



NÚCLEO OLÍMPICO DE INCENTIVO AO CONHECIMENTO

OLIMPÍADA BRASILEIRA DE QUÍMICA • EXAME NACIONAL

Resolução Comentada OBQ 2018



Modalidade A | 16 questões resolvidas passo a passo

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

RESOLUÇÃO E EDIÇÃO

VITTORIO DALL'OLIO

2018

Gabarito rápido — Parte A

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

Conferência com o gabarito oficial

As dez alternativas conferem com o *gabarito comentado oficial* da XXIV OBQ (Fase III, Modalidade A), que traz a resolução completa impressa em vermelho. A Parte B também foi confrontada item a item com o material oficial.

Três ressalvas, todas discutidas no corpo do texto:

- **Questão 3:** a alternativa assinalada (d) está correta, mas a aritmética da resolução oficial acumula arredondamentos e desemboca em 22,7 % — valor que não corresponde a nenhuma alternativa. O cálculo exato dá 23,9 %.
- **Questão 9:** os coeficientes angulares do gráfico exigem $i_A = 3$, e nenhuma alternativa oferece esse par. A (e) é a única qualitativamente coerente.
- **Questões 11(b) e 16:** o arquivo oficial traz a resposta de 11(b) trocada pela de 11(e), e interrompe a Questão 16 no meio do item (b), sem os itens (c), (d) e (e). Aqui eles estão resolvidos integralmente.

Convenções adotadas

Massas molares (em g mol^{-1}): H=1,008; C=12,01; N=14,01; O=16,00; F=19,00; Na=22,99; Mg=24,31; S=32,07; Cl=35,45; Ag=107,9. $R = 0,082 \text{ atm L K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$; $N_A = 6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$; $c = 3,00 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$; $K_f(\text{H}_2\text{O}) = 1,86 \text{ }^\circ\text{C kg mol}^{-1}$.

Parte A

Questões de Múltipla Escolha

Questão 1

O escritor italiano Primo Levi, em *O Sistema Periódico*, narra: “(este metal) é mole como a cera. Reage com a água onde flutua (um metal que flutua!), dançando freneticamente e produzindo hidrogênio.” Sobre esse metal, assinale a alternativa **correta**:

- É um metal de transição, caracterizado por sua baixa densidade. A reação com a água é devida ao baixo potencial de oxidação desse metal, frente ao potencial de oxidação do hidrogênio.
- É um metal que possui grande variação de número de oxidação, de +1 a +6. Essa variação confere ao elemento baixa densidade e alta reatividade.
- É um metal radioativo ($Z > 91$). A instabilidade nuclear faz com que o elemento tenha massa atômica elevada e volume atômico grande, originando densidade menor que $1,0 \text{ g cm}^{-3}$.
- É um metal diamagnético, por isso sofre repulsão elétrica dos polos das moléculas de água, que o fazem flutuar.

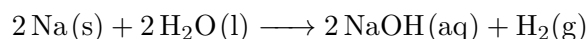
- e) É um metal representativo, que reage com a água formando o hidróxido correspondente, com liberação de gás hidrogênio. Possui potencial padrão de redução negativo.

Resolução comentada

Decodificando a pista literária. Três informações do trecho fixam o elemento:

1. “*mole como a cera*” — dureza baixíssima, cortável com espátula;
2. “*flutua*” na água — densidade $< 1,0 \text{ g cm}^{-3}$;
3. “*produzindo hidrogênio*” ao reagir com água fria, e de forma violenta (“dançando freneticamente”).

Isso é a assinatura dos **metais alcalinos** (Grupo 1). Sódio ($d = 0,97 \text{ g cm}^{-3}$), lítio (0,53) e potássio (0,86) todos flutuam. A reação é



Por que (e)

Metal *representativo* (bloco s, Grupo 1) ✓; forma **hidróxido** ✓; libera H_2 ✓. E o potencial padrão de *redução* é fortemente negativo:



Um E°_{red} muito negativo significa que a espécie reduzida (Na metálico) é um **reduzidor poderoso** — exatamente o que permite reduzir a água. Todas as quatro afirmações da alternativa estão corretas.

Por que as demais falham

- (a) Metais de transição (bloco d) são *densos* (Fe : 7,9; Os : 22,6 g cm^{-3}) e nenhum flutua. Além disso, a frase inverte a lógica: reagir com água exige potencial de oxidação *alto*, não baixo.
- (b) Nox variando de +1 a +6 descreve elementos como Mn ou Cr — metais de transição, densos e pouco reativos com água fria. Não há relação causal entre faixa de Nox e densidade.
- (c) Elementos com $Z > 91$ são todos *muito* densos (U: 19,1 g cm^{-3} ; Pu: 19,8). Massa atômica elevada com volume atômico grande não implica densidade baixa — e, de fato, os actínídeos são o oposto disso.
- (d) Diamagnetismo é uma resposta *magnética* fraquíssima, não elétrica, e nada tem a ver com flutuação. A água é polar, não possui “polos” que repilam um metal. O metal flutua por **densidade**, princípio de Arquimedes puro.

Resposta

Alternativa (e)

Questão 2

Quando o magnésio reage com solução de HNO_3 forma-se uma mistura gasosa de hidrogênio, nitrogênio, monóxido de nitrogênio e óxido de dinitrogênio, cuja composição depende da concentração do ácido. O gráfico de composição molar (%) *versus* concentração de HNO_3 (%) mostra (SULCIUS, *J. Chem. Educ.*, v. 92, p. 1971, 2015):

- N_2 domina em ácido muito diluído e decai rapidamente;
- H_2 cresce e passa a dominar acima de $\approx 16\%$;
- NO e N_2O aparecem em proporções menores, com N_2O sempre a mais baixa na faixa de 2 a 18 %;
- em 10 %, H_2 e NO têm a mesma composição molar.

Assinale a alternativa **correta**:

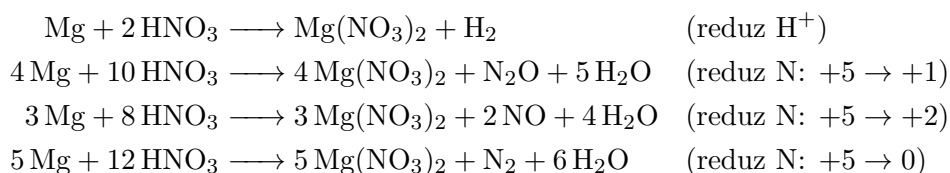
- Apenas a reação de produção de H_2 e N_2 correspondem a reações de oxirredução.
- Utilizando concentrações entre 2 % e 18 %, a reação que envolve a redução do nitrogênio de $\text{Nox} +5$ para $+1$ é aquela com formação de menor % de produto.
- Em 10 %, a diferença de potencial padrão da reação de produção de H_2 é igual à da produção de NO , uma vez que as concentrações desses gases são iguais.
- Acima de 16 % de HNO_3 , a produção de NO é a termodinamicamente mais favorável.
- Apenas pelo cálculo das diferenças de potenciais padrão pode-se prever quais produtos são termodinamicamente mais favoráveis.

Resolução comentada

Passo 1 — mapear os números de oxidação. No HNO_3 o nitrogênio está em $+5$. Os quatro produtos gasosos correspondem a quatro destinos distintos:

Produto	Nox do N	ΔNox	Espécie reduzida
N_2	0	-5	nitrogênio
NO	+2	-3	nitrogênio
N_2O	+1	-4	nitrogênio
H_2	—	—	hidrogênio (+1 $\rightarrow$ 0)

Em todos os quatro casos o Mg é oxidado ($0 \rightarrow +2$); o que muda é *quem* é reduzido. Exemplos balanceados:



(a) — Falsa

Todas as quatro são reações de oxirredução: em todas o magnésio metálico é oxidado a Mg^{2+} . A alternativa exclui arbitrariamente NO e N_2O .

(b) — Verdadeira

“Redução de +5 para +1” é exatamente a formação de N_2O . E o gráfico mostra que, em toda a faixa de 2 a 18 %, a curva do N_2O é a mais baixa — menor porcentagem molar de produto. A leitura termodinâmica: a proporção dos produtos reflete a competição entre processos paralelos. O que produz *menos* produto é o que tem a menor queda de energia livre de Gibbs, ou seja, é o *menos* favorável:

$$\Delta G^\circ = -nF \Delta E^\circ$$

(c) — Falsa

Composições molares iguais indicam ΔG° **iguais**, não ΔE° iguais. A ponte entre as duas grandezas carrega o fator n :

$$\Delta E^\circ = \frac{-\Delta G^\circ}{nF}$$

Como o número de elétrons transferidos difere em cada caso ($n = 2$ para H_2 , $n = 6$ para NO , $n = 8$ para N_2O , $n = 10$ para N_2), ΔG° **igual implica** ΔE° **diferente**. É justamente o inverso do que a alternativa afirma.

(d) — Falsa

Erro de leitura do gráfico: acima de 16 % quem domina é o H_2 , não o NO .

(e) — Falsa

Mesma armadilha da (c). O critério termodinâmico de espontaneidade é ΔG° , e ele não é monotônico em ΔE° quando n varia. Uma semirreação com ΔE° menor pode ter ΔG° mais negativo se mover mais elétrons.

