determina a temperatura crítica. T_c é a temperatura acima da qual o gás **não pode** ser liquefeito por compressão — as moléculas têm energia cinética suficiente para vencer qualquer atração intermolecular. Portanto:

T_c cresce com a **intensidade das forças intermoleculares**

E estas crescem com (i) a **polaridade** e (ii) o **tamanho** da molécula (dispersão de London).
Analisando cada candidato:

Substância	M	Interação dominante	T_c
CO_2	44	Apenas London , molécula <i>apolar</i> , linear e pequena	31 °C
SF_6	146	London, apolar (octaédrica) mas <i>muito maior</i>	46 °C
C_5H_{12}	72	London, cadeia longa e polarizável	197 °C
CH_3COCH_3	58	Dipolo-dipolo (carbonila polar)	235 °C
CH_3OH	32	Ligação de hidrogênio (a mais forte)	239 °C

O raciocínio decisivo. O CO_2 é o único que reúne as duas condições para T_c baixa:

- Apolar** — a molécula é linear ($\text{O}=\text{C}=\text{O}$) e os dois vetores de dipolo se cancelam, $\mu = 0$. Elimina dipolo-dipolo.
- Pequeno** — massa molar de apenas 44, com nuvem eletrônica pouco polarizável. Minimiza as forças de London.

O SF_6 , embora também apolar, é três vezes mais pesado e tem London bem mais intensa. Os demais são polares — o metanol ainda faz ligação de hidrogênio, a mais forte das interações, o que explica sua T_c elevadíssima apesar da massa molar baixa.

$\text{CO}_2 \Rightarrow$ Alternativa (a)

Por que o CO_2 supercrítico domina a indústria

Com $T_c = 31\text{ °C}$ e $p_c = 73\text{ atm}$, o CO_2 entra no estado supercrítico em condições **brandíssimas** — pouco acima da temperatura ambiente. Some-se a isso ser atóxico, não inflamável, barato e removível por simples despressurização, e tem-se o solvente verde por excelência: é ele que descafeína o café, extrai lúpulo para cerveja e óleos essenciais, sem deixar resíduo algum no produto.

Resposta

Alternativa (a)

Parte B

Questões Analítico-Expositivas

Questão 11 — Gases NO_x

No cilindro de um motor, o nitrogênio do ar ($\sim 79\%$) reage com o oxigênio ($\sim 21\%$) produzindo NO, que no escapamento reage com mais oxigênio formando NO₂.

- Apresente as estruturas de Lewis para NO e NO₂. Qual a geometria e a hibridação sobre o átomo de N? Justifique.
- Escreva as equações químicas balanceadas para ambas as reações.
- Em 2007 os EUA emitiram ≈ 22 milhões de toneladas de NO₂. Estime quantos gramas de O₂ foram consumidos.
- Defina chuva ácida e aquecimento global. Além dos NO_x, que outros gases são responsáveis pela chuva ácida?
- Se 85 % do oxigênio é usado na combustão do octano e o restante para produzir NO₂, calcule quantos gramas de NO₂ seriam produzidos durante a combustão de 500 g de octano.

Resolução comentada

a) Estruturas de Lewis, geometria e hibridação

Óxido nítrico, NO. Elétrons de valência: $5(\text{N}) + 6(\text{O}) = 11$ — número **ímpar**. O NO é, portanto, um **radical livre**: é impossível emparelhar todos os elétrons.

A melhor estrutura tem uma ligação dupla $\text{N}=\text{O}$, dois pares isolados no oxigênio e, sobre o nitrogênio, **um par isolado mais um elétron desemparelhado**:



Domínios sobre o N: 1 ligação + 1 par isolado + 1 elétron solitário. Sendo **diatômica**, a geometria é necessariamente

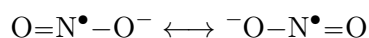
NO : **linear**, hibridação *sp*

Nota sobre a hibridação do NO

O gabarito oficial registra *sp*² para o NO. Rigorosamente, uma molécula *diatômica* é sempre linear e a descrição mais natural é *sp* (duas direções: a ligação e o par isolado). A questão da hibridização em radicais diatômicos é, de toda forma, mal definida — a teoria do orbital molecular descreve o NO muito melhor, com ordem de ligação 2,5 e o elétron desemparelhado num orbital π^* antiligante.

Dióxido de nitrogênio, NO₂. Elétrons de valência: $5 + 2(6) = 17$ — também **ímpar**, também radical.

O nitrogênio faz uma ligação simples e uma dupla (em ressonância), restando sobre ele **um elétron desemparelhado**:



Domínios sobre o N: 2 ligações + 1 elétron solitário = 3 domínios.

NO₂ : **angular**, hibridação sp^2 , $\angle \approx 134^{\circ}$

Justificativa do ângulo. Três domínios exigiriam 120° numa geometria trigonal plana. Como um dos domínios contém apenas *um* elétron (e não um par), sua repulsão é **menor** que a de um par isolado comum — o ângulo O–N–O *abre* para 134° , em vez de fechar. Compare com o íon nitrito NO₂[−], que tem um par isolado completo e ângulo de 115° .

