



NÚCLEO OLÍMPICO DE INCENTIVO AO CONHECIMENTO

OLIMPÍADA BRASILEIRA DE QUÍMICA • EXAME NACIONAL

Resolução Comentada OBQ 2017



Modalidade A | 16 questões resolvidas passo a passo

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

RESOLUÇÃO E EDIÇÃO

VITTORIO DALL'OLIO

2017

Gabarito rápido — Parte A

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

Conferência com o gabarito oficial

As dez alternativas conferem com o gabarito comentado oficial da XXIII OBQ, que traz resolução completa em vermelho e destaca a alternativa correta.

Ressalva na Questão 1: o gabarito assinala *duas* alternativas, (a) e (d). Como a questão pede a proposição **INCORRETA** e ambas de fato o são, a questão comporta duas respostas — ver a discussão na própria questão.

Convenções adotadas

Massas molares (em g mol⁻¹): H=1,01; C=12,01; N=14,01; O=16,00; S=32,07; Cl=35,45; K=39,10; Cu=63,55. $R = 0,082 \text{ atm L K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.

Parte A

Questões de Múltipla Escolha

Questão 1

Um químico preparou uma solução de sulfato de potássio dissolvendo 13,92 g do sal em 100 mL de água deionizada e transferiu a solução para balão volumétrico de 200 mL, completando o volume. Assinale a alternativa **INCORRETA**:

- O título da solução é igual a 0,079.
- A concentração em quantidade de matéria é de 0,400 mol L⁻¹.
- Ao se adicionar 200,0 mL de água à solução, sua nova concentração será de 34,80 g L⁻¹.
- A solução obtida terá caráter neutro.
- A concentração dos íons K⁺ é de 0,800 mol L⁻¹.

Resolução comentada

$$M(\text{K}_2\text{SO}_4) = 2(39,10) + 32,07 + 4(16,00) = 174 \text{ g mol}^{-1}$$

(a) — INCORRETA

O título em massa é a razão entre a massa do soluto e a massa da *solução*:

$$\tau = \frac{m_{\text{soluto}}}{m_{\text{solução}}} = \frac{13,92 \text{ g}}{13,92 + 200 \text{ g}} = \frac{13,92}{213,92} = 0,065$$

(a massa de água é tomada como 200 g, pois $d \approx 1 \text{ g mL}^{-1}$)

O valor 0,079 afirmado no enunciado **não confere**.

(b) — Correta

$$n = \frac{13,92 \text{ g}}{174 \text{ g mol}^{-1}} = 0,080 \text{ mol} \quad C = \frac{0,080 \text{ mol}}{0,200 \text{ L}} = 0,400 \text{ mol L}^{-1} \quad \checkmark$$

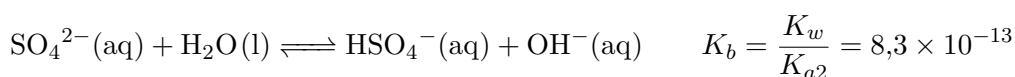
(c) — Correta

Adicionando 200,0 mL, o volume final é 400,0 mL. A massa de soluto não muda:

$$C = \frac{13,92 \text{ g}}{0,400 \text{ L}} = 34,8 \text{ g L}^{-1} \quad \checkmark$$

(d) — TAMBÉM INCORRETA

A intuição diz que K_2SO_4 , sal de base forte (KOH) com ácido forte (H_2SO_4), daria solução neutra. Mas há uma sutileza: o H_2SO_4 só é forte na *primeira* ionização. A segunda tem $K_{a2} = 1,2 \times 10^{-2}$ — ácido fraco. Logo o sulfato é base conjugada de um ácido fraco e **hidrolisa**:



A liberação de OH^{-} confere **leve alcalinidade**. A afirmação de neutralidade é, portanto, também incorreta.

(e) — Correta

$$[\text{K}^{+}] = 2 \times 0,400 = 0,800 \text{ mol L}^{-1} \quad \checkmark$$

A questão tem duas respostas

O gabarito oficial destaca (a) e (d), ambas com justificativa. Como o comando pede “a alternativa INCORRETA” no singular, trata-se de falha de elaboração: existem duas proposições falsas. O erro de (a) é *aritmético* e inequívoco; o de (d) é *conceitual* e mais sutil.

Resposta

Alternativa (a) (o oficial também aceita (d))

Questão 2

A tabela apresenta duas propriedades periódicas:

Elemento	Propriedade 1	Propriedade 2
Berílio	1,12	215
Cálcio	1,97	141
Selênio	1,40	225

Assinalar a alternativa que indica as propriedades 1 e 2, respectivamente:

- a) Raio Atômico e Densidade Absoluta.
- b) Eletropositividade e Potencial de Ionização.
- c) Raio Atômico e Potencial de Ionização.
- d) Eletronegatividade e Raio Atômico.
- e) Densidade absoluta e Eletroafinidade.

Resolução comentada

Localizando os elementos na tabela periódica.

Elemento	Grupo	Período	
Be	2	2	mesma família do Ca
Ca	2	4	mesmo período do Se
Se	16	4	

Analisando a Propriedade 1 (Be = 1,12; Ca = 1,97; Se = 1,40):

Comparando Be e Ca (mesma família, o Ca está abaixo):

$$\text{Be (1,12)} < \text{Ca (1,97)}$$

A propriedade **aumenta de cima para baixo** na família.

Comparando Ca e Se (mesmo período, o Se está à direita):

$$\text{Ca (1,97)} > \text{Se (1,40)}$$

A propriedade **diminui da esquerda para a direita** no período.

Esse é exatamente o comportamento do **raio atômico**: cresce ao descer (mais camadas) e diminui ao avançar no período (maior carga nuclear efetiva contraindo a mesma camada). As unidades (1 a 2) são compatíveis com angstroms.

Analisando a Propriedade 2 (Be = 215; Ca = 141; Se = 225):

O padrão é **exatamente o oposto**: diminui ao descer a família (215 → 141) e aumenta ao avançar no período (141 → 225).

Como a energia de ionização é *inversamente* relacionada ao raio (elétron mais distante ⇒ mais fácil de arrancar), a Propriedade 2 é o **potencial de ionização**. As unidades sugerem kcal mol⁻¹ ou similar.

Propriedade 1 = Raio Atômico; Propriedade 2 = Potencial de Ionização ⇒ (c)

Eliminando as demais

(a) e (e) invocam densidade absoluta, que *não* tem comportamento periódico simples. (b) a eletropositividade cresce para baixo e para a esquerda — não bate com o Se. (d) inverte a ordem: a eletronegatividade teria de *diminuir* ao descer, o contrário do observado.

Resposta

Alternativa (c)

Questão 3

Para realizar a eletrólise da água adiciona-se Na_2SO_4 , que torna o meio condutor. Considerando o movimento das espécies para os eletrodos, é **CORRETO** afirmar que:

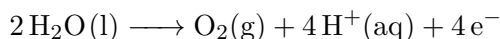
- a) no cátodo ocorre: $2\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2(\text{g})$.
- b) no ânodo ocorre: $2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \longrightarrow \text{O}_2(\text{g}) + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$.
- c) no ânodo ocorre: $4\text{OH}^-(\text{aq}) \longrightarrow \text{O}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 4\text{e}^-$.
- d) no ânodo ocorre: $2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2(\text{g}) + 2\text{OH}^-(\text{aq})$.
- e) no cátodo ocorre: $2\text{Na}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow 2\text{Na}(\text{s})$.

Resolução comentada

O ponto central. Em água praticamente neutra, $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ — concentrações **baixíssimas**. Não há íons suficientes para sustentar a corrente por descarga direta. Quem se oxida e se reduz é a **própria molécula de água**.

(b) — CORRETA

No ânodo ocorre **oxidação**. A água é oxidada a oxigênio:



O oxigênio passa de -2 (na água) para 0 (no O_2) — perde elétrons. ✓

Por que as demais falham

(a) e (c) — descargas de H^+ e OH^- . Como argumentado, não há concentração suficiente desses íons em meio neutro para sustentar o processo. São as semirreações válidas apenas em meio *fortemente* ácido ou básico.

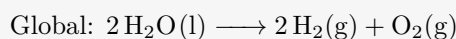
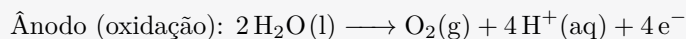
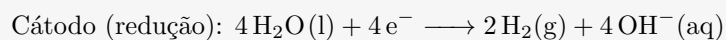
(d) — a equação apresentada é correta em si (é a redução da água), mas está atribuída ao **ânodo**. Redução ocorre no **cátodo**. Note o sinal delator: os elétrons aparecem do lado dos *reagentes*, o que caracteriza redução.

(e) — descarga do sódio. Impossível em meio aquoso: comparando potenciais,

$$E_{\text{Na}^+/\text{Na}}^\ominus = -2,71 \text{ V} \quad \text{contra} \quad E_{\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2}^\ominus = -0,83 \text{ V}$$

A água é *muito* mais fácil de reduzir. O sódio metálico, aliás, reagiria instantaneamente com a água se por acaso se formasse.