Resposta

Alternativa (b)

Questão 3

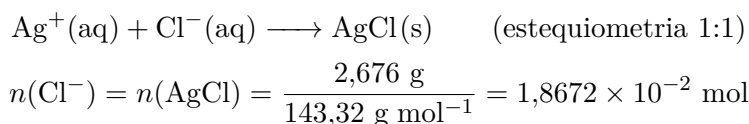
Uma amostra de 0,930 g de uma mistura de NaCl e MgCl_2 foi dissolvida em água. A adição de excesso de $\text{AgNO}_3(\text{aq})$ precipitou todo o cloreto como $\text{AgCl}(\text{s})$. A massa do precipitado seco foi 2,676 g. Qual foi a porcentagem em massa de NaCl na mistura original?

- a) 45,7 %
- b) 16,9 %
- c) 29,2 %
- d) 23,8 %
- e) 39,8 %

Resolução comentada

Estratégia. Todo o cloreto dos *dois* sais vira AgCl. A massa do precipitado é, portanto, um contador de mols de Cl^- . Com duas equações (massa total e mols de cloreto) e duas incógnitas, o sistema fecha.

Passo 1 — quanto cloreto havia



Passo 2 — montar o sistema

Seja x a massa de NaCl. Então a massa de MgCl_2 é $0,930 - x$. Cada mol de NaCl traz 1 mol de Cl^- ; cada mol de MgCl_2 traz 2:

$$\underbrace{\frac{x}{58,44}}_{\text{Cl}^- \text{ do NaCl}} + \underbrace{\frac{2(0,930 - x)}{95,21}}_{\text{Cl}^- \text{ do MgCl}_2} = 1,8672 \times 10^{-2}$$

Passo 3 — resolver

$$\begin{aligned} 0,017112x + 0,021006(0,930 - x) &= 0,018672 \\ 0,017112x + 0,019536 - 0,021006x &= 0,018672 \\ -0,003894x &= -0,000864 \\ x &= 0,2218 \text{ g} \end{aligned}$$

Passo 4 — porcentagem

$$\%m(\text{NaCl}) = \frac{0,2218 \text{ g}}{0,930 \text{ g}} \times 100 \% = 23,9 \%$$

Conferência. $m(\text{MgCl}_2) = 0,708 \text{ g} \Rightarrow n = 7,44 \times 10^{-3} \text{ mol} \Rightarrow 1,488 \times 10^{-2} \text{ mol de } \text{Cl}^-$; $n(\text{NaCl}) = 3,80 \times 10^{-3} \text{ mol}$. Soma: $1,868 \times 10^{-2} \text{ mol} \checkmark$.

Sobre a resolução oficial

O gabarito assinala corretamente a alternativa (d), mas sua aritmética (que arredonda $M(\text{NaCl})$ a 58,5, $M(\text{MgCl}_2)$ a 95,3 e $M(\text{AgCl})$ a 143,2, e ainda trunca os coeficientes intermediários) desemboca em 22,7 % — valor que não corresponde a alternativa nenhuma. O sistema é **mal condicionado**: o coeficiente de x resulta da diferença $0,017112 - 0,021006$, dois números próximos, de modo que erros na quarta casa se amplificam por um fator ≈ 5 no resultado final. Com massas molares completas o valor é 23,9 %, que arredonda para a alternativa (d).

Resposta

Alternativa (d) 23,8 %

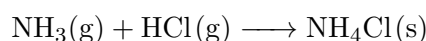
Questão 4

Um recipiente de 2,5 L contendo amônia gasosa a 0,78 atm e 18,5 °C foi conectado a outro de 1,4 L com cloreto de hidrogênio gasoso a 0,93 atm e 18,5 °C. A combinação desses gases leva à formação de cloreto de amônio sólido. Qual a massa aproximada formada desse composto, o gás que sobrou e sua pressão?

- a) 1,44 g; amônia; 0,166 atm.
- b) 3,19 g; cloreto de hidrogênio; 0,332 atm.
- c) 1,44 g; cloreto de hidrogênio; 0,332 atm.
- d) 1,44 g; amônia; 0,332 atm.
- e) 2,91 g; amônia; 0,166 atm.

Resolução comentada

Este é o clássico experimento do “anel de fumaça”: NH_3 e HCl gasosos se encontram e precipitam NH_4Cl sólido — sólido branco que *sai* da fase gasosa, reduzindo drasticamente a pressão total.



Passo 1 — mols de cada gás antes da conexão

$T = 18,5 + 273,15 = 291,65 \text{ K}$, e $RT = 0,082 \times 291,65 = 23,92 \text{ atm L mol}^{-1}$.

$$n(\text{NH}_3) = \frac{pV}{RT} = \frac{0,78 \times 2,5}{23,92} = \frac{1,950}{23,92} = 8,15 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

$$n(\text{HCl}) = \frac{0,93 \times 1,4}{23,92} = \frac{1,302}{23,92} = 5,44 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

Passo 2 — reagente limitante

A estequiometria é 1:1, então basta comparar os mols diretamente:

$$n(\text{HCl}) = 0,0544 < n(\text{NH}_3) = 0,0815 \quad \Rightarrow \quad \text{HCl é o limitante}$$

Passo 3 — massa de NH_4Cl

$$n(\text{NH}_4\text{Cl}) = n(\text{HCl}) = 5,44 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

$$M(\text{NH}_4\text{Cl}) = 14,01 + 4(1,008) + 35,45 = 53,49 \text{ g mol}^{-1}$$

$$m = (5,44 \times 10^{-2})(53,49) = 2,91 \text{ g}$$

Passo 4 — o gás em excesso e sua pressão

Sobra amônia:

$$n(\text{NH}_3)_{\text{rem}} = 0,0815 - 0,0544 = 2,71 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

O ponto sutil: agora os recipientes estão **conectados**, então o volume disponível é a soma, $V = 2,5 + 1,4 = 3,9 \text{ L}$. O NH_4Cl é sólido e não contribui para a pressão.

$$p(\text{NH}_3) = \frac{nRT}{V} = \frac{(2,71 \times 10^{-2})(23,92)}{3,9} = \frac{0,6483}{3,9} = 0,166 \text{ atm}$$

Distratores

As alternativas com 1,44 g usam metade dos mols; a de 0,332 atm esquece de somar os volumes; (b) e (c) erram o reagente limitante.

Resposta

Alternativa (e) 2,91 g; NH_3 ; 0,166 atm

Questão 5

O raio covalente do hidrogênio é de 74 pm. Suponha que os átomos de hidrogênio possam ser dispostos lado a lado em uma única linha. Qual é a massa de uma linha de átomos de hidrogênio com exatamente 10 cm de comprimento?

- a) $7,4 \times 10^{-11}$ g
- b) $7,4 \times 10^{-10}$ g
- c) $2,3 \times 10^{-15}$ g
- d) $1,1 \times 10^{-21}$ g
- e) $1,1 \times 10^{-15}$ g

Resolução comentada

A ideia. Cada átomo ocupa, ao longo da linha, um comprimento igual ao seu **diâmetro** — não ao raio. Esse é o único ponto onde a questão pode derrubar o candidato, e é exatamente o erro que gera a alternativa (c).

Passo 1 — diâmetro do átomo

$$d_{\text{H}} = 2r_{\text{H}} = 2 \times 74 \text{ pm} = 148 \text{ pm}$$

Convertendo para centímetros ($1 \text{ pm} = 10^{-12} \text{ m} = 10^{-10} \text{ cm}$):

$$d_{\text{H}} = 148 \times 10^{-10} \text{ cm} = 1,48 \times 10^{-8} \text{ cm}$$

Passo 2 — quantos átomos cabem em 10 cm

$$N = \frac{10 \text{ cm}}{1,48 \times 10^{-8} \text{ cm}} = 6,757 \times 10^8 \text{ átomos}$$

Passo 3 — converter para mols

$$n = \frac{N}{N_A} = \frac{6,757 \times 10^8}{6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}} = 1,122 \times 10^{-15} \text{ mol}$$

Passo 4 — massa

$$m = n M = (1,122 \times 10^{-15} \text{ mol})(1,008 \text{ g mol}^{-1}) = 1,13 \times 10^{-15} \text{ g}$$

Ordem de grandeza

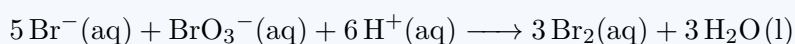
Um fio de 10 cm com um único átomo de espessura pesa cerca de um femtograma. Para comparação, uma bactéria típica pesa $\sim 10^{-12}$ g — mil vezes mais. É uma boa medida de quão pouca matéria existe em uma dimensão só.

Resposta

Alternativa (e) $1,1 \times 10^{-15} \text{ g}$

Questão 6

Considere a reação e sua lei de velocidade experimental:



$$v = k [\text{Br}^{-}] [\text{BrO}_3^{-}] [\text{H}^{+}]^2$$

Qual afirmação está correta?

- a) A ordem geral é 12.
- b) Dobrando a concentração de Br^{-} e de BrO_3^{-} e reduzindo à metade a de H^{+} , a velocidade não se altera.
- c) A unidade da constante k é $\text{mol dm}^{-3} \text{s}^{-1}$.
- d) Uma alteração na concentração de Br^{-} ou BrO_3^{-} não afeta a velocidade.
- e) Dobrando a concentração de Br^{-} ou de BrO_3^{-} e reduzindo à metade a de H^{+} , a velocidade não se altera.