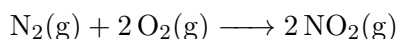
b) Equações balanceadas



A primeira só ocorre nas temperaturas extremas da câmara de combustão ($> 1500^{\circ}\text{C}$), pois é endotérmica ($\Delta H = +180 \text{ kJ mol}^{-1}$) e exige romper a tripla ligação $\text{N}\equiv\text{N}$. A segunda é espontânea à temperatura ambiente — daí o NO incolor se converter no NO₂ castanho ao sair do escapamento.

c) Massa de O₂ consumida

Passo 1 — reação global. Somando as duas equações (a primeira multiplicada por 2) e simplificando o NO:



Proporção $\text{O}_2 : \text{NO}_2 = 2 : 2 = 1 : 1$.

Passo 2 — quantidade de NO₂.

$$m(\text{NO}_2) = 22 \times 10^6 \text{ t} = 22 \times 10^{12} \text{ g}$$

Com $M(\text{NO}_2) = 14 + 2(16) = 46 \text{ g mol}^{-1}$:

$$n(\text{NO}_2) = \frac{22 \times 10^{12}}{46} = 4,78 \times 10^{11} \text{ mol}$$

Passo 3 — massa de oxigênio.

$$n(\text{O}_2) = 4,78 \times 10^{11} \text{ mol} \quad m(\text{O}_2) = 4,78 \times 10^{11} \times 32$$

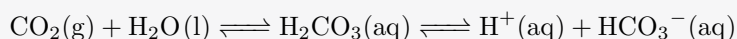
$$m(\text{O}_2) \approx 1,5 \times 10^{13} \text{ g} (\approx 15 \text{ milhões de toneladas})$$

d) Chuva ácida e aquecimento global

Chuva ácida. Precipitação com **pH inferior a 5,6**, resultante da dissolução de óxidos ácidos poluentes na umidade atmosférica.

Por que 5,6 e não 7

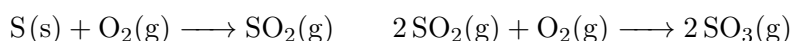
Mesmo a chuva “limpa” é levemente ácida, porque o CO_2 atmosférico se dissolve formando ácido carbônico:



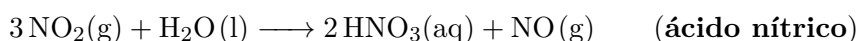
Isso já fixa o pH natural em $\approx 5,6$. Só abaixo disso fala-se em chuva ácida.

Aquecimento global. Elevação da temperatura média da atmosfera e dos oceanos causada pelo acúmulo de gases que absorvem radiação infravermelha reemitida pela superfície terrestre — o **efeito estufa** intensificado. O principal responsável é o CO_2 , seguido de CH_4 , N_2O e vapor d'água.

Outros gases responsáveis pela chuva ácida — os SO_x . Os óxidos de enxofre, liberados na queima de combustíveis fósseis com impurezas sulfuradas e na metalurgia de sulfetos:



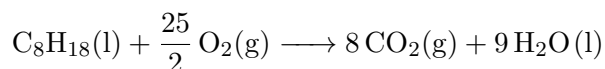
E, para os NO_x :



Ambos são **ácidos fortes** — muito mais agressivos que o carbônico.

e) Massa de NO_2 na combustão de 500 g de octano

Passo 1 — oxigênio consumido na combustão do octano.



$$n(\text{C}_8\text{H}_{18}) = \frac{500 \text{ g}}{114 \text{ g mol}^{-1}} = 4,386 \text{ mol}$$

$$n(\text{O}_2)_{\text{comb}} = 4,386 \times 12,5 = 54,82 \text{ mol} \quad m = 54,82 \times 32 = 1754 \text{ g}$$

Passo 2 — oxigênio total admitido. Esses 1754 g correspondem a 85 % do total:

$$m(\text{O}_2)_{\text{total}} = \frac{1754}{0,85} = 2064 \text{ g}$$

Passo 3 — oxigênio desviado para os NO_x (15 %).

$$m(\text{O}_2)_{\text{NO}_x} = 2064 - 1754 = 310 \text{ g} \quad n = \frac{310}{32} = 9,68 \text{ mol}$$

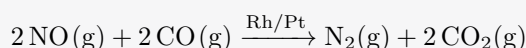
Passo 4 — massa de NO_2 . Pela reação global do item (c), proporção 1:1:

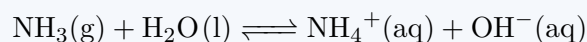
$$m(\text{NO}_2) = 9,68 \text{ mol} \times 46 \text{ g mol}^{-1}$$

$$m(\text{NO}_2) \approx 445 \text{ g}$$

Dimensão do problema

Quase meio quilo de NO_2 por meio quilo de gasolina queimada — proporção que só não é catastrófica na prática porque motores reais operam com mistura controlada e, sobretudo, porque o **catalisador de três vias** reconverte os NO_x em N_2 antes da emissão:



Questão 12 — Equilíbrio da amônia e efeito do íon comum

Dissolveram-se 0,04 mol de amônia em 200 mL de água, sem variação de volume, e o pH da solução foi 11,3.

- Qual o grau de ionização e a constante de ionização da amônia?
- Ao adicionar cloreto de amônio, para qual lado o equilíbrio se deslocou? Explique por Le Chatelier.
- Como se chama a solução resultante após a adição do sal? Explique.
- Se a quantidade de sal adicionada foi 1,07 g, qual o novo pH?
- Quais são os pares conjugados e a geometria das espécies nitrogenadas?