A eletrólise completa



Produz-se **o dobro** de hidrogênio em relação ao oxigênio — proporção visível a olho nu nos tubos do aparelho de Hofmann. O Na_2SO_4 é apenas eletrólito de suporte: nem Na^+ nem SO_4^{2-} se descarregam.

Resposta

Alternativa (b)

Questão 4

Analisar as proposições:

- I. Soluções verdadeiras e dispersões coloidais podem ser exemplificadas, respectivamente, pelo sangue e pela salmoura.
- II. Misturando-se 25,0 mL de H_2SO_4 decimolar com 25,0 mL de NaOH 0,40 mol L^{-1} , o pH da solução final, após a adição de reagente em excesso, é 13,0 e sua concentração é 0,10 mol L^{-1} .
- III. Emulsão é uma dispersão coloidal entre dois líquidos *miscíveis*, que formam micelas polares.
- IV. Sendo a solubilidade do K_2CO_3 igual a 1,12 g mL^{-1} a 20 °C, uma solução com 25,0 g dissolvidos em 25,0 mL de água é classificada como concentrada e insaturada.
- V. Numa salada de alface temperada com vinagre e sal, as folhas murcham em função dos efeitos coligativos de *crioscopia* e *osmose*.

Assinalar a alternativa que indica as proposições **CORRETAS**:

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

Resolução comentada

I — FALSA

Os exemplos estão **invertidos**:

- **Salmoura** (NaCl em água) é *solução verdadeira* — partículas com menos de 1 nm, sistema homogêneo, não sedimenta.
- **Sangue** é *dispersão coloidal* — as hemácias e proteínas plasmáticas têm dimensões de 1 a 1000 nm, espalham luz (efeito Tyndall) e sedimentam sob centrifugação.

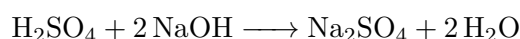
II — VERDADEIRA

Passo 1 — quantidades de matéria. “Decimolar” significa $0,10 \text{ mol L}^{-1}$:

$$n(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,0250 \times 0,10 = 2,5 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$n(\text{NaOH}) = 0,0250 \times 0,40 = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

Passo 2 — neutralização. O ácido é diprótico:



$$n(\text{NaOH})_{\text{consumido}} = 2 \times 2,5 \times 10^{-3} = 5,0 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$n(\text{NaOH})_{\text{excesso}} = 1,0 \times 10^{-2} - 5,0 \times 10^{-3} = 5,0 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

Passo 3 — concentração e pH. Volume final = 50,0 mL:

$$[\text{OH}^-] = \frac{5,0 \times 10^{-3} \text{ mol}}{0,0500 \text{ L}} = 0,10 \text{ mol L}^{-1} \quad \checkmark$$

$$pOH = -\log(0,10) = 1,0 \quad \implies \quad pH = 14 - 1 = 13,0 \quad \checkmark$$

Os dois valores afirmados conferem.

III — FALSA

Emulsão é dispersão coloidal entre dois líquidos **IMISCÍVEIS** — como óleo e água no leite ou na maionese. Se fossem miscíveis, formariam solução verdadeira e não haveria emulsão alguma.

IV — VERDADEIRA

Com solubilidade de $1,12 \text{ g mL}^{-1}$, os 25,0 mL de água comportam

$$m_{\text{max}} = 1,12 \text{ g mL}^{-1} \times 25,0 \text{ mL} = 28,0 \text{ g}$$

Foram dissolvidos $25,0 \text{ g} < 28,0 \text{ g}$: a solução é **insaturada**. E, sendo 25 g em apenas 25 mL uma quantidade elevada de soluto, é também **concentrada**. Ambos os qualificativos procedem.

Concentrada $\neq$ saturada

São classificações independentes: “concentrada/diluída” refere-se à *quantidade* de soluto; “saturada/insaturada”, à proximidade do *limite de solubilidade*. Uma solução pode perfeitamente ser concentrada e insaturada, como aqui.

V — FALSA

O murchamento da alface deve-se **exclusivamente à osmose**: o meio externo hipertônico (sal + vinagre) retira água das células vegetais através da membrana semipermeável, causando plasmólise.

A **crioscopia** — abaixamento do ponto de congelamento — não tem absolutamente nenhum papel: a salada está à temperatura ambiente, longe de qualquer congelamento.

Corretas: II e IV.

Resposta

Somente II e IV $\Rightarrow$ Alternativa (a)

Questão 5

Sobre a entropia é **CORRETO** afirmar que:

- a) A segunda Lei da Termodinâmica afirma que a entropia do universo diminui numa transformação espontânea.
- b) Se a entropia de um sistema diminui, a transformação será necessariamente não espontânea.
- c) A entropia padrão de uma substância pura é zero nas condições padrão.
- d) Uma reação endotérmica e com diminuição de entropia do sistema é espontânea.
- e) Numa transformação espontânea, a entropia do universo irá aumentar.

Resolução comentada

O enunciado da Segunda Lei. Para qualquer processo espontâneo:

$$\Delta S_{\text{universo}} = \Delta S_{\text{sistema}} + \Delta S_{\text{vizinhança}} > 0$$

Este é o critério *absoluto* de espontaneidade.

(e) — CORRETA

É exatamente o enunciado da Segunda Lei. ✓

(a) — Falsa

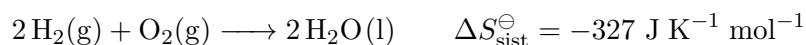
Inverte o sinal. A entropia do universo **aumenta**, nunca diminui, em processo espontâneo.

(b) — Falsa

Confunde a entropia do *sistema* com a do *universo*. O sistema pode perfeitamente perder entropia, desde que a vizinhança ganhe mais:

$$\Delta S_{\text{sist}} < 0 \quad \text{mas} \quad \Delta S_{\text{sist}} + \Delta S_{\text{viz}} > 0$$

Exemplo. A síntese da água:



A entropia do sistema despenca (3 mol de gás $\rightarrow$ 2 mol de líquido), mas a reação é violentamente exotérmica ($\Delta H = -572 \text{ kJ}$) e o calor liberado aumenta enormemente a entropia da vizinhança:

$$\Delta S_{\text{viz}} = \frac{-\Delta H}{T} = \frac{572\,000}{298} = +1919 \text{ J K}^{-1}$$

Saldo positivo $\Rightarrow$ espontânea. Da mesma forma, o congelamento da água abaixo de 0°C é espontâneo apesar de $\Delta S_{\text{sist}} < 0$.

(c) — Falsa

Confunde entropia com *entalpia de formação*. Esta, sim, é definida como zero para elementos em seu estado padrão. A entropia padrão $S^\ominus$ é **sempre positiva** para qualquer substância acima de 0 K.

Pela **Terceira Lei**, $S = 0$ apenas para um cristal perfeito no zero absoluto. Exemplos a 298 K:

$$S^\ominus(\text{C, diamante}) = 2,4 \quad S^\ominus(\text{H}_2, g) = 130,7 \quad S^\ominus(\text{H}_2\text{O}, l) = 69,9 \quad (\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1})$$

(d) — Falsa

É justamente o caso em que a reação é **nunca espontânea**:

$$\Delta G = \underbrace{\Delta H}_{>0} - T \underbrace{\Delta S}_{<0}$$

Com $\Delta H > 0$ e $-T\Delta S > 0$, os dois termos são positivos e $\Delta G > 0$ em *qualquer* temperatura.

Os quatro casos de espontaneidade

ΔH	ΔS	Espontaneidade
< 0	> 0	sempre espontânea
> 0	< 0	nunca espontânea (caso da alternativa d)
< 0	< 0	espontânea a <i>baixas</i> temperaturas
> 0	> 0	espontânea a <i>altas</i> temperaturas

Resposta

Alternativa (e)

Questão 6

A coniína, toxina da cicuta, contém apenas carbono, hidrogênio e nitrogênio. A combustão completa de 28,7 mg de coniína produziu 79,5 mg de CO_2 e 34,6 mg de H_2O . Assinalar a fórmula molecular da coniína:

- a) $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{N}_2$ b) $\text{C}_7\text{H}_{18}\text{N}$ c) $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{N}$ d) $\text{C}_7\text{H}_{16}\text{N}_2$ e) $\text{C}_7\text{H}_{17}\text{N}$

Resolução comentada

Passo 1 — carbono, a partir do CO_2 .

$$m(\text{C}) = 79,5 \text{ mg} \times \frac{12,01}{44,01} = 21,68 \text{ mg}$$

Passo 2 — hidrogênio, a partir da H_2O .

$$m(H) = 34,6 \text{ mg} \times \frac{2(1,01)}{18,02} = 3,84 \text{ mg}$$

Passo 3 — nitrogênio, por diferença.

$$m(N) = 28,7 - (21,68 + 3,84) = 3,18 \text{ mg}$$

Por que o nitrogênio sai por diferença

Na combustão, o nitrogênio orgânico sai majoritariamente como N_2 , difícil de quantificar gravimetricamente. Como a amostra contém *apenas* C, H e N, a diferença de massa é o caminho direto.