Resolução comentada

Princípio. A lei de velocidade é *experimental*: os expoentes não vêm dos coeficientes estequiométricos. Aqui, apesar dos coeficientes 5, 1 e 6, as ordens parciais são 1, 1 e 2.

(a) — Falsa

A ordem geral é a **soma** dos expoentes:

$$n_{\text{total}} = 1 + 1 + 2 = 4$$

O valor 12 viria de somar os coeficientes estequiométricos ($5 + 1 + 6$) — exatamente o erro que a questão quer flagrar.

(b) — Verdadeira

Aplicando os três fatores simultaneamente:

$$v' = k (2[\text{Br}^-]) (2[\text{BrO}_3^-]) \left(\frac{[\text{H}^+]}{2} \right)^2 = k [\text{Br}^-][\text{BrO}_3^-][\text{H}^+]^2 \times \frac{2 \times 2}{4} = v$$

Os fatores se cancelam exatamente: $\frac{4}{4} = 1$. A velocidade **não muda**.

(c) — Falsa

Isolando k :

$$k = \frac{v}{[\text{Br}^-][\text{BrO}_3^-][\text{H}^+]^2}$$

$$[k] = \frac{\text{mol dm}^{-3} \text{s}^{-1}}{(\text{mol dm}^{-3})^4} = \text{mol}^{-3} \text{dm}^9 \text{s}^{-1}$$

A regra geral: para ordem total n , $[k] = (\text{mol dm}^{-3})^{1-n} \text{s}^{-1}$. Com $n = 4$ isso dá $(\text{mol dm}^{-3})^{-3} \text{s}^{-1} \checkmark$. A unidade $\text{mol dm}^{-3} \text{s}^{-1}$ é a da *velocidade*, e só coincidiria com a de k se a reação fosse de ordem zero.

(d) — Falsa

Ambas aparecem na lei com expoente 1: dobrar qualquer uma **dobra** v .

$$v' = k (2[\text{Br}^-])[\text{BrO}_3^-][\text{H}^+]^2 = 2v$$

(e) — Falsa

Note o “ou” no lugar do “e”. Alterando apenas uma das duas:

$$v' = k (2[\text{Br}^-]) [\text{BrO}_3^-] \left(\frac{[\text{H}^+]}{2} \right)^2 = \frac{2}{4} v = \frac{v}{2}$$

A velocidade cai pela metade. A diferença entre (b) e (e) é uma única conjunção.

Sobre a resolução oficial

O gabarito escreve, no item (c), a fração invertida ($k = [\text{Br}^-][\text{BrO}_3^-][\text{H}^+]^2/v$) e conclui $\text{mol}^3 \text{dm}^{-9} \text{s}$. O veredito (“FALSA”) está certo, mas a unidade correta de k é a recíproca disso: $\text{mol}^{-3} \text{dm}^9 \text{s}^{-1}$.

Resposta

Alternativa (b)

Questão 7

O Fleróvio (Fl) é um elemento químico artificial, de número atômico 114, situado na Tabela Periódica imediatamente abaixo do chumbo. Até o momento sintetizaram-se apenas alguns átomos, e a aparência física de uma amostra maior ainda não é conhecida. Com base em sua posição, o elemento 114 é mais provável que seja um:

- a) Metal cinza-prateado.
- b) Líquido volátil avermelhado.
- c) Gás verde-amarelo pálido.
- d) Cristal incolor.
- e) Sólido em pó preto.

Resolução comentada

Passo 1 — localizar o elemento. Abaixo do chumbo ($Z = 82$) significa **Grupo 14**, período 7. Confirmação pela distribuição eletrônica: o fleróvio termina em $7s^2 5f^{14} 6d^{10} 7p^2$ — dois elétrons no subnível p , assinatura do Grupo 14.

Passo 2 — a tendência descendente do Grupo 14

Percorrendo a família de cima para baixo, o **caráter metálico aumenta**:

Z	Elemento	Caráter	Aspecto
6	C	não metal	grafita preta / diamante incolor
14	Si	semimetal	sólido cinza com brilho metálico
32	Ge	semimetal	sólido branco-acinzentado, quebradiço
50	Sn	metal	branco-prateado, dúctil
82	Pb	metal	cinza-azulado, mole
114	Fl	metal (previsto)	cinza-prateado

A causa física: descendo o grupo, o raio atômico cresce e a energia de ionização cai, de modo que os elétrons de valência se deslocalizam com mais facilidade — condição para a ligação metálica.

Passo 3 — extrapolação

Do estanho para baixo os elementos já são metais sólidos, cinza-prateados. O fleróvio, imediatamente abaixo do chumbo, deve seguir o mesmo padrão.

Descartando as demais

- (b) Líquido volátil avermelhado descreve o Br_2 — halogênio, Grupo 17.
- (c) Gás verde-amarelo pálido é o Cl_2 — também Grupo 17.
- (d) Cristal incolor sugere sólido iônico ou molecular, não metal.
- (e) Sólido em pó preto lembra o carbono amorfo, topo do grupo — justamente o extremo oposto da tendência.

Um detalhe que a questão não cobra

Cálculos relativísticos sugerem que o fleróvio pode ser *anormalmente* volátil e pouco reativo — quase um “gás nobre metálico” — por causa da forte estabilização relativística do subnível 7s e da divisão do 7p. Mas a questão pede explicitamente a previsão *com base na posição na Tabela Periódica*, e essa extrapolação leva a (a).

Resposta

Alternativa (a) metal cinza-prateado

Questão 8

A reação abaixo indica a possibilidade de obtenção de hidrogênio a partir do monóxido de carbono:



Analisando os dados, afirma-se:

- I. Um aumento da pressão total sobre o sistema não altera o estado de equilíbrio;
- II. Uma diminuição da temperatura favorece o aumento na produção de gás hidrogênio;
- III. O valor de $K_p > K_C$ nas condições dadas;
- IV. A concentração final de cada componente no equilíbrio, quando se misturam um mol de cada reagente com dois mols de cada produto, na temperatura da experiência, em balão de 1 L, é $[\text{CO}] = [\text{H}_2\text{O}] = 0,46 \text{ mol L}^{-1}$ e $[\text{CO}_2] = [\text{H}_2] = 2,54 \text{ mol L}^{-1}$.

Estão corretas as afirmações:

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

Resolução comentada

Esta é a *water-gas shift reaction*, etapa industrial clássica na produção de hidrogênio. Vamos julgar as quatro afirmações.

I — Verdadeira

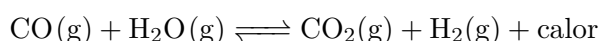
Contando mols de gás nos dois lados:

$$\Delta n_{\text{gás}} = \underbrace{(1 + 1)}_{\text{produtos}} - \underbrace{(1 + 1)}_{\text{reagentes}} = 0$$

Pelo Princípio de Le Chatelier, uma compressão desloca o equilíbrio para o lado de *menor* número de mols gasosos. Com $\Delta n = 0$ não existe esse lado, e a pressão não desloca nada.

II — Verdadeira

$\Delta H^\circ < 0$: a reação direta é **exotérmica**. Tratando o calor como produto,



Resfriar remove “produto”, deslocando o equilíbrio para a **direita** — mais H_2 .

III — Falsa

A relação entre as duas constantes é

$$K_p = K_C (RT)^{\Delta n_{\text{gás}}}$$

Como $\Delta n_{\text{gás}} = 0$, temos $(RT)^0 = 1$ e portanto

$$K_p = K_C = 0,625$$

Não há desigualdade.

IV — Falsa

Estado inicial: $[\text{CO}] = [\text{H}_2\text{O}] = 1,00$ e $[\text{CO}_2] = [\text{H}_2] = 2,00 \text{ mol L}^{-1}$ (o balão tem 1 L, então mols e concentrações coincidem).

Primeiro, o sentido do deslocamento. O quociente de reação:

$$Q = \frac{[\text{CO}_2][\text{H}_2]}{[\text{CO}][\text{H}_2\text{O}]} = \frac{2,00 \times 2,00}{1,00 \times 1,00} = 4,00$$

Como $Q = 4,00 > K_C = 0,625$, há excesso de produtos: o equilíbrio se desloca para a **esquerda**. Já aqui a afirmação IV falha, pois ela propõe $[\text{CO}]$ *caindo* de 1,00 para 0,46 — deslocamento para a direita.

Agora o cálculo completo. Seja x o avanço no sentido inverso:

	CO	H ₂ O	CO ₂	H ₂
Início	1,00	1,00	2,00	2,00
Variação	+x	+x	-x	-x
Equilíbrio	1,00 + x	1,00 + x	2,00 - x	2,00 - x

$$K_C = \frac{(2,00 - x)^2}{(1,00 + x)^2} = 0,625$$

Como ambos os lados são quadrados perfeitos, extrai-se a raiz diretamente:

$$\frac{2,00 - x}{1,00 + x} = \sqrt{0,625} = 0,7906$$

$$2,00 - x = 0,7906 + 0,7906x \implies 1,2094 = 1,7906x \implies x = 0,675$$

$$[\text{CO}] = [\text{H}_2\text{O}] = 1,68 \text{ mol L}^{-1} \quad [\text{CO}_2] = [\text{H}_2] = 1,32 \text{ mol L}^{-1}$$

Verificação: $\frac{(1,32)^2}{(1,68)^2} = \frac{1,742}{2,822} = 0,617 \approx K_C \checkmark$

Os valores de IV (0,46 e 2,54) dariam $Q = (2,54/0,46)^2 = 30,5$, quase 50 vezes o K_C . Falsa.