Dados

$$\log 2 = 0,3 \quad \log 3 = 0,5 \quad \log 5 = 0,7$$

Resolução comentada**a) Grau e constante de ionização**

Passo 1 — concentração inicial da amônia.

$$[\text{NH}_3]_0 = \frac{0,04 \text{ mol}}{0,200 \text{ L}} = 0,20 \text{ mol L}^{-1}$$

Passo 2 — hidroxila no equilíbrio, a partir do pH.

$$pOH = 14 - pH = 14 - 11,3 = 2,7$$

$$[\text{OH}^-] = 10^{-2,7} = 10^{0,3} \times 10^{-3} = 2,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$

(usando o dado $\log 2 = 0,3$, ou seja, $10^{0,3} = 2$)

Passo 3 — grau de ionização. Cada NH_3 ionizado gera um OH^- :

$$\alpha = \frac{[\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]_0} = \frac{2,0 \times 10^{-3}}{0,20} = 1,0 \times 10^{-2}$$

$$\alpha = 0,01 = 1,0 \%$$

Passo 4 — constante de ionização. Pela tabela de equilíbrio, $[\text{NH}_4^+] = [\text{OH}^-] = 2,0 \times 10^{-3}$ e $[\text{NH}_3]_{\text{eq}} = 0,20 - 0,002 \approx 0,198 \approx 0,20$:

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} = \frac{(2,0 \times 10^{-3})^2}{0,20} = \frac{4,0 \times 10^{-6}}{0,20}$$

$$K_b = 2,0 \times 10^{-5}$$

b) Deslocamento do equilíbrio

O NH_4Cl é sal solúvel e se dissocia completamente:



Ele introduz NH_4^+ — espécie que **já figura** no equilíbrio como produto. É o clássico **efeito do íon comum**.

Pelo princípio de Le Chatelier, aumentar a concentração de um produto faz o sistema reagir no sentido de *consumi-lo*:



O equilíbrio desloca-se para a **ESQUERDA** (sentido dos reagentes)

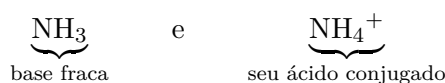
Duas consequências observáveis:

- $[\text{OH}^-]$ **diminui** $\Rightarrow$ o pH **cai**;
- $[\text{NH}_3]$ *molecular* **aumenta** $\Rightarrow$ mais amônia livre escapa para a fase gasosa, e é por isso que, como diz o enunciado, **o odor característico fica mais evidente**.

c) Nome da solução resultante

Solução tampão (tampão básico)

Explicação. Após a adição, coexistem em concentrações comparáveis:



Esse é exatamente o requisito de um tampão. O sistema resiste a variações de pH porque pode neutralizar tanto ácido quanto base adicionados:



d) Novo pH após adicionar 1,07 g do sal

Passo 1 — quantidade de sal. $M(\text{NH}_4\text{Cl}) = 14 + 4(1) + 35,5 = 53,5 \text{ g mol}^{-1}$

$$n(\text{NH}_4\text{Cl}) = \frac{1,07 \text{ g}}{53,5 \text{ g mol}^{-1}} = 0,02 \text{ mol}$$

$$[\text{NH}_4^+] = \frac{0,02 \text{ mol}}{0,200 \text{ L}} = 0,10 \text{ mol L}^{-1}$$

Passo 2 — aplicar Henderson-Hasselbalch (forma básica). Com o efeito do íon comum, a ionização da amônia fica ainda mais reprimida, de modo que $[\text{NH}_3] \approx 0,20 \text{ mol L}^{-1}$:

$$pOH = pK_b + \log \frac{[\text{sal}]}{[\text{base}]} = -\log(2,0 \times 10^{-5}) + \log \frac{0,10}{0,20}$$

$$\begin{aligned} pOH &= (5 - \log 2) + \log 0,5 \\ &= (5 - 0,3) + (\log 5 - \log 10) \\ &= 4,7 + (0,7 - 1) \\ &= 4,7 - 0,3 = 4,4 \end{aligned}$$

Passo 3 — converter para pH.

$$pH = 14 - 4,4$$

$$pH = 9,6$$

Confirmando o item (b)

O pH caiu de 11,3 para 9,6 — uma queda de 1,7 unidade, exatamente o que se prevê ao deslocar o equilíbrio para a esquerda e reduzir $[OH^-]$.

e) Pares conjugados e geometrias

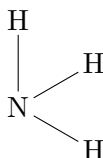
Pares ácido-base conjugados (diferem por um próton):

Par 1: NH_4^+ (ácido) / NH_3 (base)

Par 2: H_2O (ácido) / OH^- (base)

Geometria das espécies nitrogenadas:

Amônia, NH_3 — 3 ligações σ + 1 par isolado = 4 domínios, sp^3 :



Geometria molecular: **piramidal trigonal**, $\angle \approx 107^\circ$

Íon amônio, NH_4^+ — o par isolado do nitrogênio foi usado para formar uma ligação dativa com o H^+ . Restam 4 ligações σ e **nenhum** par isolado, ainda sp^3 :

Geometria molecular: **tetraédrica**, $\angle = 109,5^\circ$

Por que o ângulo abre

Ao perder o par isolado — que era o domínio mais repulsivo — as quatro ligações N–H se distribuem com simetria perfeita. O ângulo passa dos 107° comprimidos da amônia para os $109,5^\circ$ tetraédricos ideais. As quatro ligações do NH_4^+ são, aliás, **rigorosamente indistinguíveis**, embora uma delas tenha origem dativa.