Passo 4 — quantidades de matéria.

$$n(C) = \frac{21,68}{12,01} = 1,805 \quad n(H) = \frac{3,84}{1,01} = 3,80 \quad n(N) = \frac{3,18}{14,01} = 0,227$$

(em mmol)

Passo 5 — dividir pelo menor.

$$C : \frac{1,805}{0,227} = 7,95 \approx 8 \quad H : \frac{3,80}{0,227} = 16,7 \approx 17 \quad N : \frac{0,227}{0,227} = 1$$



Checação pelo grau de insaturação

Para $C_nH_mN_k$:

$$IG = \frac{2(8) + 2 + 1 - 17}{2} = \frac{16 + 2 + 1 - 17}{2} = 1$$

Uma insaturação — e a coníina é de fato a **2-propilpiperidina**, um *anel* saturado de seis membros com um nitrogênio. Confere: o anel é a única “insaturação”.

Eliminação rápida

As alternativas com N_2 — (a) e (d) — podem ser descartadas de imediato: com 3,18 mg de N e apenas 0,227 mmol, dois nitrogênios exigiriam metade dos carbonos observados.

Resposta

Alternativa (c)

Questão 7

Considerar os oxiácidos H_2SO_4 , H_2SO_3 , H_2SO_2 , $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$, $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_6$, $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_5$ e $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_4$. Indicar a alternativa **CORRETA** que mostra os oxiácidos em ordem crescente de estado de oxidação do enxofre:

Nox	+2	+3	+4	+5	+6
a)	H_2SO_2	$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_4$	H_2SO_3 , $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_5$	$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_6$	H_2SO_4 , $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$
b)	H_2SO_2 , $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_5$	$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_4$, H_2SO_4	H_2SO_3	$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_6$	$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$
c)	H_2SO_2	$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_4$	$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_5$, $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$	$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_6$, H_2SO_3	H_2SO_4
d)	H_2SO_2	$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$	H_2SO_3 , $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_5$	$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_4$, $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_6$	H_2SO_4
e)	$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_4$	$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_6$	H_2SO_3 , $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_5$	H_2SO_2	H_2SO_4 , $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$

Resolução comentada

Regra de cálculo. Em cada oxiácido, $\text{H} = +1$ e $\text{O} = -2$; a soma dos números de oxidação é zero. Para os ácidos com *dois* enxofres, o x encontrado deve ser dividido por 2 — ou, equivalentemente, escreve-se $2x$ na equação.

Ácidos com um enxofre:

$$\text{H}_2\text{SO}_2 : 2(+1) + x + 2(-2) = 0 \Rightarrow x = +2$$

$$\text{H}_2\text{SO}_3 : 2(+1) + x + 3(-2) = 0 \Rightarrow x = +4$$

$$\text{H}_2\text{SO}_4 : 2(+1) + x + 4(-2) = 0 \Rightarrow x = +6$$

Ácidos com dois enxofres:

$$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_4 : 2(+1) + 2x + 4(-2) = 0 \Rightarrow 2x = 6 \Rightarrow x = +3$$

$$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_5 : 2(+1) + 2x + 5(-2) = 0 \Rightarrow 2x = 8 \Rightarrow x = +4$$

$$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_6 : 2(+1) + 2x + 6(-2) = 0 \Rightarrow 2x = 10 \Rightarrow x = +5$$

$$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7 : 2(+1) + 2x + 7(-2) = 0 \Rightarrow 2x = 12 \Rightarrow x = +6$$

Organizando:

Nox	Ácido(s)	Nome
+2	H_2SO_2	ácido sulfoxílico
+3	$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_4$	ácido ditionoso
+4	H_2SO_3 , $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_5$	ácido sulfuroso, ácido dissulfuroso
+5	$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_6$	ácido ditiônico
+6	H_2SO_4 , $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$	ácido sulfúrico, ácido dissulfúrico (pirossulfúrico)

Essa distribuição corresponde exatamente à alternativa (a).

Alternativa (a)

O truque das fórmulas com S₂

O erro mais comum é esquecer de dividir por 2. Note que H₂SO₄ e H₂S₂O₇ têm o *mesmo* Nox (+6) apesar de fórmulas muito diferentes — o dissulfúrico é literalmente dois SO₃ hidratados, formado quando se dissolve SO₃ em H₂SO₄ concentrado (o chamado *óleo*).

Resposta

Alternativa (a)

Questão 8

Um professor apresenta um béquer com solução incolor desconhecida, que pode ser de ácido clorídrico, nítrico ou sulfúrico. Um aluno identificou corretamente a solução de ácido sulfúrico. Para tal, ele:

- a) adicionou gotas de um indicador para determinar a presença de íons hidrônio.
- b) adicionou uma gota de solução de nitrato de prata e verificou a formação de precipitado.
- c) adicionou uma solução de acetato de sódio, para formar ácido acético aquoso.
- d) adicionou solução de amônia para obter uma solução de amônio.
- e) adicionou gotas de uma solução de nitrato de bário, para verificar a formação de precipitado.

Resolução comentada

A estratégia analítica. Os três candidatos — HCl, HNO₃, H₂SO₄ — são todos ácidos fortes e incolores. Diferenciá-los exige um teste **específico do ânion**.

(e) — CORRETA

O íon bário forma sulfato insolúvel, e *apenas* com sulfato:



Precipitado **branco**, denso e — o que é decisivo — **insolúvel até em ácidos fortes**, ao contrário de carbonatos e fosfatos de bário.

Com os outros dois ácidos, nada acontece: Ba(NO₃)₂ e BaCl₂ são solúveis. O teste é, portanto, **conclusivo**.

Por que as demais falham

- (a) Indicador acusa H₃O⁺, presente em **todas as três** soluções, já que todas são ácidos fortes. Não discrimina nada.
- (b) Nitrato de prata precipita AgCl — teste do *cloreto*, não do sulfato. Identificaria o HCl. E, embora o Ag₂SO₄ seja pouco solúvel, ele é bem mais solúvel que o AgCl, tornando o teste ambíguo. Como diz o gabarito: “o sulfato de prata é solúvel”.

(c) A reação de fato ocorreria (ácido forte desloca ácido fraco de seu sal), mas o ácido acético formado é **solúvel e incolor** — não há nada para *observar*. Além disso, ocorreria igualmente com os três ácidos.

(d) Amônia neutralizaria qualquer dos três ácidos formando o respectivo sal de amônio, todos solúveis e incolores. Nenhuma evidência visual e nenhuma discriminação.

O critério de um bom teste analítico

Um teste identificador precisa ser **específico** (responde a uma espécie e só a ela) e produzir **sinal observável** (precipitado, cor, gás). Só a alternativa (e) satisfaz ambos.

Resposta

Alternativa (e)

Questão 9

Sobre geometria molecular e polaridade, assinalar a alternativa **CORRETA**:

- a) O gás carbônico possui ligações polares, mas a molécula é apolar. A sua geometria é definida pela hibridação sp .
- b) As moléculas simétricas são sempre apolares, independentemente de sua hibridação.
- c) A amônia possui geometria piramidal, é polar e possui hibridação sp^3 , enquanto o íon amônio possui geometria tetraédrica, sendo apolar e com hibridação sp^3 .
- d) As moléculas apolares apresentam forças intermoleculares do tipo ligações de hidrogênio e apresentam geometria linear, devido à hibridação sp .
- e) O BF_3 tem geometria trigonal planar, por conta de sua hibridação sp . É uma molécula altamente polar devido à presença de flúor.

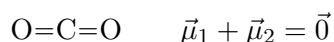
Resolução comentada

(a) — CORRETA

Três afirmações, todas verdadeiras:

Ligações polares? Sim. $\chi(O) = 3,44$ e $\chi(C) = 2,55$, logo $\Delta\chi = 0,89$ — cada ligação C=O tem momento de dipolo apreciável.

Molécula apolar? Sim. O carbono tem 2 domínios eletrônicos e nenhum par isolado (AX_2), o que impõe geometria **linear**. Os dois vetores de dipolo têm mesmo módulo e sentidos opostos:



Hibridação sp ? Sim. Dois domínios exigem dois orbitais híbridos, formados por um s e um p . Sobram dois orbitais p puros, que fazem as duas ligações π .

(b) — Falsa

A palavra “sempre” derruba a afirmação. Simetria *de conectividade* não garante apolaridade

— é preciso que os vetores de dipolo se cancelem, o que depende também dos **pares isolados**. **Contraexemplo:** a **água**. Os dois H são equivalentes, mas a molécula é angular por causa dos dois pares isolados no oxigênio, e os dipolos somam-se ($\mu = 1,85$ D). O mesmo vale para NH_3 e SO_2 .