Conclusão

Corretas: **I e II**.

Sobre a resolução oficial

O gabarito marca (c) corretamente, mas ao refutar IV apresenta $[\text{CO}] = [\text{H}_2\text{O}] = 2,1$ e $[\text{CO}_2] = [\text{H}_2] = 0,9 \text{ mol L}^{-1}$. O balanço de matéria fecha ($2,1 + 0,9 = 3,0$), mas eles não satisfazem a constante: $(0,9/2,1)^2 = 0,18$, contra os 0,625 exigidos. Trata-se de um deslocamento excessivo. O valor correto é $x = 0,675$, levando a 1,68 e 1,32 mol L^{-1} . De todo modo, a afirmação IV é falsa por qualquer dos dois caminhos, e a alternativa (c) permanece.

Resposta

Alternativa (c) I e II apenas

Questão 9

Os gráficos abaixo foram construídos após a avaliação da variação na temperatura de congelamento de duas soluções aquosas: uma constituída pelo soluto A e outra pelo soluto B. As retas obtidas foram:

$$\Delta T_A = -5,58 \times W \quad \Delta T_B = -1,86 \times W$$

com W em mol kg^{-1} e ΔT em $^{\circ}\text{C}$. Considerando as informações contidas nos gráficos, os solutos A e B eram respectivamente:

- Brometo de cálcio e cloreto férrico.
- Cloreto de potássio e sulfato de sódio.
- Glicose e cloreto de sódio.
- Sacarose e glicose.
- Iodeto de potássio e sacarose.

Resolução comentada

A lei em jogo. O abaixamento crioscópico é uma propriedade *coligativa*: depende apenas do **número de partículas** dissolvidas, nunca da natureza química delas.

$$\Delta T_c = -i K_f W$$

onde $K_f(\text{H}_2\text{O}) = 1,86 \text{ } ^\circ\text{C kg mol}^{-1}$ e i é o **fator de van't Hoff** — o número de partículas liberadas por fórmula dissolvida.

Passo 1 — extrair i dos coeficientes angulares

O coeficiente angular de cada reta é $-i K_f$:

$$i_B = \frac{1,86}{1,86} = 1 \qquad i_A = \frac{5,58}{1,86} = 3$$

Passo 2 — traduzir

- **Soluto B** ($i = 1$): **não eletrólito** — dissolve-se como molécula intacta. Açúcares (glicose, sacarose), ureia, álcoois.
- **Soluto A** ($i = 3$): eletrólito que libera **três** íons. Exemplos: CaBr_2 , MgCl_2 , K_2SO_4 , Na_2SO_4 .

Passo 3 — testar as alternativas

	Soluto A	i_A	Soluto B	i_B
(a)	CaBr_2	3 ✓	FeCl_3	4 ×
(b)	KCl	2 ×	Na_2SO_4	3 ×
(c)	glicose	1 ×	NaCl	2 ×
(d)	sacarose	1 ×	glicose	1 ×
(e)	KI	2	sacarose	1 ✓

Passo 4 — decidir

A restrição decisiva é o soluto B, cujo $i = 1$ está *exatamente* determinado pelo coeficiente 1,86: B tem de ser um não eletrólito. Isso elimina (a), (b) e (c) de imediato. Entre (d) e (e), a (d) põe dois não eletrólitos — retas coincidentes, incompatível com o gráfico, que mostra A descendo três vezes mais rápido.

Resta a (e): KI é eletrólito forte (dissocia em K^+ e I^- , aumentando o número de partículas) e a sacarose é molecular. A ordem qualitativa é a única correta entre as cinco.



Falha de elaboração do gráfico

Aqui há uma inconsistência real. O coeficiente $-5,58$ exige $i_A = 3$, mas o KI da alternativa (e) fornece $i = 2$, o que daria $\Delta T_A = -3,72 \times W$. Nenhuma das cinco alternativas oferece o par correto ($i_A = 3$, $i_B = 1$) — seria preciso algo como “brometo de cálcio e sacarose”. Isto é, os valores numéricos do gráfico e o rol de alternativas foram construídos com critérios diferentes. A questão só se resolve pela leitura **qualitativa** que o próprio gabarito oficial propõe: “na mesma concentração, a solução com maior ΔT é a que tem maior número de partículas”. Sob esse critério (e) é a única resposta possível, e é a assinalada.

Resposta

Alternativa (e) KI e sacarose

Questão 10

Segundo o cientista da NASA James Hansen, a temperatura da Terra alcançou nas últimas décadas uma rápida ascensão de cerca de 0,2 °C, fenômeno que não ocorria desde a última era glacial. Com base nesses estudos, são **consequências** do aquecimento global:

- I. Devastação das florestas e savanas.
- II. Redução do volume das geleiras alpinas e das calotas glaciais.
- III. Maior possibilidade de formação de tempestades e ciclones no Atlântico Norte e Sul.
- IV. Redução da acidez das chuvas.
- V. Transgressão marinha sobre partes das faixas costeiras.
- VI. Rebaixamento do nível dos oceanos e consequente expansão das áreas litorâneas.
- VII. Aumento do risco de degradação dos ecossistemas coralíneos.

A alternativa que apresenta **apenas** as consequências desse fenômeno é:

- a) II, III, V e VII, apenas.
- b) I, II, III, IV, VI e VII.
- c) I, III, IV e VI, apenas.
- d) II, IV, VI e VII, apenas.
- e) II, III e VI, apenas.

Resolução comentada

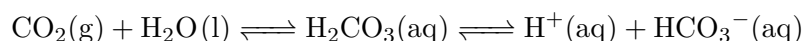
O filtro da questão. O comando pede *consequências*. Dois tipos de item devem ser eliminados: os que são **causas** do aquecimento e os que são **fisicamente incompatíveis** com ele.

Item por item

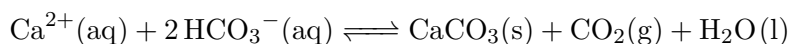
- **I — Devastação de florestas e savanas: CAUSA.** O desmatamento libera CO₂ estocado na biomassa e reduz o sumidouro de carbono. É um dos motores do efeito estufa intensificado, não um produto dele.
- **II — Redução das geleiras: consequência ✓.** Fusão do gelo é a resposta térmica mais direta possível.
- **III — Mais tempestades e ciclones: consequência ✓.** Ciclones tropicais se alimentam do calor latente do oceano; águas superficiais mais quentes fornecem mais energia e mais vapor.
- **IV — Redução da acidez das chuvas: INCORRETO.** Chuva ácida é fenômeno distinto, ligado a SO₂ e NO_x:



Se algo, o aumento de CO₂ *acidifica* a água da chuva e sobretudo os oceanos:



- **V — Transgressão marinha: consequência ✓.** O avanço do mar sobre o continente resulta de dois efeitos somados: o degelo continental e a *expansão térmica* da água oceânica, que responde por parcela comparável da elevação.
- **VI — Rebaixamento do nível dos oceanos: INCORRETO.** É o oposto exato de V. Não pode haver transgressão marinha e rebaixamento simultâneos.
- **VII — Degradação dos corais: consequência ✓.** Duplo mecanismo: o estresse térmico provoca o *branqueamento* (expulsão das zooxantelas simbióticas), e a acidificação dificulta a precipitação do esqueleto calcário:



O aumento de CO_2 desloca este equilíbrio para a esquerda, dissolvendo carbonato.

Fechamento

Consequências: **II, III, V e VII.** Note que V e VI são mutuamente excludentes — qualquer alternativa que contenha VI está errada, o que elimina (b), (c), (d) e (e) de uma só vez.

Resposta

Alternativa (a) II, III, V e VII

Parte B

Questões Analítico-Expositivas

Questão 11

A franquia Marvel Comics® usa dois metais fictícios: o *adamantium* (esqueleto e garras do Wolverine) e o *vibranium* (armadura do Pantera Negra e escudo do Capitão América). Considere esses metais fictícios e responda:

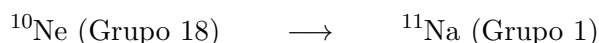
- Levando-se em conta a atual Tabela Periódica, justifique o fato de não ser possível a inserção de uma nova família na mesma, como, por exemplo, a família 19, situada logo após a família dos gases nobres.
- Explique como a temperatura influi na condutividade elétrica de um condutor metálico e de um semicondutor.
- Quais as propriedades físicas comumente apresentadas pelos metais? Quais são as características estruturais responsáveis por essas propriedades?
- O *vibranium* apresenta alta resistência mecânica, baixa densidade e é um isolante elétrico. Isso por si só é uma contradição. Explique.

- e) O *adamantium* apresenta alta densidade e alta resistência mecânica. Conforme a HQ, uma vez resfriado não pode mais ser fundido ou moldado. Justifique esse fato.