Questão 13 — Comportamento ácido-base

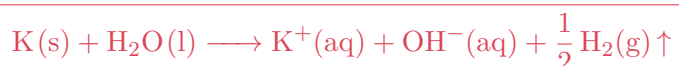
Exp.	Sistema/Solução	Observação
1	$\text{NaNO}_2(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	Formação de uma solução levemente básica
2	$\text{K}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	Formação de solução básica e liberação de um gás
3	$\text{NaH}_2\text{PO}_4(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	Formação de uma solução ácida
4	$\text{HCOOH}(\text{aq})$	$\text{pH} = 2,40$
5	$\text{HCOOH}(\text{aq})$	$\text{pH} = 4,50$

- a) Escreva a equação química do experimento 2.
- b) Justifique o experimento 3, com equação química.
- c) Julgue (V) ou (F): **(1)** No exp. 1 usou-se substância classificável como base de Brønsted-Lowry. **(2)** A diferença de pH nos exp. 4 e 5 justifica-se pela força do ácido. **(3)** Uma solução de H_2SO_4 na mesma concentração do exp. 4 tem $\text{pH} > 2,40$. **(4)** O HCOOH pode ser classificado como ácido de Arrhenius.
- d) “Nos experimentos 1 e 3, com a mesma massa dos dois sais e mesmo volume de água, as soluções terão a mesma temperatura de ebulição.” Verdadeiro ou falso?
- e) Com base nos pH dos experimentos 4 e 5, determine a diferença de concentração do HCOOH .

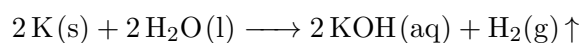
Resolução comentada

a) Experimento 2 — potássio em água

O potássio é metal alcalino, extremamente eletropositivo ($E^\ominus = -2,93 \text{ V}$). Reduz a água violentamente:



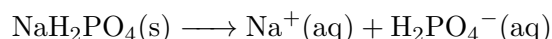
Ou, com coeficientes inteiros:



As duas observações do quadro ficam explicadas: a solução é **básica** (formação de OH^-) e há **liberação de gás** (H_2). A reação é tão exotérmica que o hidrogênio costuma inflamar-se, com a chama violeta característica do potássio.

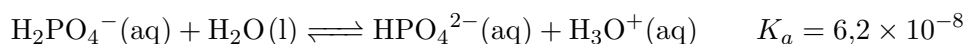
b) Experimento 3 — o caráter ácido do NaH_2PO_4

O sal dissocia-se liberando o íon di-hidrogenofosfato:

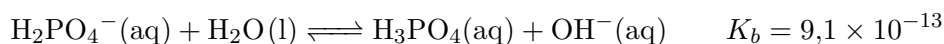


O Na^+ , cátion de base forte, não hidrolisa. Todo o comportamento vem do H_2PO_4^- , que pode agir das **duas** maneiras:

Como ácido (doa próton):



Como base (recebe próton):



Comparação decisiva:

$$K_a = 6,2 \times 10^{-8} \gg K_b = 9,1 \times 10^{-13}$$

A constante ácida é cerca de 68 **mil vezes maior**. Predomina largamente a doação de próton:

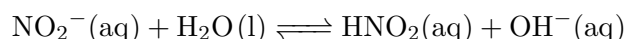
Solução **ÁCIDA**, pois $K_a(\text{H}_2\text{PO}_4^-) \gg K_b(\text{H}_2\text{PO}_4^-)$

Origem da assimetria

$K_b(\text{H}_2\text{PO}_4^-) = K_w/K_{a1}(\text{H}_3\text{PO}_4) = 10^{-14}/7,5 \times 10^{-3} = 1,3 \times 10^{-12}$. Como o H_3PO_4 é um ácido *relativamente forte* na primeira ionização, sua base conjugada é fraquíssima — daí o H_2PO_4^- preferir doar a receber prótons.

c) Julgamento das afirmações

(1) — **VERDADEIRA**. O NaNO_2 fornece NO_2^- , base conjugada do ácido nitroso ($K_a = 4,5 \times 10^{-4}$, ácido fraco). Sendo base conjugada de ácido fraco, hidrolisa apreciavelmente:

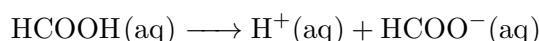


Recebe próton $\Rightarrow$ é **base de Brønsted-Lowry**. Confere com a observação de solução *levemente* básica.

(2) — **FALSA**. Nos dois experimentos o ácido é **o mesmo**: HCOOH . Um mesmo ácido tem um único K_a a dada temperatura — sua *força* não muda. O que difere é a **concentração**: a solução do exp. 5, de pH maior, é mais diluída.

(3) — **FALSA**. O H_2SO_4 é ácido **forte e diprótico**; o HCOOH é fraco e monoprótico ($K_a = 1,8 \times 10^{-4}$). Na mesma concentração, o sulfúrico libera muito mais H_3O^+ e o pH será **menor** que 2,40, não maior.

(4) — **VERDADEIRA**. Pela definição de Arrhenius, ácido é a substância que em água libera H^+ como único cátion:



O ácido fórmico satisfaz exatamente isso.

(1) V (2) F (3) F (4) V

d) Mesma temperatura de ebulição?