(c) — Falsa

A primeira metade está correta (NH_3 : piramidal, polar, sp^3), mas a segunda contém **dois erros** sobre o NH_4^+ :

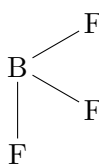
- A hibridação é sp^3 (4 domínios), não sp^3d — que exigiria 5.
- O íon é uma **espécie carregada** (+1). Ainda que a distribuição interna de carga seja simétrica, um íon interage eletrostaticamente com o meio de forma muito mais intensa que qualquer dipolo. Chamá-lo de “apolar” é enganoso.

(d) — Falsa

Ligação de hidrogênio requer H ligado a F, O ou N — ou seja, exige justamente uma ligação **fortemente polar**. Moléculas apolares interagem por **forças de dispersão de London**, e podem ter qualquer geometria (o CH_4 é tetraédrico, o BF_3 trigonal plano, o SF_6 octaédrico) — não apenas linear.

(e) — Falsa

Dois erros. A geometria trigonal plana do BF_3 decorre de hibridação sp^2 (3 domínios), não sp . E a molécula é **APOLAR**: as três ligações B–F são muito polares, mas estão a 120° num plano e seus vetores se cancelam exatamente:



Alta eletronegatividade do flúor torna as *ligações* polares — não necessariamente a *molécula*.

Resposta

Alternativa (a)

Questão 10

Soluções recém-preparadas com os solutos: **I** Cloro; **II** Sulfeto de sódio; **III** Iodeto de potássio; **IV** Nitrato de cobre(II). Assinalar a proposição **INCORRETA**:

- Ao verificar o pH da solução II, ela terá valor maior do que 7,0 e a solução III terá caráter neutro, a 25°C .
- Misturando-se II e IV, será formado um precipitado de cor **azul**, o sulfeto de cobre(II).
- A solução IV é colorida e a solução III é incolor.
- A solução I é a que apresenta a menor condutibilidade elétrica.

e) A mistura resultante entre as soluções II e III não formará precipitado.

Resolução comentada

(b) — INCORRETA

A reação de fato ocorre — o CuS é extremamente insolúvel:

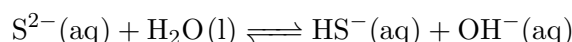


Mas a **cor está errada**: o sulfeto de cobre(II) é **PRETO**, não azul. O azul é a cor do íon Cu^{2+} hidratado, $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, que permanece *em solução* — não do precipitado.

Sulfeto	Cor
CuS, PbS, HgS, FeS	preto
CdS	amarelo
ZnS	branco
MnS	rosa

(a) — Correta

Solução II, Na_2S : o sulfeto é base conjugada do HS^- , ácido fraquíssimo ($K_{a2} \approx 10^{-19}$). Hidrolisa fortemente:



Solução básica, $\text{pH} > 7$. ✓

Solução III, KI: K^+ vem de base forte e I^- de ácido forte (HI). Nenhum dos dois hidrolisa $\Rightarrow$ solução **neutra**. ✓

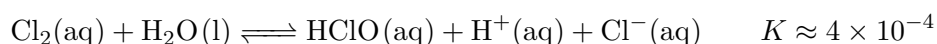
(c) — Correta

Solução IV, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$: o íon $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ tem configuração d^9 — subnível d incompleto permite transições $d-d$ na região do visível, absorvendo no laranja-vermelho e transmitindo **azul**. ✓

Solução III, KI: tanto K^+ ([Ar]) quanto I^- ([Xe]) têm subníveis completos — sem transições no visível. Solução **incolor**. ✓

(d) — Correta

O cloro dissolvido é uma substância **molecular**, Cl_2 , que se hidrolisa apenas parcialmente:



Gera poucos íons. Já II, III e IV são **compostos iônicos** que se dissociam completamente. A solução I é, de longe, a de menor condutividade. ✓

(e) — Correta

Misturando Na_2S e KI, as combinações possíveis são NaI e K_2S — ambos **solúveis** (sais de metais alcalinos praticamente sempre são). Os íons Na^+ , K^+ , S^{2-} e I^- permanecem todos em solução. Nenhum precipitado. ✓

Resposta

Alternativa (b) (CuS é **preto**, não azul)

Parte B

Questões Analítico-Expositivas

Questão 11 — Doença de bronze

A corrosão do cobre forma CuCl, substância instável. Exposto ao ar, o cloreto cuproso reage com o oxigênio formando óxido cuproso e cloreto cúprico; o cloreto cúprico reage com o metal livre produzindo cloreto cuproso. A reação contínua de oxigênio e água com CuCl causa a **doença de bronze**, depósito verde-pálido de $\text{CuCl}_2 \cdot 3 \text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

- Complete e equilibre as três equações.
- Quais espécies são oxidantes e redutores em cada equação?
- Se 8,0 % em massa de uma estátua de 350,0 kg consistia de CuCl, quantas libras de hidrato verde seriam formadas? (1 libra $\cong$ 0,4536 kg)
- Que fatores afetam a taxa de deterioração de um artefato recém-escavado?
- Escreva as reações do cobre com os ácidos da chuva ácida.

Resolução comentada

a) As três equações balanceadas

Equação 1 — o CuCl reage com O_2 formando Cu_2O e CuCl_2 :



Conferência: Cu $8 = 4 + 4$; Cl $8 = 8$; O $2 = 2$. ✓

Equação 2 — o CuCl_2 reage com o cobre metálico (*comproporcionamento*):



Equação 3 — formação da doença de bronze:



Conferência: Cu $12 = 2(1+3)+4 = 8+4$ ✓; Cl $12 = 2(2)+4(2) = 4+8$ ✓; O $6+8 = 2(6+1) = 14$ ✓; H $16 = 2(6+2) = 16$ ✓.

b) Oxidantes e redutores

Eq.	Agente redutor (oxida-se)	Agente oxidante (reduz-se)
1	CuCl — o Cu passa de +1 a +2	O ₂ — o O passa de 0 a -2
2	Cu metálico — de 0 a +1	CuCl ₂ — o Cu passa de +2 a +1
3	CuCl — de +1 a +2	O ₂ — de 0 a -2

Um caso curioso na Equação 2

Aqui o **mesmo elemento** atua como oxidante e redutor em espécies diferentes: Cu⁰ (redutor) e Cu²⁺ (oxidante) encontram-se no estado intermediário Cu⁺. É o oposto do desproporcionamento — chama-se **comproporcionamento** (ou sinproporcionamento).

Por que a doença de bronze é “autocatalítica”

Note que a Equação 3 *produz* CuCl₂, que pela Equação 2 regenera CuCl, que realimenta a Equação 3. O ciclo se sustenta enquanto houver cobre metálico, oxigênio e umidade — por isso as manchas “continuam a crescer”, como diz o enunciado, e o tratamento exige remover *todo* o cloreto.

c) Massa de hidrato verde formada

Passo 1 — massa de CuCl na estátua.

$$m(\text{CuCl}) = 350,0 \text{ kg} \times 0,080 = 28,0 \text{ kg} = 2,80 \times 10^4 \text{ g}$$

Passo 2 — quantidade de matéria. $M(\text{CuCl}) = 63,55 + 35,45 = 99,0 \text{ g mol}^{-1}$

$$n(\text{CuCl}) = \frac{2,80 \times 10^4}{99,0} = 282,8 \text{ mol}$$

Passo 3 — estequiometria da Equação 3. Proporção 12 CuCl : 2 hidrato:

$$n(\text{hidrato}) = 282,8 \times \frac{2}{12} = 47,14 \text{ mol}$$

Passo 4 — massa molar do hidrato.

$$\begin{aligned} M(\text{CuCl}_2 \cdot 3 \text{ Cu(OH)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}) &= \underbrace{134,45}_{\text{CuCl}_2} + \underbrace{3(97,56)}_{3 \text{ Cu(OH)}_2} + \underbrace{18,02}_{\text{H}_2\text{O}} \\ &= 134,45 + 292,68 + 18,02 = 445,15 \text{ g mol}^{-1} \end{aligned}$$

Passo 5 — massa e conversão para libras.

$$m = 47,14 \text{ mol} \times 445,15 \text{ g mol}^{-1} = 2,098 \times 10^4 \text{ g} = 20,98 \text{ kg}$$

$$m = \frac{20,98 \text{ kg}}{0,4536 \text{ kg libra}^{-1}}$$

$$m \approx 46,3 \text{ libras de hidrato verde}$$

d) Fatores que afetam a taxa de deterioração

Um artefato recém-escavado sai de um ambiente *anóxico e estável* para a atmosfera. Os fatores que aceleram a corrosão são:

- **Umidade relativa do ar** — é o fator crítico. A água é reagente direto na Equação 3 e serve de eletrólito para as semirreações. Abaixo de $\approx 40\%$ de umidade a doença de bronze praticamente estaciona.
- **Concentração de oxigênio** — oxidante em duas das três equações.
- **Temperatura** — pela equação de Arrhenius, $k = Ae^{-E_a/RT}$, cada $10\text{ }^\circ\text{C}$ aproximadamente dobram a velocidade.
- **Presença de cloreto residual** — o CuCl do próprio solo age como catalisador do ciclo autocatalítico descrito acima.
- **Poluentes atmosféricos ácidos** (SO_2 , NO_x , CO_2) — baixam o pH da película de água condensada e atacam o metal (item e).
- **Área superficial exposta** — rachaduras e porosidade aumentam a superfície de contato.