Resolução comentada

(a) Por que não pode existir um Grupo 19

Primeiro argumento — a ordenação por Z não deixa vagas. A Tabela Periódica é ordenada por número atômico *crescente e inteiro*. Considere a fronteira entre o segundo e o terceiro períodos:



Um hipotético elemento do Grupo 19, situado *entre* eles, precisaria de um número atômico entre 10 e 11 — isto é, **fracionário**. Mas Z é a contagem de prótons do núcleo: é necessariamente inteiro. Não existe lacuna física a preencher.

Segundo argumento — o preenchimento dos subníveis já está esgotado. A posição de um elemento no bloco p reflete quantos elétrons ocupam esse subnível:

Grupo	13	14	15	16	17	18	19?
Config.	p^1	p^2	p^3	p^4	p^5	p^6	p^7

Um subnível p possui $\ell = 1$, logo $m_\ell \in \{-1, 0, +1\}$ — três orbitais. Pelo **Princípio da Exclusão de Pauli**, cada orbital comporta no máximo dois elétrons (spins opostos), num total de $2(2\ell + 1) = 6$. Um estado p^7 é **proibido**: o sétimo elétron não teria conjunto de números quânticos distinto de nenhum dos seis anteriores.

Depois de p^6 , o elétron seguinte inicia *novo período*, no subnível s da camada seguinte — e é exatamente por isso que o Grupo 18 é seguido pelo Grupo 1, não por um Grupo 19.

(b) Condutividade $\times$ temperatura: metal versus semicondutor

Os dois casos se comportam de maneira **oposta**, e a razão está em qual fator domina. A condutividade pode ser escrita como

$$\sigma = n q \mu$$

onde n é a densidade de portadores de carga, q a carga elementar e μ a mobilidade. Aquecer afeta os dois fatores de forma diferente em cada material.

Condutor metálico — σ diminui com T . Num metal, a banda de valência já está parcialmente preenchida: os elétrons deslocalizados existem em abundância, e n praticamente *não muda* com a temperatura. O que muda é μ : aquecer intensifica a vibração dos cátions em torno de suas posições no retículo (fônons), e essas vibrações **espalham** os elétrons em movimento. O livre caminho médio encurta, a mobilidade cai, e a resistividade cresce de modo aproximadamente linear:

$$\rho(T) \approx \rho_0 [1 + \alpha (T - T_0)]$$

Semicondutor — σ aumenta com T . Aqui a banda de valência está cheia e a de condução, vazia, separadas por uma lacuna de energia estreita ($E_g \approx 1,1$ eV para o Si; 0,67 eV para o Ge). A 0 K não há portadores. Aquecer fornece energia térmica suficiente para promover elétrons através da lacuna, e cada promoção cria *dois* portadores: um elétron na banda de condução e uma **lacuna** na de valência. A dependência é exponencial:

$$n \propto \exp\left(-\frac{E_g}{2k_B T}\right)$$

Esse crescimento exponencial de n supera com folga a queda de μ por espalhamento. Resultado líquido: a condutividade **sobe** com a temperatura.

	Metal	Semicondutor
Bandas	valência semipreenchida	lacuna estreita entre bandas
n com $T \uparrow$	praticamente constante	cresce exponencialmente
μ com $T \uparrow$	diminui (fônons)	diminui (fônons)
Efeito líquido	σ diminui	σ aumenta

Essa inversão de comportamento é, na prática, o critério experimental que distingue um metal de um semicondutor.

Sobre o gabarito oficial

No arquivo oficial, a “RESPOSTA” impressa sob o item (b) discute o *adamantium* e sua impossibilidade de refusão — que é o conteúdo do item (e). Trata-se de um deslocamento de texto na diagramação: o item (b), sobre condutividade *versus* temperatura, ficou sem resposta própria. A discussão acima supre essa lacuna.

(c) Propriedades físicas dos metais e suas causas estruturais

Propriedade	Origem estrutural
Alta condutividade elétrica	Elétrons de valência deslocalizados por todo o retículo formam um “mar de elétrons”, livres para se moverem sob campo elétrico.
Alta condutividade térmica	Os mesmos elétrons móveis transportam energia cinética rapidamente de uma região quente para uma fria.
Brilho metálico e opacidade	Os elétrons livres absorvem e reemitem a luz incidente em todo o espectro visível; a radiação não atravessa.
Maleabilidade e ductilidade	A ligação metálica é não direcional : planos de cátions podem deslizar uns sobre os outros e o mar de elétrons se reacomoda, mantendo a coesão.
Alta densidade	Estruturas de empacotamento compacto (CFC, HC), com números de coordenação 12, aproveitam 74 % do espaço disponível.
Pontos de fusão em geral elevados	A atração cátion–mar de elétrons é forte e coletiva; romper o retículo exige muita energia.

O denominador comum é um só modelo: **retículo cristalino de cátions imerso em um mar de elétrons deslocalizados**.

(d) A contradição do *vibranium*

O enunciado atribui ao *vibranium* três propriedades: alta resistência mecânica, baixa densidade e **isolamento elétrico**. As duas primeiras já tensionam uma com a outra; a terceira é incompatível com a própria definição de metal.

Contradição 1 — resistência alta com densidade baixa. Resistência mecânica elevada exige ligação metálica forte, o que por sua vez exige retículo compacto e cátions fortemente ligados. Empacotamento compacto implica, justamente, *alta* densidade. As duas propriedades são acopladas pela mesma causa estrutural e não podem ser escolhidas de forma independente.

Contradição 2 — a decisiva: metal isolante. A condutividade elétrica não é uma propriedade acessória dos metais; é a manifestação *direta* do mecanismo que os mantém coesos.

Não existe ligação metálica sem elétrons deslocalizados, e não existem elétrons deslocalizados sem condução elétrica.

Portanto, um material que fosse metálico o bastante para ter alta resistência mecânica seria necessariamente **condutor**. Um metal isolante é uma contradição em termos: se não conduz, não é metal.

(e) A contradição do *adamantium*

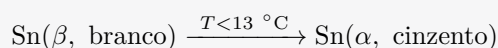
A HQ afirma que, uma vez resfriado, o *adamantium* não pode ser refundido nem remoldado. **Por que isso viola a teoria da ligação metálica.** Fusão e conformação mecânica são propriedades **reversíveis** dos metais, e ambas decorrem do mesmo fato: a ligação metálica é não direcional.

- **Refusão.** A fusão é uma transição de fase, governada por $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$. Ao atingir T_f , o retículo se desorganiza; ao resfriar, ele se reorganiza. O processo é reversível por natureza — não existe “fundir uma única vez”. Se um material funde a certa temperatura, ele voltará a fundir na mesma temperatura, quantas vezes se queira.
- **Remoldagem.** Deformar um metal significa deslizar planos cristalinos. Como o mar de elétrons não impõe direção preferencial à ligação, ele simplesmente acompanha o deslocamento e a coesão se mantém. É por isso que metais são dúcteis e maleáveis, e não quebradiços como os sólidos iônicos (onde o deslize aproxima íons de mesma carga e o cristal se fratura).

Um metal com alta densidade e alta resistência mecânica é, portanto, exatamente o tipo de material que *pode* ser fundido e conformado — só exigiria temperaturas e forças maiores.

A ressalva que o gabarito oficial concede

O material oficial registra que também será aceita a resposta que invoque **transição alotrópica ou reticular**. O exemplo canônico é a *peste do estanho*: abaixo de 13 °C o Sn branco (β , tetragonal, metálico) converte-se lentamente em Sn cinzento (α , estrutura tipo diamante, quebradiço e pulverulento):



Uma transição desse tipo, disparada pelo resfriamento, poderia em princípio destruir a trabalhabilidade do material. Ainda assim, ela não torna o metal imune à refusão: basta reaquecer acima da temperatura de transição para recuperar a forma metálica.

Resposta

- (a) Z é inteiro (não há lacuna entre Ne e Na) e o subnível p satura em p^6 — p^7 viola Pauli.
- (b) Metal: σ *diminui* com T (espalhamento por fônons). Semicondutor: σ *aumenta* com T (promoção exponencial de portadores através da lacuna).
- (c) Condutividade elétrica e térmica, brilho, opacidade, maleabilidade, ductilidade, alta densidade — todas oriundas do retículo de cátions imerso em mar de elétrons deslocalizados.
- (d) Sem elétrons deslocalizados não há ligação metálica; um metal isolante é impossível.
- (e) Fusão é reversível e a ligação metálica é não direcional: qualquer metal real pode ser refundido e remoldado.

Questão 12

Henry G. J. Moseley (1887–1915) estabeleceu o conceito de número atômico ao estudar os raios X emitidos pelos elementos. Os raios X emitidos por alguns elementos têm os seguintes comprimentos de onda:

Elemento	Comprimento de onda (Å)
Ne	14,610
Ca	3,358
Zn	1,435
Zr	0,786
Sn	0,491

- Calcule a frequência ν dos raios X emitidos por cada um dos elementos, em Hz. *Dado:* $c = 3 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$.
- Desenhe e analise o gráfico de $\sqrt{\nu}$ versus número atômico.
- Explique como a curva do item (b) permitiu a Moseley prever a existência de elementos ainda não descobertos.
- Use o resultado do item (b) para prever o comprimento de onda dos raios X emitidos pelo ferro.
- Se um elemento emite raios X com comprimento de onda de 0,980 Å, qual seria esse elemento?