FALSA

Justificativa. A ebulioscopia depende do **número de partículas** em solução:

$$\Delta T_e = K_e \cdot W \cdot i$$

Com *mesma massa m* e mesmo volume de água, a molalidade depende da massa molar:

$$W = \frac{m}{M \cdot m_{\text{solvente}}}$$

E as massas molares são bem diferentes:

$$M(\text{NaNO}_2) = 23 + 14 + 2(16) = 69 \text{ g mol}^{-1}$$

$$M(\text{NaH}_2\text{PO}_4) = 23 + 2(1) + 31 + 4(16) = 120 \text{ g mol}^{-1}$$

Para uma mesma massa, o NaNO_2 fornece $120/69 = 1,74$ vez *mais* mols — e, como ambos os sais liberam 2 íons ($i = 2$), também 1,74 vez mais partículas.

Logo a solução de NaNO_2 terá elevação ebulioscópica **maior** e temperatura de ebulição mais alta. As soluções **não** ferverão à mesma temperatura.

e) Diferença de concentração entre os experimentos 4 e 5

Passo 1 — concentrações de H_3O^+ .

$$pH = 2,40 \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+]_4 = 10^{-2,40} = 10^{0,6} \times 10^{-3} = 4,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$

(pois $10^{0,6} = 10^{2 \times 0,3} = 2^2 = 4$)

$$pH = 4,50 \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+]_5 = 10^{-4,50} = 10^{0,5} \times 10^{-5} = 3,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$$

(pois $\log 3 = 0,5$)

Passo 2 — relacionar com a concentração do ácido. Para ácido fraco monoprotico pouco ionizado, a Lei da Diluição de Ostwald dá

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_a C} \quad \Rightarrow \quad C = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{K_a}$$

Passo 3 — razão entre as concentrações. Como K_a é o mesmo nos dois casos, ele se cancela:

$$\frac{C_4}{C_5} = \left(\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_4}{[\text{H}_3\text{O}^+]_5} \right)^2 = \left(\frac{4,0 \times 10^{-3}}{3,0 \times 10^{-5}} \right)^2 = (133)^2$$

$$\frac{C_4}{C_5} \approx 1,8 \times 10^4$$

Conclusão. A solução do experimento 4 é cerca de **18 mil vezes** mais concentrada que a do experimento 5. Em valores absolutos, com $K_a(\text{HCOOH}) = 1,8 \times 10^{-4}$:

$$C_4 = \frac{(4,0 \times 10^{-3})^2}{1,8 \times 10^{-4}} = 8,9 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$$

$$C_5 = \frac{(3,0 \times 10^{-5})^2}{1,8 \times 10^{-4}} = 5,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$$

$$\Delta C = C_4 - C_5 \approx 8,9 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$$

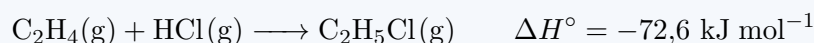
Sobre a resposta oficial

O gabarito responde qualitativamente: “a concentração usada no experimento 5 é menor do que a do experimento 4; um maior valor de pH está relacionado a uma menor concentração de H_3O^+ ”. A análise quantitativa acima detalha *quanto* menor — note que uma diferença de apenas 2,1 unidades de pH corresponde a quatro ordens de grandeza em concentração do ácido, porque a relação é *quadrática* para ácidos fracos.

Questão 14 — Cinética da hidrocloreção do eteno

Uma amostra de $\text{C}_2\text{H}_4(\text{g})$ foi colocada em recipiente rígido de 2,0 L previamente evacuado e aquecida de 300 K a 450 K.

- Descreva DUAS razões, em nível molecular, pelas quais a pressão aumenta com a temperatura.
- Injetando $\text{HCl}(\text{g})$ a 450 K, a pressão total aumenta inicialmente mas diminui conforme a reação prossegue. Explique em nível molecular.



- Mecanismo proposto: **Etapas** 1 (lenta) $\text{C}_2\text{H}_4(\text{g}) + \text{HCl}(\text{g}) \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_5^+(\text{g}) + \text{Cl}^-(\text{g})$; **Etapas** 2 (rápida) $\text{C}_2\text{H}_5^+(\text{g}) + \text{Cl}^-(\text{g}) \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}(\text{g})$. Escreva a lei de velocidade e justifique.
- Identifique um intermediário no mecanismo.
- Trace a curva de energia do mecanismo em duas etapas, indicando eixos, E_a da etapa lenta, reagentes e produtos.

Resolução comentada

a) Duas razões para o aumento de pressão com a temperatura

Pressão é o resultado macroscópico das **colisões das moléculas contra as paredes**. Aquecer o gás em volume constante intensifica essas colisões por *dois* mecanismos independentes:

Razão 1 — as moléculas colidem com mais força. A energia cinética média é diretamente proporcional à temperatura absoluta:

$$\bar{E}_c = \frac{3}{2} k_B T \quad \Rightarrow \quad v_{\text{rms}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$$

Passando de 300 K a 450 K, a velocidade média aumenta por $\sqrt{450/300} = 1,22$. Cada impacto transfere **maior quantidade de movimento** à parede.

Razão 2 — as moléculas colidem com mais frequência. Movendo-se mais depressa, cada molécula atinge as paredes um número maior de vezes por segundo. A **frequência de colisões** cresce proporcionalmente à velocidade média.