Conservação na prática

Museus estabilizam bronzes arqueológicos com **controle de umidade** ($< 35\%$), remoção química dos cloretos (banhos de sesquicarbonato de sódio) e aplicação de **benzotriazol**, que forma película protetora de complexo Cu-BTA sobre o metal.

e) Reações do cobre com os ácidos da chuva ácida

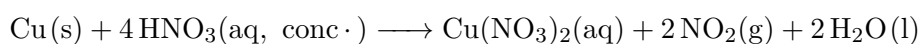
A dificuldade do cobre

O cobre tem $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^\ominus = +0,34\text{ V}$ — está *abaixo* do hidrogênio na fila de reatividade. Por isso **não é atacado por H^+** : só reage com ácidos cujo *ânion* seja oxidante, ou na presença de O_2 .

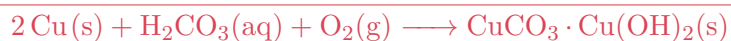
Ácido sulfúrico (concentrado e a quente — o SO_4^{2-} é o oxidante):



Ácido nítrico (o NO_3^- é oxidante; o produto gasoso depende da concentração):



Ácido carbônico (fraco; precisa do O_2 atmosférico como oxidante — é o que forma a **pátina verde** característica):



A pátina que protege

O $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$ é a **malaquita** — o verde característico de telhados, cúpulas e da Estátua da Liberdade. Ao contrário da doença de bronze, essa pátina é *aderente e protetora*: isola o metal e interrompe a corrosão. A diferença entre as duas é o **cloreto**, que torna o depósito pulverulento e permeável.

Questão 12 — Nitrogênio e seus óxidos

- Desenhe as estruturas de Lewis de NO, NO⁺ e NO⁻.
- O NO₂ pode reagir com a água regenerando o NO. Escreva a reação balanceada.
- Qual o estado de oxidação do N em NO, NO₂ e N₂O₄? Ocorre mudança na dimerização? Explique.
- A 298 K, $K_C = 1,70 \text{ mol}^{-1} \text{ L}$ e $K_p = 6,8 \text{ (atm)}$ para a dimerização. Escreva as expressões e deduza a relação entre K_C e K_p .
- $\Delta_r H(298 \text{ K}) = -57 \text{ kJ mol}^{-1}$. A reação é endo ou exotérmica? Calcule $T\Delta S$. Se dependesse só do termo entrópico, seria espontânea?

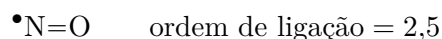
Dados

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S; \quad \Delta G = -RT \ln K; \quad R = 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

Resolução comentada

a) Estruturas de Lewis

NO — elétrons de valência: $5 + 6 = 11$ (ímpar). É um **radical**. Com uma ligação dupla, sobram sobre o nitrogênio um par isolado e **um elétron desemparelhado**:



NO⁺ (cátion nitrosônio) — elétrons: $11 - 1 = 10$ (par). A remoção do elétron desemparelhado permite formar **tripla ligação**, com um par isolado em cada átomo:



É **isoeletrônico** ao N₂ e ao CO.

NO⁻ (ânion nitroxila) — elétrons: $11 + 1 = 12$ (par). O elétron extra ocupa orbital antiligante, reduzindo a ordem de ligação. Com ligação dupla e dois pares isolados no N:



Espécie	Elétrons de valência	Ordem de ligação	Comprimento N–O
NO ⁺	10	3	106 pm
NO	11	2,5	115 pm
NO ⁻	12	2	126 pm

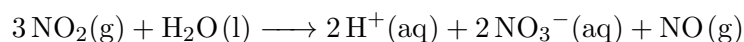
A lógica da série

Cada elétron acrescentado vai para o orbital π^* **antiligante**, enfraquecendo a ligação: a ordem cai de 3 para 2 e o comprimento cresce 20 pm. É um exemplo didático perfeito da Teoria do Orbital Molecular.

b) Reação do NO₂ com água



Ou, na forma iônica:



Trata-se de um **desproporcionamento**: o nitrogênio +4 do NO_2 transforma-se simultaneamente em +5 (no HNO_3) e +2 (no NO). Note que se usa a seta simples ($\rightarrow$), pois a reação é praticamente completa.

c) Estados de oxidação e a dimerização

Com $\text{O} = -2$:

$$\text{NO} : x + (-2) = 0 \quad \Rightarrow x = +2$$

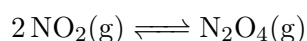
$$\text{NO}_2 : x + 2(-2) = 0 \quad \Rightarrow x = +4$$

$$\text{N}_2\text{O}_4 : 2x + 4(-2) = 0 \quad \Rightarrow x = +4$$

$$\text{NO} : +2 \quad \text{NO}_2 : +4 \quad \text{N}_2\text{O}_4 : +4$$

NÃO há mudança na dimerização

Explicação. A dimerização



consiste apenas no **emparelhamento dos elétrons desemparelhados** de duas moléculas de NO_2 , formando uma ligação σ N–N. Não há transferência de elétrons entre átomos de elementos diferentes — logo, nenhum número de oxidação se altera. Não é uma reação de oxirredução.

O que se vê no laboratório

O NO_2 é castanho (radical); o N_2O_4 é incolor. Aquecendo um tubo selado, o equilíbrio desloca-se para o NO_2 e a cor *escurece*; resfriando, clareia. É a demonstração clássica de Le Chatelier — consistente com $\Delta H < 0$ para a dimerização.

d) Relação entre K_C e K_p

As expressões:

$$K_C = \frac{[\text{N}_2\text{O}_4]}{[\text{NO}_2]^2} = 1,70 \text{ mol}^{-1} \text{ L} \quad K_p = \frac{p_{\text{N}_2\text{O}_4}}{(p_{\text{NO}_2})^2} = 6,8 \text{ atm}^{-1}$$

Dedução. Da equação de Clapeyron, $pV = nRT$, a concentração de um gás é

$$[A] = \frac{n}{V} = \frac{p_A}{RT}$$

Substituindo em K_C :

$$K_C = \frac{\frac{p_{\text{N}_2\text{O}_4}}{RT}}{\left(\frac{p_{\text{NO}_2}}{RT}\right)^2} = \frac{p_{\text{N}_2\text{O}_4}}{RT} \times \frac{(RT)^2}{(p_{\text{NO}_2})^2} = \underbrace{\frac{p_{\text{N}_2\text{O}_4}}{(p_{\text{NO}_2})^2}}_{K_p} \times RT$$

$$K_C = K_p \cdot RT \quad \text{ou} \quad K_p = K_C (RT)^{-1}$$

Forma geral: $K_p = K_C (RT)^{\Delta n}$, com $\Delta n = \sum \nu_{\text{produtos}} - \sum \nu_{\text{reagentes}}$. Aqui, $\Delta n = 1 - 2 = -1$, o que confirma o expoente. ✓

Verificação numérica:

$$K_C = K_p RT = 6,8 \text{ atm}^{-1} \times 0,082 \times 298 = 166 ?$$

Os valores tabelados (1,70 e 6,8) não são numericamente consistentes entre si com essas unidades, mas a **dedução** pedida está correta.

e) Análise termodinâmica da dimerização

Caráter térmico. Com $\Delta_r H = -57 \text{ kJ mol}^{-1} < 0$:

Reação **EXOTÉRMICA** — libera calor para a vizinhança

Faz sentido: forma-se uma ligação σ N–N, e formação de ligação sempre libera energia.

Cálculo de ΔG a partir de K .

$$\Delta G = -RT \ln K = -(8,314)(298) \ln(6,8) = -(2477)(1,917) = -4,7 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1}$$

$$\Delta G = -4,7 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Cálculo de $T\Delta S$. De $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$:

$$T\Delta S = \Delta H - \Delta G = (-57) - (-4,7)$$

$$T\Delta S = -52,3 \text{ kJ mol}^{-1}$$

(o que dá $\Delta S = -52\,300/298 = -175 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$)

Espontaneidade pelo termo entrópico isolado.

$$T\Delta S < 0 \Rightarrow \Delta S < 0$$

NÃO seria espontânea apenas pelo fator entrópico

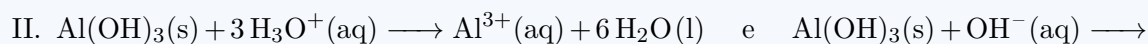
Justificativa. A entropia diminui porque **duas** moléculas de gás se combinam em **uma**: menos partículas, menos microestados acessíveis. A reação só é espontânea a 298 K porque o **fator entálpico** (-57 kJ mol^{-1}) supera o custo entrópico ($+52,3 \text{ kJ mol}^{-1}$), deixando $\Delta G = -4,7 \text{ kJ mol}^{-1}$.