Resolução comentada

(a) Frequências

Para radiação eletromagnética no vácuo, $c = \lambda\nu$, logo $\nu = c/\lambda$. Lembrando que $1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m}$ e $1 \text{ s}^{-1} = 1 \text{ Hz}$:

$$\nu(\text{Ne}) = \frac{3,00 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}}{14,610 \times 10^{-10} \text{ m}} = 2,053 \times 10^{17} \text{ Hz}$$

$$\nu(\text{Ca}) = \frac{3,00 \times 10^8}{3,358 \times 10^{-10}} = 8,934 \times 10^{17} \text{ Hz}$$

$$\nu(\text{Zn}) = \frac{3,00 \times 10^8}{1,435 \times 10^{-10}} = 2,091 \times 10^{18} \text{ Hz}$$

$$\nu(\text{Zr}) = \frac{3,00 \times 10^8}{0,786 \times 10^{-10}} = 3,817 \times 10^{18} \text{ Hz}$$

$$\nu(\text{Sn}) = \frac{3,00 \times 10^8}{0,491 \times 10^{-10}} = 6,110 \times 10^{18} \text{ Hz}$$

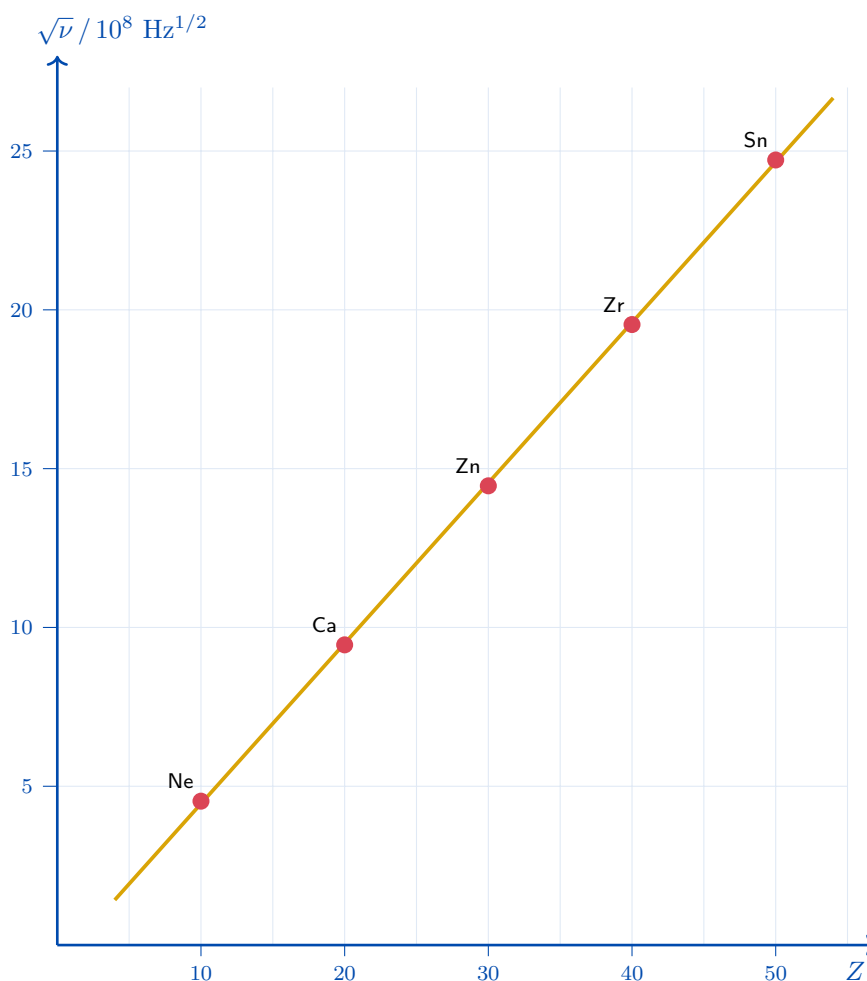
Erro de digitação no material oficial

O gabarito rotula *todas* as cinco linhas como “ $\nu(\text{Ne})$ ”. Os valores numéricos estão corretos e correspondem, na ordem, a Ne, Ca, Zn, Zr e Sn.

(b) O gráfico de Moseley

Tabulando Z contra $\sqrt{\nu}$ (em unidades de $10^8 \text{ Hz}^{1/2}$):

Elemento	Z	ν / Hz	$\sqrt{\nu} / 10^8 \text{ Hz}^{1/2}$
Ne	10	$2,053 \times 10^{17}$	4,531
Ca	20	$8,934 \times 10^{17}$	9,452
Zn	30	$2,091 \times 10^{18}$	14,459
Zr	40	$3,817 \times 10^{18}$	19,537
Sn	50	$6,110 \times 10^{18}$	24,718



Análise. Os cinco pontos caem sobre uma **reta**, e não sobre uma curva. Um ajuste por mínimos quadrados fornece

$$\sqrt{\nu} = (0,5046 Z - 0,598) \times 10^8 \text{ Hz}^{1/2}$$

isto é, $\sqrt{\nu}$ é **proporcional ao número atômico**. Essa é a **Lei de Moseley**, que se escreve na forma

$$\sqrt{\nu} = a(Z - b)$$

O parâmetro b (aqui $\approx 1,2$) é a *constante de blindagem*: o elétron que decai para a camada K não sente a carga nuclear inteira, pois o elétron remanescente naquela camada blinda parte dela.

(c) Como Moseley previu elementos desconhecidos

Antes de Moseley, a Tabela Periódica era ordenada por **massa atômica**, e essa ordenação apresentava anomalias conhecidas (Ar/K, Co/Ni, Te/I), resolvidas apenas por conveniência química. Ao mostrar que $\sqrt{\nu}$ cresce linearmente com uma grandeza *inteira*, Moseley demonstrou que a variável ordenadora correta é o número atômico — a carga do núcleo — e não a massa.

A consequência prática é direta. Como a relação é linear e Z assume apenas valores inteiros, cada elemento ocupa uma posição rigorosamente definida na reta. Medindo os raios X dos elementos conhecidos e ordenando-os, qualquer **salto** na sequência de inteiros denuncia uma *casa vazia*: um elemento que existe mas ainda não foi isolado.

Além disso, a reta permite **prever a frequência** que esse elemento faltante deverá emitir, dizendo aos experimentadores exatamente onde procurar. Foi assim que se fixaram as lacunas correspondentes aos elementos de $Z = 43$ (tecnécio), 61 (promécio), 72 (háfnio) e 75 (rênio), todos descobertos depois.

(d) Comprimento de onda dos raios X do ferro

O ferro tem $Z = 26$, situado entre o cálcio ($Z = 20$) e o zinco ($Z = 30$). Interpolando linearmente nesse intervalo:

$$\frac{\sqrt{\nu} - 9,452 \times 10^8}{14,459 \times 10^8 - 9,452 \times 10^8} = \frac{26 - 20}{30 - 20} = 0,600$$

$$\sqrt{\nu} = 9,452 \times 10^8 + 0,600 (5,007 \times 10^8) = 12,456 \times 10^8 \text{ Hz}^{1/2}$$

$$\nu = (12,456 \times 10^8)^2 = 1,551 \times 10^{18} \text{ Hz}$$

$$\lambda = \frac{c}{\nu} = \frac{3,00 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}}{1,551 \times 10^{18} \text{ s}^{-1}} = 1,93 \times 10^{-10} \text{ m}$$

$$\lambda(\text{Fe}) \approx 1,93 \text{ \AA}$$

Confronto com o valor real

O comprimento de onda experimental da linha $K\alpha$ do ferro é 1,936 Å — concordância de 0,3 % com a interpolação. Usando a reta global de mínimos quadrados do item (b) em vez da interpolação local, obtém-se 1,91 Å, ainda dentro de 1,3 %. A interpolação local é mais precisa aqui porque o intervalo Ca–Zn está mais próximo do ponto de interesse.

(e) Identificando o elemento desconhecido

$$\nu = \frac{c}{\lambda} = \frac{3,00 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}}{0,980 \times 10^{-10} \text{ m}} = 3,061 \times 10^{18} \text{ Hz}$$

$$\sqrt{\nu} = \sqrt{3,061 \times 10^{18}} = 17,496 \times 10^8 \text{ Hz}^{1/2}$$

Esse valor cai entre os do Zn (14,459) e do Zr (19,537). Interpolando:

$$\frac{17,496 - 14,459}{19,537 - 14,459} = \frac{Z - 30}{40 - 30} \implies \frac{3,037}{5,078} = 0,598$$

$$Z = 30 + 10 (0,598) = 35,98 \approx 36$$

Como Z é necessariamente inteiro, o resultado 35,98 arredonda de forma inequívoca para 36 — e é justamente esse o poder do método de Moseley: a medida espectroscópica identifica o elemento sem qualquer ambiguidade química.

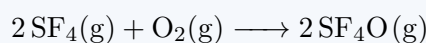
$$Z = 36 \implies \text{criptônio (Kr)}$$

Resposta

- (a) $2,053 \times 10^{17}$; $8,934 \times 10^{17}$; $2,091 \times 10^{18}$; $3,817 \times 10^{18}$; $6,110 \times 10^{18}$ Hz.
(b) Reta: $\sqrt{\nu} \propto Z$ (Lei de Moseley, $\sqrt{\nu} = a(Z - b)$).
(c) A linearidade em Z inteiro revela lacunas na sequência e prevê a frequência dos elementos faltantes.
(d) $\lambda(\text{Fe}) \approx 1,93 \text{ \AA}$.
(e) $Z = 36$ — criptônio.