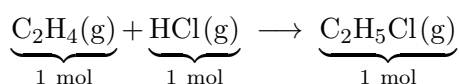
- (i) maior energia/quantidade de movimento por colisão
- (ii) maior frequência de colisões com as paredes

O efeito combinado é a lei de Gay-Lussac, $P/T = \text{constante}$ a V e n fixos — consistente com o gráfico linear do enunciado.

b) Por que a pressão diminui conforme a reação prossegue

O **aumento inicial** é trivial: injetar HCl acrescenta moléculas ao recipiente, elevando n e portanto P .

A **queda subsequente** decorre da **estequiometria da reação**:



Duas moléculas gasosas são consumidas para formar **uma**. Como V e T são constantes, a lei dos gases ideais impõe

$$P = \frac{nRT}{V} \propto n$$

A cada evento de reação, o número total de partículas cai pela metade daquele par. Menos partículas $\Rightarrow$ menos colisões com as paredes $\Rightarrow$ **menor pressão**.

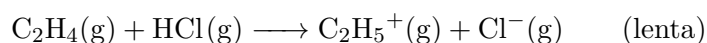
A reação consome 2 mol de gás e produz 1 mol
 n diminui $\Rightarrow P$ diminui (a V e T constantes)

Uma sutileza sobre a temperatura

A reação é exotérmica ($\Delta H = -72,6 \text{ kJ mol}^{-1}$) e tenderia a aquecer o sistema, o que *eleva* a pressão. O enunciado especifica 450 K como condição mantida, indicando controle térmico — o efeito estequiométrico predomina e a pressão de fato cai.

c) Lei de velocidade

Princípio. Num mecanismo em etapas, a velocidade global é ditada pela **etapa determinante** — a mais lenta. Como a Etapa 1 é lenta e é *elementar*, sua lei de velocidade pode ser escrita diretamente dos coeficientes:



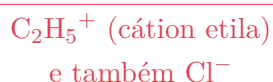
$$v = k [\text{C}_2\text{H}_4] [\text{HCl}]$$

Justificativa completa:

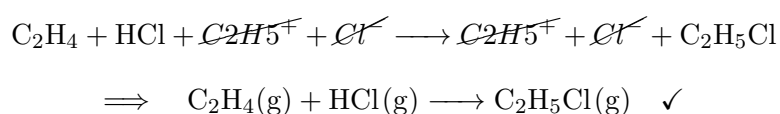
1. A Etapa 1 é a **determinante da velocidade**: por ser muito mais lenta, funciona como gargalo — nada pode ocorrer mais depressa que ela.
2. Sendo **elementar**, suas ordens coincidem com os coeficientes estequiométricos: primeira ordem em cada reagente.
3. A lei **não contém** espécies da Etapa 2, pois esta é rápida e consome os intermediários assim que se formam, sem oferecer resistência.
4. Ordem global = $1 + 1 = 2$; unidade de k : $\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$.

d) Intermediário do mecanismo

Intermediário é a espécie **produzida** numa etapa e **consumida** em outra — não aparece nem nos reagentes nem nos produtos globais.

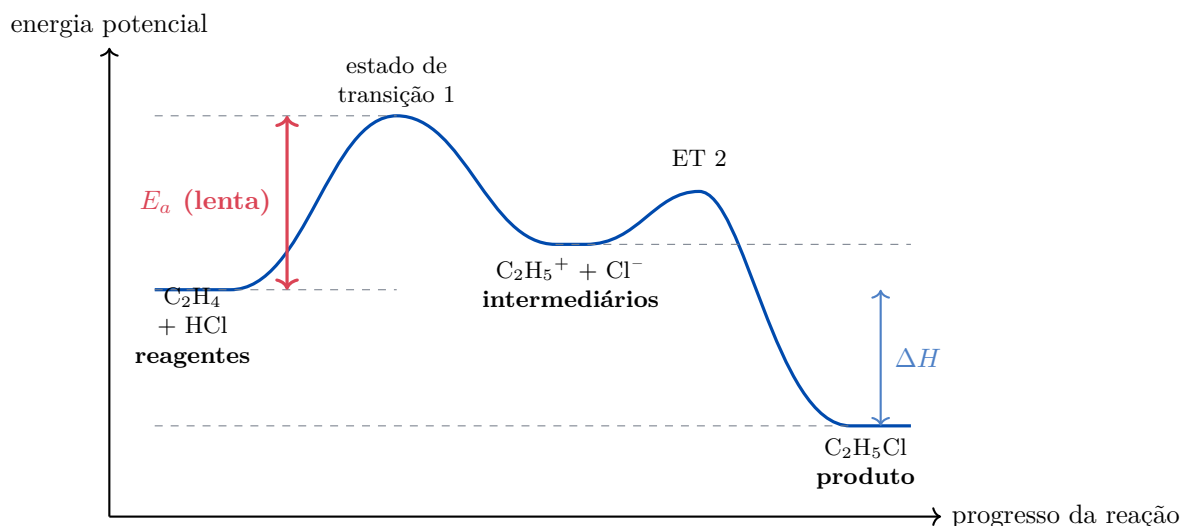


Ambos surgem na Etapa 1 e desaparecem na Etapa 2. Somando as duas etapas:



Intermediário $\neq$ catalisador

O intermediário é *formado primeiro* e depois consumido. Um catalisador faria o inverso: seria consumido numa etapa inicial e regenerado depois, aparecendo intacto ao final.

e) Diagrama de energia**Leitura do diagrama:**

- **Duas barreiras** $\Rightarrow$ mecanismo em duas etapas.
- A **primeira barreira é mais alta** — é a etapa lenta, cuja E_a determina a velocidade global.
- O **poço intermediário** entre as barreiras aloja C_2H_5^+ e Cl^- : espécies reais, com tempo de vida finito (ao contrário dos estados de transição, que são apenas pontos de máximo).
- Os **produtos ficam abaixo dos reagentes** — coerente com $\Delta H^\circ = -72,6 \text{ kJ mol}^{-1}$, reação exotérmica.