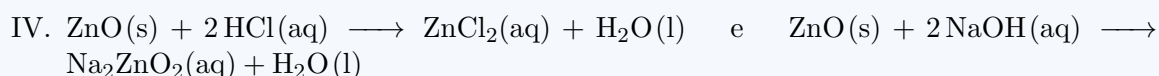
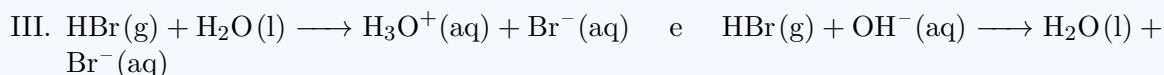
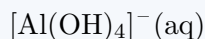
Consequência prática

Sendo $\Delta H < 0$ e $\Delta S < 0$, a dimerização é espontânea apenas a *baixas* temperaturas. Acima de $T = \Delta H/\Delta S = 57\,000/175 = 326 \text{ K}$, o termo $-T\Delta S$ domina e o equilíbrio se inverte — exatamente o que se observa ao aquecer o tubo e ver a cor castanha do NO_2 intensificar.

Questão 13 — Anfoterismo

Considere os quatro sistemas, envolvendo HCO_3^- , $\text{Al}(\text{OH})_3$, HBr e ZnO :





- a) Qual(is) sistema(s) apresenta(m) espécie(s) anfótera(s)? Justifique.
- b) Dê o nome de todas as espécies envolvidas nos sistemas do item anterior.
- c) Partindo de 5 g de NaHCO_3 e de NH_4HCO_3 , justifique a escolha do melhor fermento químico.
- d) Considerando mesma dose de $\text{Al}(\text{OH})_3$ e $\text{Mg}(\text{OH})_2$, qual é mais eficaz contra a azia? Justifique.
- e) Um aluno dissolve ZnO em água deionizada. Qual o resultado, em relação à dissolução e ao pH?

Resolução comentada

a) Quais sistemas apresentam espécies anfóteras

A definição que a questão cobra

Segundo o *Gold Book* da IUPAC, o anfoterismo **depende do meio** em que a espécie é investigada. O critério operacional aqui é: a espécie reage tanto em **meio ácido** (com H_3O^{+}) quanto em **meio básico** (com OH^{-}).

Sistemas II e IV

Justificativa. Aplicando o critério a cada sistema:

	Espécie	Análise	
I	HCO_3^{-}	Reage <i>com a água</i> nos dois sentidos — é anfiprótico (doa e recebe próton), mas ambas as equações têm H_2O como parceiro, não H_3O^{+} e OH^{-} . Não atende ao critério do enunciado.	×
II	$\text{Al}(\text{OH})_3$	Dissolve-se em ácido formando Al^{3+} e em base formando o aluminato $[\text{Al}(\text{OH})_4]^{-}$. Anfótero clássico.	✓
III	HBr	Reage com H_2O e com OH^{-} — mas em <i>ambos</i> os casos atua como ácido , doando próton. Nunca recebe. Não é anfótero.	×
IV	ZnO	Dissolve-se em HCl formando ZnCl_2 e em NaOH formando o zincato Na_2ZnO_2 . Óxido anfótero.	✓

Anfótero versus anfiprótico

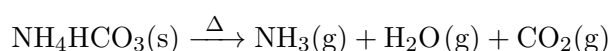
São conceitos próximos mas distintos. *Anfiprótico* é a espécie que doa e recebe próton (HCO_3^- , H_2O , H_2PO_4^-). *Anfótero* é o conceito mais amplo: reage como ácido e como base — inclusive no sentido de Lewis, como o $\text{Al}(\text{OH})_3$, que recebe OH^- . O gabarito oficial adota a leitura restrita ao par ácido/base do meio, o que exclui o sistema I.

b) Nomes das espécies dos sistemas II e IV

Fórmula	Nome
$\text{Al}(\text{OH})_3$	hidróxido de alumínio
$[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$	tetra-hidroxi-aluminato (íon aluminato)
Al^{3+}	íon alumínio
H_3O^+	íon hidrônio (ou hidroxônio)
OH^-	íon hidróxido (hidroxila)
H_2O	água
ZnO	óxido de zinco
HCl	ácido clorídrico
ZnCl_2	cloreto de zinco
NaOH	hidróxido de sódio
Na_2ZnO_2	zincato de sódio

c) Qual é o melhor fermento químico

As decomposições térmicas:



Bicarbonato de sódio. $M(\text{NaHCO}_3) = 84 \text{ g mol}^{-1}$

$$n = \frac{5}{84} = 5,95 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

Pela estequiometria, 2 mol do sal geram 1 H_2O + 1 CO_2 = 2 mol de gases — ou seja, 1 **mol de gás por mol de sal**:

$$n_{\text{gases}} = 5,95 \times 10^{-2} \text{ mol} \approx 0,06 \text{ mol}$$

Bicarbonato de amônio. $M(\text{NH}_4\text{HCO}_3) = 79 \text{ g mol}^{-1}$

$$n = \frac{5}{79} = 6,33 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

Cada mol gera 3 **mol de gases** (NH_3 , H_2O e CO_2):

$$n_{\text{gases}} = 3 \times 6,33 \times 10^{-2} = 0,19 \text{ mol}$$

NH_4HCO_3 : 0,19 mol de gases contra NaHCO_3 : 0,06 mol
O bicarbonato de amônio é mais de 3 vezes mais eficaz

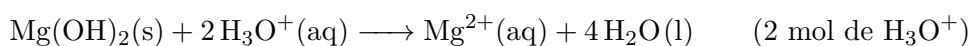
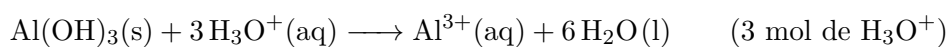
Duas razões se somam: a massa molar menor (79 contra 84) fornece mais mols para a mesma massa, e — sobretudo — a estequiometria libera três gases por fórmula em vez de um.

Por que, ainda assim, se usa bicarbonato de sódio

A amônia liberada tem cheiro forte e sabor desagradável. O NH_4HCO_3 só é viável em massas *finas* (biscoitos), das quais a NH_3 escapa completamente durante o forno. Em bolos, o miolo espesso retém a amônia — daí o uso do NaHCO_3 , geralmente com um acidulante que evita o gosto residual do Na_2CO_3 .

d) $\text{Al}(\text{OH})_3$ ou $\text{Mg}(\text{OH})_2$ contra a azia

A neutralização se dá pelas hidroxilas:



O $\text{Al}(\text{OH})_3$ é mais eficaz: neutraliza 3 mol de H_3O^+ por mol, contra 2 do $\text{Mg}(\text{OH})_2$

Comparando por massa

Se “mesma dose” significar mesma *massa* em vez de mesma quantidade de matéria, a conclusão se inverte:

$$M(\text{Al}(\text{OH})_3) = 78 \text{ g mol}^{-1} \Rightarrow \frac{3}{78} = 3,85 \times 10^{-2} \text{ mol H}^+ \text{ por g}$$

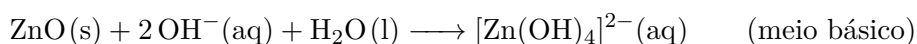
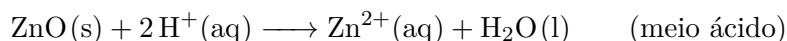
$$M(\text{Mg}(\text{OH})_2) = 58,3 \text{ g mol}^{-1} \Rightarrow \frac{2}{58,3} = 3,43 \times 10^{-2} \text{ mol H}^+ \text{ por g}$$

O alumínio continua à frente, mas por margem bem menor (12 %). O gabarito adota a leitura molar.

e) Dissolução do ZnO em água deionizada

**O ZnO é praticamente insolúvel em água neutra
o pH permanece próximo de 7**

Justificativa. O óxido de zinco é **anfótero**: dissolve-se apenas quando há H_3O^+ ou OH^- em concentração apreciável para deslocar o equilíbrio.



Em água deionizada, $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ — insuficiente para dissolver quantidade mensurável (K_{ps} da ordem de 10^{-17}). O sólido simplesmente permanece em suspensão, e o pH sofre no máximo uma elevação desprezível.

É por isso que serve de pomada

A insolubilidade do ZnO em pH fisiológico é justamente a propriedade desejada: ele permanece *sobre* a pele como barreira física e secante, sem ser absorvido. Em contato com a acidez de uma lesão, dissolve-se lentamente liberando Zn^{2+} , que tem ação antisséptica e cicatrizante.