Questão 13

O tetrafluoreto de enxofre (SF_4) reage vagarosamente com oxigênio para formar monóxido de tetrafluoreto de enxofre (SF_4O):



- a) Escreva a estrutura de Lewis para SF_4O na qual as cargas formais de todos os átomos sejam iguais a zero.
b) Determine o arranjo estrutural de SF_4O e a geometria molecular mais provável baseada nesse arranjo.
c) Use as entalpias médias de ligação para calcular a entalpia de reação e indique se a reação é endotérmica ou exotérmica.
d) A decomposição de uma amostra de SF_4 produz 4,43 g de flúor e 1,87 g de enxofre; a de SF_6 produz 4,45 g de flúor e 1,25 g de enxofre. Mostre que os dados são consistentes com a lei das proporções múltiplas.
e) O decafluoreto de dissulfeto decompõe-se a 150°C resultando nos fluoretos monossulfurados. Escreva a equação balanceada e identifique o Nox do enxofre em cada composto.

Dados

Ligação	Entalpia / kJ mol^{-1}
S=O	523
O=O	495
S-F	327
O-F	190
F-F	155
O-O	146

Resolução comentada**(a) Estrutura de Lewis com todas as cargas formais nulas**

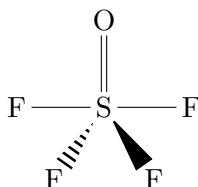
Contagem de elétrons de valência:

$$\underbrace{6}_{\text{S}} + \underbrace{4 \times 7}_{4\text{F}} + \underbrace{6}_{\text{O}} = 40 \text{ elétrons} = 20 \text{ pares}$$

A restrição “todas as cargas formais nulas” determina a estrutura de forma única. Recorde:

$$\text{CF} = e_{\text{valência}} - e_{\text{não ligantes}} - \frac{1}{2} e_{\text{ligantes}}$$

Para o oxigênio ter $\text{CF} = 0$ com 6 elétrons de valência, ele precisa de 4 elétrons não ligantes e $\frac{1}{2}(4) = 2$ — ou seja, uma **ligação dupla** S=O, não uma simples (que daria $\text{CF} = -1$ no O e $+1$ no S).



Verificação das cargas formais:

	S	F (cada)	O
Elétrons de valência	6	7	6
– elétrons não compartilhados	0	6	4
– $\frac{1}{2}$ compartilhados	6	1	2
Carga formal	0	0	0

Note que o enxofre fica com 12 elétrons ao seu redor — **octeto expandido**, permitido para elementos do terceiro período em diante, que dispõem de orbitais 3d energeticamente acessíveis.

(b) Arranjo eletrônico e geometria molecular

Contando domínios eletrônicos no enxofre (pela teoria VSEPR, uma ligação dupla conta como *um* domínio):

$$\underbrace{4}_{\text{S-F}} + \underbrace{1}_{\text{S=O}} + \underbrace{0}_{\text{pares isolados}} = 5 \text{ domínios}$$

Cinco domínios, zero pares isolados:

Arranjo eletrônico = **bipirâmide trigonal**

Como *todos* os cinco domínios são ligantes, a geometria molecular coincide com o arranjo: **bipirâmide trigonal**.

Onde fica o oxigênio. Na bipirâmide trigonal as posições não são equivalentes: as equatoriais têm três vizinhos a 90° , as axiais têm quatro. Domínios volumosos preferem a posição equatorial, menos congestionada. A ligação S=O, com densidade eletrônica maior que uma ligação simples, ocupa uma posição **equatorial**; os quatro flúores distribuem-se em duas posições axiais e duas equatoriais.

A distorção. A repulsão mais forte da dupla S=O empurra os flúores para longe dela: os ângulos F–S–F equatoriais fecham abaixo dos 120° ideais, e os axiais inclinam-se ligeiramente para o lado oposto ao oxigênio. Daí a descrição do gabarito oficial: **bipirâmide trigonal distorcida**.

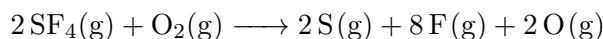
(c) Entalpia de reação por energias de ligação

O método: quebrar *todas* as ligações dos reagentes (endotérmico, +) e formar todas as dos produtos (exotérmico, –).

Inventário de ligações

Reagentes	Produtos
2 SF ₄ : 8 × S–F	2 SF ₄ O: 8 × S–F
1 O ₂ : 1 × O=O	2 × S=O

Etapla 1 — atomização dos reagentes



$$\Delta H_1 = 8 H(\text{S–F}) + H(\text{O=O}) = (8 \times 327 + 495) \text{ kJ mol}^{-1} = +3111 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Etapla 2 — formação dos produtos



$$\Delta H_2 = -[8 H(\text{S–F}) + 2 H(\text{S=O})] = -(8 \times 327 + 2 \times 523) \text{ kJ mol}^{-1} = -3662 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Soma (Lei de Hess)

$$\Delta_r H = \Delta H_1 + \Delta H_2 = (3111 - 3662) \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_r H = -551 \text{ kJ mol}^{-1} \quad (\text{exotérmica})$$

Um atalho que revela o essencial

As oito ligações S–F aparecem *idênticas* dos dois lados e se cancelam. A reação é, no fundo, apenas a troca de uma O=O por duas S=O:

$$\Delta_r H = H(\text{O=O}) - 2 H(\text{S=O}) = 495 - 1046 = -551 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Duas ligações S=O liberam mais energia do que custa romper uma O=O: é isso, e só isso, que torna a reação exotérmica.

(d) Lei das proporções múltiplas

O enunciado da lei (Dalton, 1803). Quando dois elementos formam mais de um composto, fixada a massa de um deles, as massas do outro que com ela se combinam estão entre si numa razão de **números inteiros pequenos**.

Passo 1 — normalizar por grama de enxofre

$$\left(\frac{m_F}{m_S}\right)_{SF_4} = \frac{4,43 \text{ g}}{1,87 \text{ g}} = 2,369$$

$$\left(\frac{m_F}{m_S}\right)_{SF_6} = \frac{4,45 \text{ g}}{1,25 \text{ g}} = 3,560$$

Passo 2 — razão entre as razões

$$\frac{2,369}{3,560} = 0,665 \approx \frac{2}{3} = \frac{4}{6}$$

Passo 3 — interpretar A razão 4:6 é exatamente a razão de átomos de flúor por átomo de enxofre nas duas fórmulas, SF_4 e SF_6 . Números inteiros e pequenos — a lei é obedecida.

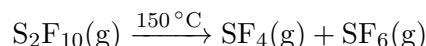
Conferência independente. A razão teórica seria

$$\frac{4 \times 19,00}{32,07} = 2,370 \quad \text{e} \quad \frac{6 \times 19,00}{32,07} = 3,555$$

contra os valores experimentais 2,369 e 3,560 — concordância na terceira casa.

(e) Decomposição do decafluoreto de dissulfeto

O composto é o S_2F_{10} . Sua decomposição térmica gera os dois fluoretos monossulfurados:



A equação já está balanceada: 2 enxofres e 10 flúores de cada lado.

Números de oxidação (o flúor é sempre -1 , por ser o elemento mais eletronegativo):

Composto	Nox do S	Cálculo
S_2F_{10}	+5	$2x + 10(-1) = 0 \Rightarrow x = +5$
SF_4	+4	$x + 4(-1) = 0 \Rightarrow x = +4$
SF_6	+6	$x + 6(-1) = 0 \Rightarrow x = +6$

Classificação da reação. O enxofre parte de $+5$ e vai *simultaneamente* para $+4$ (redução) e $+6$ (oxidação). Trata-se de uma reação de **desproporcionamento** (dismutação), na qual o mesmo elemento é oxidante e redutor:



O balanço eletrônico fecha: um elétron transferido de um átomo de enxofre para o outro.

Resposta

(a) S central com quatro ligações simples S–F e uma dupla S=O; octeto expandido ($12e^-$), todas as cargas formais nulas.

(b) 5 domínios, nenhum par isolado $\Rightarrow$ arranjo e geometria **bipiramidal trigonal** (distorcida,

com S=O equatorial).

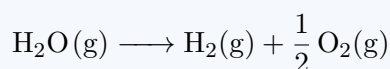
(c) $\Delta_r H = -551 \text{ kJ mol}^{-1}$ — **exotérmica**.

(d) $2,369 : 3,560 = 2:3 = 4:6 \checkmark$

(e) $\text{S}_2\text{F}_{10} \longrightarrow \text{SF}_4 + \text{SF}_6$; Nox $+5 \rightarrow +4$ e $+6$ (desproporcionamento).

Questão 14

O grau de dissociação α é a fração de reagente que se decompõe: sendo n a quantidade inicial e n_{eq} a quantidade em equilíbrio, $\alpha = (n - n_{eq})/n$. A energia de Gibbs padrão de reação para a decomposição



é $+118,08 \text{ kJ mol}^{-1}$ a 2300 K .