Questão 15 — Óxido nítrico

A produção de óxido nítrico inicia-se com a reação entre dióxido de enxofre, ácido nítrico e água, originando, além desse gás, ácido sulfúrico. O NO é comercializado em cilindros de 32 litros, diluído em nitrogênio com concentração máxima de 0,08 % em massa, fornecendo cerca de 4800 litros de gás a 25 °C e 1 atm.

- Escreva a equação química da reação de produção do NO.
- Qual a massa aproximada de NO contida no cilindro?
- Determine a densidade do óxido nítrico em relação ao ar e ao SO_2 .

- d) A densidade de um gás X em relação ao SO_2 é 2. Determine a massa molecular de X.
- e) Em recipiente fechado: 2 mol NO, 4 mol SO_2 , 4 mol H_2 , volume 22,0 L a 0°C . Calcule as frações molares e a pressão total.

Dados

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

Resolução comentada**a) Equação de produção do NO**

Reagentes: SO_2 , HNO_3 e H_2O . Produtos: NO e H_2SO_4 .

Números de oxidação:



Igualando elétrons (mmc de 2 e 3 é 6): 3SO_2 e 2HNO_3 .



Conferência: S $3 \times 3 = 9$; N $2 \times 2 = 4$; H $2 \times 4 = 8$ contra $3 \times 2 = 6$ ✓; O $6 \times 6 + 2 = 38$ contra $12 + 2 = 14$ ✓.

b) Massa de NO no cilindro

Passo 1 — quantidade total de gás fornecida.

$$n_{\text{total}} = \frac{PV}{RT} = \frac{(1 \text{ atm})(4800 \text{ L})}{(0,082)(298 \text{ K})} = \frac{4800}{24,44} = 196,4 \text{ mol}$$

Passo 2 — massa total (praticamente toda de N_2). Como o NO é apenas 0,08 % em massa, o restante é nitrogênio ($M = 28 \text{ g mol}^{-1}$):

$$m_{\text{total}} \approx 196,4 \text{ mol} \times 28 \text{ g mol}^{-1} = 5499 \text{ g}$$

Passo 3 — massa de NO.

$$m(\text{NO}) = 0,0008 \times 5499 \text{ g}$$

$$m(\text{NO}) \approx 4,4 \text{ g}$$

c) Densidades relativas

A densidade relativa de dois gases nas mesmas condições é a razão de suas massas molares:

$$d_{A,B} = \frac{M_A}{M_B}$$

Com $M(\text{NO}) = 14 + 16 = 30$; $M(\text{ar}) = 29$; $M(\text{SO}_2) = 32 + 32 = 64$:

$$d_{\text{NO, ar}} = \frac{30}{29} = 1,03$$

$$d_{\text{NO, SO}_2} = \frac{30}{64} = 0,47$$

Interpretação. O NO é praticamente tão denso quanto o ar (3 % mais pesado) — por isso se dispersa facilmente na atmosfera. Já é menos da metade da densidade do SO₂.

d) Massa molecular do gás X

$$d_{X,SO_2} = \frac{M_X}{M(SO_2)} = 2 \quad \Rightarrow \quad M_X = 2 \times 64$$

$$M_X = 128 \text{ g mol}^{-1}$$

e) Frações molares e pressão total

Passo 1 — quantidade total.

$$n_{\text{total}} = 2 + 4 + 4 = 10 \text{ mol}$$

Passo 2 — frações molares.

$$\begin{aligned} x(\text{NO}) &= \frac{2}{10} = 0,20 \\ x(\text{SO}_2) &= \frac{4}{10} = 0,40 \\ x(\text{H}_2) &= \frac{4}{10} = 0,40 \end{aligned}$$

(soma = 1,00, como deve ser)

Passo 3 — pressão total. Pela lei de Dalton, a pressão total é a que o total de mols exerceria sozinho:

$$P = \frac{n_{\text{total}} RT}{V} = \frac{(10 \text{ mol})(0,082)(273 \text{ K})}{22,0 \text{ L}} = \frac{223,9}{22,0}$$

$$P_{\text{total}} \approx 10,2 \text{ atm}$$

Pressões parciais

Aplicando $p_i = x_i \cdot P$:

$$p(\text{NO}) = 0,20 \times 10,2 = 2,0 \text{ atm} \quad p(\text{SO}_2) = p(\text{H}_2) = 0,40 \times 10,2 = 4,1 \text{ atm}$$

Questão 16 — Nitrito de sódio e datação por carbono-14

O nitrito de sódio é aditivo em embutidos, participando da reação $\text{Mioglobina} + \text{NaNO}_2 \longrightarrow \text{mioglobina nitrosa}$.