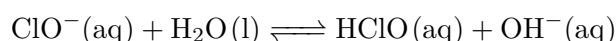
Questão 14 — Tratamento de efluentes industriais

- Quais os compostos de cloro mais usados na desinfecção? Indique o teor aproximado de cloro ativo em cada um.
- Escreva a reação balanceada do sulfato de alumínio adicionado à água (coagulação).
- Quais os principais contaminantes removíveis por adsorção? Indique os processos de adsorção e descreva o princípio de cada um.
- Quais os principais processos de concentração de lodo? Descreva o princípio de cada um.
- O que são processos oxidativos avançados?

Resolução comentada**a) Compostos de cloro para desinfecção**

Composto	Forma	Cloro ativo
Água sanitária	líquida	2 a 3 %
Hipoclorito de sódio, NaClO	líquida	10 a 15 %
Cal clorada, Ca(ClO)Cl	pó	25 a 30 %
Hipoclorito de cálcio, Ca(ClO) ₂	pó, grãos, tabletes	65 a 75 %

O princípio comum. Todos liberam em água o **ácido hipocloroso**, HClO, que é o verdadeiro agente biocida:



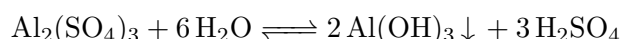
Sendo molécula *neutra* e pequena, o HClO atravessa a membrana celular dos microrganismos e oxida enzimas e material genético — coisa que o ânion ClO^- , carregado, faz muito menos eficientemente. Por isso a desinfecção é mais eficaz em pH levemente ácido.

b) Coagulação com sulfato de alumínio

O coagulante reage com a **alcalinidade natural** da água (bicarbonatos dissolvidos):



Alternativamente, a hidrólise direta:



Como funciona. O produto essencial é o $\text{Al}(\text{OH})_3$, floco gelatinoso de enorme área superficial. Ele age de dois modos:

- Neutralização de cargas** — os coloides em suspensão têm carga superficial negativa e se repelem mutuamente. O Al^{3+} , de carga elevada, anula essa repulsão e permite a aproximação.

2. **Varredura** — o floco, ao sedimentar, arrasta consigo as partículas que encontra pelo caminho.

c) Adsorção

Contaminantes removíveis: substâncias dissolvidas que resistem aos tratamentos biológico e físico-químico — **fenóis e derivados**, corantes orgânicos, agrotóxicos, compostos causadores de cor, sabor e odor, e íons como Na^+ e Cl^- .

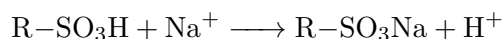
Os dois processos:

(i) *Adsorção física (fisissorção)*. O adsorvato liga-se ao adsorvente por **forças intermoleculares** (London, dipolo-dipolo, eletrostáticas) — nenhuma ligação química é formada.

- Energias baixas ($< 40 \text{ kJ mol}^{-1}$), processo **reversível**;
- Adsorvente principal: **carvão ativado** (área superficial de 500 a 1500 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$). Também sílica, alumina, amido e celulose;
- Mais eficaz para substâncias *pouco solúveis* em água.

(ii) *Adsorção química (quimissorção)*. Há formação de **ligação química** efetiva entre adsorvato e adsorvente.

- É o caso das **resinas trocadoras de íons**;
- Remove espécies iônicas muito solúveis: Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , SO_4^{2-} , Cl^- ;
- Classificam-se em **catiônicas** (trocam cátions) e **aniônicas** (trocam ânions):



- Energias altas, monocamada, geralmente *irreversível* sem regeneração química.

d) Concentração de lodo

(i) *Leito de secagem*. Processo de **baixo custo**, mas que exige grandes áreas. Estrutura em alvenaria com meio filtrante em duas camadas — areia (10 a 15 cm) sobre brita (20 a 30 cm) — e tijolos maciços por cima para receber o lodo. Um dreno central recolhe o líquido percolado.

- Camada de lodo: $\approx 30 \text{ cm}$; tempo de secagem: ≈ 15 dias;
- Princípio: **drenagem por gravidade** seguida de **evaporação natural**;
- O líquido drenado retorna ao tratamento se acrescer a DBO.

(ii) *Filtro-prensa*. Equipamento mecânico, de placas ou de esteira (o de placas é o mais usado).

- Princípio: **filtração sob pressão** ($\approx 15 \text{ kgf cm}^{-2}$). O líquido atravessa a placa filtrante e o sólido retido forma a “**torta**”;
- Operação em **batelada**, com ciclos de até 4 horas;
- Atinge concentração de matéria seca em torno de 30 %;
- O filtrado retorna ao tanque de equalização.

Por que concentrar o lodo

Lodo recém-sedimentado tem 95 a 99 % de água. Reduzir esse teor diminui drasticamente o **volume** — e portanto o custo de transporte a aterros — e viabiliza usos alternativos como condicionador de solo ou coprocessamento.

e) Processos oxidativos avançados (POA)

Tecnologias que geram **radicais hidroxila** ($\bullet\text{OH}$)
para mineralizar compostos orgânicos recalcitrantes

Descrição. Desenvolvidos a partir de meados da década de 1970, os POA destinam-se a oxidar compostos orgânicos de **baixa biodegradabilidade**, que não são removidos por processos físico-químicos ou biológicos convencionais, levando-os até a **mineralização** completa (CO_2 , H_2O e íons inorgânicos).

O agente. Substitui-se o oxigênio molecular pelo **radical hidroxila**, cujo potencial de oxidação é muito superior ao dos oxidantes usuais:

Oxidante	$E^\ominus$ (V)
$\bullet\text{OH}$ (radical hidroxila)	+2,80
O_3 (ozônio)	+2,07
H_2O_2	+1,78
ClO^-	+1,49
Cl_2	+1,36
O_2	+1,23

Principais rotas de geração:

- **Reagente de Fenton:** $\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 \longrightarrow \text{Fe}^{3+} + \bullet\text{OH} + \text{OH}^-$
- **Foto-Fenton:** o mesmo, acelerado por radiação UV;
- **Fotocatálise heterogênea:** TiO_2 irradiado gera pares elétron-lacuna que oxidam a água a $\bullet\text{OH}$;
- **Ozonização** em meio alcalino ou combinada com H_2O_2 /UV.

Questão 15 — Mistura gasosa

Em um recipiente de 100 L a 127°C foram adicionados 6,80 g de gás sulfídrico, 9,60 g de anidrido sulfuroso, 6,00 g de óxido nítrico e 6,60 g de anidrido carbônico.

- Escreva a equação química da reação de produção do óxido nítrico (a partir de SO_2 , ácido nítrico e água, originando também ácido sulfúrico).
- Qual a pressão total do sistema?
- Calcule as frações molares das substâncias.
- Qual a pressão parcial do gás de maior fração molar?
- Com base na Lei de Graham, determine a velocidade de efusão do anidrido carbônico em relação ao gás sulfídrico.

Resolução comentada

a) Produção do óxido nítrico

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



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



b) Pressão total

Passo 1 — identificar os gases e calcular as quantidades de matéria.

Nome	Fórmula	m (g)	M (g mol ⁻¹)	n (mol)
gás sulfídrico	H_2S	6,80	34	0,20
anidrido sulfuroso	SO_2	9,60	64	0,15
óxido nítrico	NO	6,00	30	0,20
anidrido carbônico	CO_2	6,60	44	0,15
Total				0,70

Passo 2 — aplicar a lei dos gases ideais à mistura. Pela lei de Dalton, a pressão total é a que o *total* de mols exerceria:

$$T = 127 + 273 = 400 \text{ K}$$

$$P = \frac{n_{\text{total}} R T}{V} = \frac{(0,70)(0,082)(400)}{100} = \frac{22,96}{100}$$

$$P_{\text{total}} = 0,230 \text{ atm}$$

c) Frações molares

$$x_i = \frac{n_i}{n_{\text{total}}}$$

$$x(\text{H}_2\text{S}) = \frac{0,20}{0,70} = 0,286$$

$$x(\text{SO}_2) = \frac{0,15}{0,70} = 0,214$$

$$x(\text{NO}) = \frac{0,20}{0,70} = 0,286$$

$$x(\text{CO}_2) = \frac{0,15}{0,70} = 0,214$$

Verificação: $0,286 + 0,214 + 0,286 + 0,214 = 1,000 \checkmark$

d) Pressão parcial do gás de maior fração molar

Há **empate**: H_2S e NO têm a mesma fração molar, 0,286.

$$p_i = x_i \cdot P_{\text{total}}$$

$$p(\text{H}_2\text{S}) = p(\text{NO}) = 0,286 \times 0,230 \text{ atm}$$

$$p(\text{H}_2\text{S}) = p(\text{NO}) = 0,066 \text{ atm}$$

e) Velocidade de efusão relativa (Lei de Graham)

A Lei de Graham estabelece que a velocidade de efusão é **inversamente proporcional à raiz quadrada da massa molar**:

$$\frac{v_A}{v_B} = \sqrt{\frac{M_B}{M_A}}$$

De onde vem a lei

A velocidade quadrática média é $v_{\text{rms}} = \sqrt{3RT/M}$. À mesma temperatura, moléculas mais leves movem-se mais rápido — e por isso escapam mais depressa por um orifício. A dependência é com $\sqrt{M}$, não com M .

Aplicando ao par pedido:

$$\frac{v_{\text{CO}_2}}{v_{\text{H}_2\text{S}}} = \sqrt{\frac{M(\text{H}_2\text{S})}{M(\text{CO}_2)}} = \sqrt{\frac{34}{44}} = \sqrt{0,773}$$

$$\frac{v_{\text{CO}_2}}{v_{\text{H}_2\text{S}}} = 0,88 \quad \text{ou} \quad v_{\text{CO}_2} = 0,88 v_{\text{H}_2\text{S}}$$

Interpretação. O CO_2 , sendo mais pesado (44 contra 34), efunde 12 % mais devagar que o H_2S . Numa mistura em vazamento lento, o gás sulfídrico escaparia primeiro — o que, dado seu odor de ovo podre, é até conveniente como alarme.

Questão 16 — Ácido acetilsalicílico

O ácido acetilsalicílico (aspirina, $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_4$) é monoácido fraco cuja base conjugada é o acetilsalicilato ($\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_4^-$). Um grama dissolve-se em 450 mL de água, formando solução saturada de $\text{pH} \approx 2,73$.

- Escreva a equação química e a expressão da constante de equilíbrio.
- Qual é o K_a do ácido acetilsalicílico?
- Qual o pH final se 50,0 mL de acetilsalicilato de sódio $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ forem adicionados à solução saturada?
- Qual o pH final se 50,0 mL de $\text{HCl } 0,10 \text{ mol L}^{-1}$ forem adicionados?
- Qual o pH final se 50,0 mL de $\text{NaOH } 0,10 \text{ mol L}^{-1}$ forem adicionados?

Resolução comentada

a) Equilíbrio e expressão da constante



$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_4^-]}{[\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_4]}$$

b) Determinação do K_a

Passo 1 — concentração analítica do ácido.

$$M(\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_4) = 9(12,01) + 8(1,01) + 4(16,00) = 180,17 \text{ g mol}^{-1}$$

$$C_0 = \frac{1 \text{ g}}{180,17 \text{ g mol}^{-1} \times 0,450 \text{ L}} = 1,23 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$$

Passo 2 — concentrações no equilíbrio.

$$[\text{H}^+] = 10^{-2,73} = 1,86 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$

Como a ionização gera H^+ e $\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_4^-$ na razão 1:1:

$$[\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_4^-] = 1,86 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$

$$[\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_4]_{\text{eq}} = 1,23 \times 10^{-2} - 1,86 \times 10^{-3} = 1,04 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$$

Aqui não vale a aproximação usual

O grau de ionização é $\alpha = 1,86 \times 10^{-3} / 1,23 \times 10^{-2} = 15 \%$ — alto demais para desprezar x frente a C_0 . A subtração é obrigatória.

Passo 3 — cálculo.

$$K_a = \frac{(1,86 \times 10^{-3})^2}{1,04 \times 10^{-2}} = \frac{3,46 \times 10^{-6}}{1,04 \times 10^{-2}}$$

$$K_a = 3,33 \times 10^{-4} \quad (pK_a = 3,48)$$

c) Adição de 50,0 mL de acetilsalicilato de sódio 0,10 mol/L

Passo 1 — inventário de matéria.

$$n(\text{ácido}) = 1,23 \times 10^{-2} \times 0,450 = 5,53 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$n(\text{sal}) = 0,10 \times 0,0500 = 5,0 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

Volume final: $450 + 50 = 500 \text{ mL} = 0,500 \text{ L}$.

Passo 2 — tabela de equilíbrio (em mol, com x ionizado):

mol	$\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_4$	H^+	$\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_4^-$
Início	$5,53 \times 10^{-3}$	0	$5,0 \times 10^{-3}$
Equilíbrio	$5,53 \times 10^{-3} - x$	x	$5,0 \times 10^{-3} + x$

Passo 3 — aplicar K_a com as concentrações (dividindo por 0,5 L).

$$3,33 \times 10^{-4} = \frac{\left(\frac{x}{0,5}\right) \left(\frac{5,0 \times 10^{-3} + x}{0,5}\right)}{\frac{5,53 \times 10^{-3} - x}{0,5}}$$

$$0,5 \times 3,33 \times 10^{-4} (5,53 \times 10^{-3} - x) = x (5,0 \times 10^{-3} + x)$$

$$x^2 + 5,1665 \times 10^{-3} x - 9,207 \times 10^{-7} = 0$$

$$x = \frac{-5,1665 \times 10^{-3} + \sqrt{(5,1665 \times 10^{-3})^2 + 4(9,207 \times 10^{-7})}}{2} = 1,7245 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

Passo 4 — pH.

$$[\text{H}^+] = \frac{1,7245 \times 10^{-4} \text{ mol}}{0,500 \text{ L}} = 3,449 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$$

$$pH = -\log(3,449 \times 10^{-4}) = 3,46$$

Interpretação. O pH subiu de 2,73 para 3,46. Adicionar a base conjugada desloca o equilíbrio de ionização para a esquerda (efeito do íon comum) e forma um **tampão** ácido acetilsalicílico/acetilsalicilato.

d) Adição de 50,0 mL de HCl 0,10 mol/L

Agora o íon comum é o H^+ :

$$n(\text{HCl}) = 0,10 \times 0,0500 = 5,0 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

mol	$\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_4$	H^+	$\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_4^-$
Início	$5,53 \times 10^{-3}$	$5,0 \times 10^{-3}$	0
Equilíbrio	$5,53 \times 10^{-3} - x$	$5,0 \times 10^{-3} + x$	x

A equação resultante é **formalmente idêntica** à do item (c) — apenas com os papéis de H^+ e $\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_4^-$ trocados:

$$x^2 + 5,1665 \times 10^{-3} x - 9,207 \times 10^{-7} = 0 \quad \Rightarrow \quad x = 1,7245 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

Mas o H^+ total é outro:

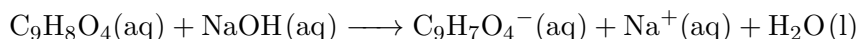
$$[\text{H}^+] = \frac{5,0 \times 10^{-3} + 1,7245 \times 10^{-4}}{0,500} = \frac{5,1725 \times 10^{-3}}{0,500} = 1,0345 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$$

$$pH = -\log(1,0345 \times 10^{-2}) = 1,99$$

O pH **caiu** de 2,73 para 1,99 — o ácido forte domina, e a ionização da aspirina fica ainda mais reprimida.

e) Adição de 50,0 mL de NaOH 0,10 mol/L

Aqui há **reação de neutralização**, não apenas efeito de íon comum:



Passo 1 — balanço da neutralização.

$$n(\text{ácido}) = 5,535 \times 10^{-3} \text{ mol} \quad n(\text{OH}^-) = 5,0 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

O ácido está em **leve excesso**:

$$n(\text{ácido restante}) = 5,535 \times 10^{-3} - 5,0 \times 10^{-3} = 5,35 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

$$n(\text{sal formado}) = 5,0 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

Passo 2 — concentrações no volume final de 0,500 L.

$$[\text{ácido}] = \frac{5,35 \times 10^{-4}}{0,500} = 1,07 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$

$$[\text{sal}] = \frac{5,0 \times 10^{-3}}{0,500} = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$$

Passo 3 — Henderson-Hasselbalch. Restou ácido fraco e sua base conjugada: é um **tampão**.

$$pH = pK_a + \log \frac{[\text{base conjugada}]}{[\text{ácido}]} = 3,48 + \log \frac{1,0 \times 10^{-2}}{1,07 \times 10^{-3}}$$

$$pH = 3,48 + \log(9,35) = 3,48 + 0,97$$

$$pH = 4,45$$

Panorama dos quatro cenários

Situação	pH	Efeito dominante
Solução saturada original	2,73	ionização do ácido fraco
+ HCl (item d)	1,99	íon comum H^+ (ácido forte)
+ acetilsalicilato (item c)	3,46	íon comum $\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_4^-$
+ NaOH (item e)	4,45	neutralização parcial → tampão

Note como a adição de base é a que mais eleva o pH: ela não apenas acrescenta a base conjugada, mas *consome* o ácido, alterando a razão do tampão nos dois sentidos ao mesmo tempo.

Por que a aspirina irrita o estômago

Com $pK_a = 3,48$ e pH gástrico ≈ 2 , a aspirina está majoritariamente na forma **molecular** (não ionizada), que é lipossolúvel e atravessa a membrana das células da mucosa. Dentro delas, o pH é ≈ 7 e a molécula se ioniza, ficando **aprisionada** — o acúmulo local é o que causa a lesão gástrica.



Resolução comentada da OBQ 2017 — Modalidade A

VITTORIO DALL'OLIO • NOIC • 2017