- Quando um nuclídeo de carbono emite radiação, ocorre transmutação em outro elemento. Descreva a equação nuclear correspondente.
- Átomos de carbono-14 são obtidos pelo bombardeamento de nitrogênio atmosférico por nêutrons. Equacione esse processo nuclear.

- c) A meia-vida do ^{14}C é 5730 anos e sua abundância em organismo vivo é ≈ 10 ppb. Um alimento fossilizado com 1,25 ppb tem que idade?
- d) Determine a vida média e a constante cinética ($\ln 2 = 0,693$).
- e) Como a análise da razão $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ permitiria concluir que a mortandade de animais não ocorreu por causas naturais, mas por produtos químicos de uma fábrica próxima?

Resolução comentada

a) Decaimento do carbono-14

O ^{14}C tem 6 prótons e 8 nêutrons — razão $n/p = 1,33$, alta demais para essa região da faixa de estabilidade. Corrige-se convertendo um nêutron em próton, com emissão de partícula β^- :



Conferência: massa $14 = 14 + 0 \checkmark$; carga $6 = 7 + (-1) \checkmark$.

O carbono transmuta-se em **nitrogênio**. Numa proteína, isso significa que um átomo de carbono da cadeia vira nitrogênio — daí a “pequena mudança na estrutura molecular” mencionada no enunciado.

b) Formação do carbono-14 na atmosfera

Raios cósmicos geram nêutrons secundários, absorvidos pelo ^{14}N atmosférico:



Conferência: massa $14 + 1 = 14 + 1 \checkmark$; carga $7 + 0 = 6 + 1 \checkmark$.

O ciclo completo

Os itens (a) e (b) descrevem um ciclo em equilíbrio dinâmico: os raios cósmicos *produzem* ^{14}C na alta atmosfera na mesma taxa em que ele *decai* de volta a ^{14}N . É esse balanço que mantém a razão $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ atmosférica aproximadamente constante — premissa sem a qual a datação não funcionaria.

c) Idade do alimento fossilizado

Passo 1 — quantas meias-vidas se passaram.

$$\frac{N}{N_0} = \frac{1,25 \text{ ppb}}{10 \text{ ppb}} = 0,125 = \frac{1}{8}$$

Como $\frac{1}{8} = \left(\frac{1}{2}\right)^3$, passaram-se exatamente **3 meias-vidas**.

Passo 2 — converter em anos.

$$t = 3 \times t_{1/2} = 3 \times 5730$$

$$t = 17190 \text{ anos}$$

Justificativa. O decaimento é de primeira ordem: a cada 5730 anos a quantidade de ^{14}C cai pela metade, independentemente de quanto havia.

$$10 \xrightarrow{5730 \text{ a}} 5 \xrightarrow{5730 \text{ a}} 2,5 \xrightarrow{5730 \text{ a}} 1,25 \text{ ppb}$$

d) Vida média e constante cinética

Constante de decaimento:

$$k = \frac{\ln 2}{t_{1/2}} = \frac{0,693}{5730 \text{ anos}}$$

$$k = 1,21 \times 10^{-4} \text{ ano}^{-1}$$

Vida média (tempo em que a quantidade cai a $1/e$ do valor inicial):

$$\tau = \frac{1}{k} = \frac{5730}{0,693}$$

$$\tau = 8268 \text{ anos}$$

A relação entre as duas

$$\tau = \frac{t_{1/2}}{\ln 2} = 1,44 t_{1/2}$$

A vida média é sempre *maior* que a meia-vida, porque a cauda exponencial do decaimento se estende indefinidamente, puxando a média para cima.

e) Distinguindo morte natural de contaminação química

O princípio. A razão $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ de um organismo permanece igual à atmosférica *enquanto ele vive*, pela troca contínua de carbono com o meio. Ao morrer, a troca cessa e a razão passa a decair exponencialmente:

$$\left(\frac{^{14}\text{C}}{^{12}\text{C}} \right)_t = \left(\frac{^{14}\text{C}}{^{12}\text{C}} \right)_0 e^{-kt}$$

O raciocínio forense. A análise permite **datar o momento da morte** com precisão. Duas hipóteses geram assinaturas distintas:

Hipótese	Assinatura isotópica esperada
Causas naturais	Mortes <i>dispersas no tempo</i> : os animais teriam razões $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ diferentes entre si , refletindo datas de morte espalhadas ao longo de anos ou décadas.
Vazamento químico	Evento <i>único e simultâneo</i> : todos os animais apresentam razão $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ praticamente idêntica e correspondente a uma morte muito recente — coincidente com a data do vazamento.

Razões $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ **iguais entre todos os animais**
e correspondentes a morte **simultânea e recente**
⇒ evento único (vazamento), não mortalidade natural

Uma ressalva honesta sobre o método

Para mortes ocorridas há poucos anos ou décadas, a variação da razão $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ é **pequena demais** para ser medida com precisão — o ^{14}C tem meia-vida de milhares de anos. Na prática forense real, a evidência decisiva viria da **identificação e quantificação dos poluentes** nos tecidos, comparados aos efluentes da fábrica.

O que a análise isotópica de fato estabelece com solidez é a **simultaneidade** das mortes: se todos os organismos morreram ao mesmo tempo, isso já descarta um processo natural gradual e aponta para um evento agudo.



Resolução comentada da OBQ 2016 — Modalidade A

VITTORIO DALL'OLIO • NOIC • 2016