- Calcule a constante de equilíbrio a partir de $\Delta G_m^\circ = -RT \ln K$. Dado: $R = 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.
- Mostre que $\alpha = \left(\frac{2^{1/2} K}{p^{1/2}} \right)^{2/3}$.
- Calcule o grau de dissociação da H_2O a 2300 K e $1,00 \text{ bar}$.
- Calcule as frações molares das substâncias no equilíbrio.
- O grau de dissociação aumentará ou diminuirá se a pressão for duplicada à mesma temperatura? Qual efeito justifica o resultado?

Resolução comentada

(a) Constante de equilíbrio

$$\Delta G_m^\circ = -RT \ln K \implies \ln K = -\frac{\Delta G_m^\circ}{RT}$$

$$\ln K = -\frac{118,08 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1}}{(8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1})(2300 \text{ K})} = -\frac{118\,080}{19\,122} = -6,175$$

$$K = e^{-6,175} = 2,08 \times 10^{-3}$$

Leitura física. $\Delta G^\circ > 0$ e $K \ll 1$: a água é termodinamicamente estável mesmo a 2300 K . Só uma fração ínfima se decompõe — o que o item (c) vai quantificar.

(b) Deduzindo a expressão de α

Passo 1 — tabela de quantidades. Partindo de n mols de H_2O , com fração α decomposta:

	H ₂ O	H ₂	O ₂
Quantidade inicial	n	0	0
Varição	$-\alpha n$	$+\alpha n$	$+\frac{1}{2}\alpha n$
No equilíbrio	$(1 - \alpha)n$	αn	$\frac{1}{2}\alpha n$
Fração molar X_j	$\frac{1 - \alpha}{1 + \frac{1}{2}\alpha}$	$\frac{\alpha}{1 + \frac{1}{2}\alpha}$	$\frac{\frac{1}{2}\alpha}{1 + \frac{1}{2}\alpha}$

A quantidade total no equilíbrio é

$$n_{\text{total}} = (1 - \alpha)n + \alpha n + \frac{1}{2}\alpha n = \left(1 + \frac{1}{2}\alpha\right)n$$

Note que o total *cresce*: a reação converte 1 mol de gás em 1,5 mol. Esse é o fato que governará o item (e).

Passo 2 — montar K . Com $p_j = X_j p$ e escrevendo p no lugar de p/p° para aliviar a notação:

$$K = \frac{p(\text{H}_2) [p(\text{O}_2)]^{1/2}}{p(\text{H}_2\text{O})} = \frac{\left(\frac{\alpha p}{1 + \frac{1}{2}\alpha}\right) \left(\frac{\frac{1}{2}\alpha p}{1 + \frac{1}{2}\alpha}\right)^{1/2}}{\frac{(1 - \alpha)p}{1 + \frac{1}{2}\alpha}}$$

Passo 3 — simplificar. Cancelando $(1 + \frac{1}{2}\alpha)$ e agrupando as potências de p :

$$K = \frac{\alpha \left(\frac{1}{2}\alpha\right)^{1/2} p^{1/2}}{(1 - \alpha) \left(1 + \frac{1}{2}\alpha\right)^{1/2}}$$

Escrevendo $\left(1 + \frac{1}{2}\alpha\right)^{1/2} = \frac{(2 + \alpha)^{1/2}}{2^{1/2}}$ e $\left(\frac{1}{2}\alpha\right)^{1/2} = \frac{\alpha^{1/2}}{2^{1/2}}$, os dois fatores $2^{1/2}$ se cancelam:

$$K = \frac{\alpha^{3/2} p^{1/2}}{(1 - \alpha) (2 + \alpha)^{1/2}}$$

Esta é a expressão **exata**.

Passo 4 — aproximação para $\alpha \ll 1$. Quando a dissociação é pequena:

$$1 - \alpha \approx 1 \quad \text{e} \quad 2 + \alpha \approx 2$$

$$K \approx \frac{\alpha^{3/2} p^{1/2}}{2^{1/2}} \implies \alpha^{3/2} = \frac{2^{1/2} K}{p^{1/2}}$$

Elevando ambos os lados a $2/3$:

$$\alpha = \left(\frac{2^{1/2} K}{p^{1/2}}\right)^{2/3}$$

como se queria demonstrar.

(c) Grau de dissociação a 2300 K e 1,00 bar

Sob a condição padrão $p = 1,00$ bar, temos $p/p^\circ = 1,00$ e o denominador desaparece:

$$\alpha = \left(2^{1/2} K\right)^{2/3} = \left(1,414 \times 2,08 \times 10^{-3}\right)^{2/3} = \left(2,946 \times 10^{-3}\right)^{2/3}$$

$$\alpha = 0,0205 \quad (\approx 2,1 \%)$$

A hipótese $\alpha \ll 1$ usada em (b) se confirma *a posteriori*: com $\alpha = 0,02$, o erro de aproximar $1 - \alpha$ por 1 é de 2 %.

(d) Frações molares no equilíbrio

Com $\alpha = 0,0205$, o denominador comum vale $1 + \frac{1}{2}(0,0205) = 1,0103$:

$$X(\text{H}_2\text{O}) = \frac{1 - \alpha}{1 + \frac{1}{2}\alpha} = \frac{0,9795}{1,0103} = 0,9695$$

$$X(\text{H}_2) = \frac{\alpha}{1 + \frac{1}{2}\alpha} = \frac{0,0205}{1,0103} = 0,0203$$

$$X(\text{O}_2) = \frac{\frac{1}{2}\alpha}{1 + \frac{1}{2}\alpha} = \frac{0,01025}{1,0103} = 0,0101$$

Conferência: $0,9695 + 0,0203 + 0,0101 = 0,9999 \approx 1 \checkmark$. E a razão $X(\text{H}_2)/X(\text{O}_2) = 2:1$, como exige a estequiometria $\checkmark$.

(e) Efeito da duplicação da pressão

Via cálculo. Substituindo p por $2p$ na expressão de α :

$$\alpha' = \left(\frac{2^{1/2}K}{(2p)^{1/2}}\right)^{2/3} = \left(\frac{2^{1/2}K}{2^{1/2}p^{1/2}}\right)^{2/3} = \left(\frac{K}{p^{1/2}}\right)^{2/3}$$

Comparando com $\alpha = \left(2^{1/2}K/p^{1/2}\right)^{2/3}$:

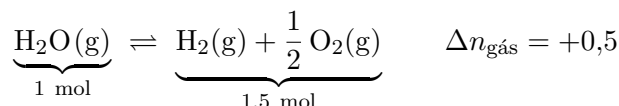
$$\frac{\alpha'}{\alpha} = \left(\frac{1}{2^{1/2}}\right)^{2/3} = 2^{-1/3} = 0,794$$

$$\alpha' = 0,794 \times 0,0205 = 0,0163$$

$$\alpha \text{ diminui de } 2,05 \% \text{ para } 1,63 \%$$

De modo geral, $\alpha \propto p^{-1/3}$: dissociação e pressão andam em sentidos opostos.

Via princípio de Le Chatelier. Aumentar a pressão significa comprimir o sistema. O equilíbrio responde deslocando-se para o lado de **menor número de mols gasosos**:



Como os produtos ocupam mais mols de gás, a compressão favorece o **reagente**: parte do H_2 e do O_2 se recombina em H_2O , e o grau de dissociação cai.

Por que o expoente é exatamente $-1/3$

A dependência $\alpha \propto p^{-1/3}$ não é arbitrária: o expoente $\frac{1}{2}$ de p na expressão de K é o próprio $\Delta n_{\text{gás}}$ da reação, e o $\frac{2}{3}$ vem do expoente $\frac{3}{2}$ de α , que por sua vez conta as 1,5 partículas geradas. Le Chatelier, aqui, é a versão qualitativa de uma relação que a termodinâmica fornece com número e tudo.

Resposta

(a) $K = 2,08 \times 10^{-3}$

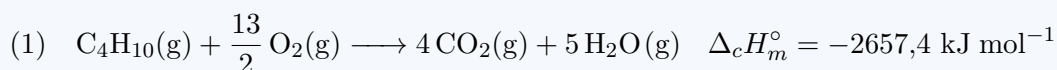
(b) $K = \frac{\alpha^{3/2} p^{1/2}}{(1-\alpha)(2+\alpha)^{1/2}}$; com $\alpha \ll 1$, $\alpha = \left(2^{1/2} K / p^{1/2}\right)^{2/3}$

(c) $\alpha = 0,0205$ ($\approx 2\%$)

(d) $X(\text{H}_2\text{O}) = 0,970$; $X(\text{H}_2) = 0,020$; $X(\text{O}_2) = 0,010$

(e) **Diminui** ($\alpha \propto p^{-1/3}$, cai para 0,0163); Le Chatelier: a compressão desloca o equilíbrio para o lado de menor número de mols gasosos, o reagente.**Questão 15**

Em um experimento para estimar a entalpia molar padrão de formação do butano a partir de seus elementos, os seguintes valores foram determinados por calorimetria:



- Qual é a variação de entalpia molar padrão de formação do butano?
- Faça um diagrama de entalpia representando a formação do butano.
- A partir de dados de entalpias de ligação e mudança de estado físico, estime a entalpia de formação para 1 mol de butano.
- Qual o erro percentual observado para as entalpias estimadas em (a) e (c)? A que você atribuiria tal erro? *Dado tabelado:* $\Delta_f H_m^\circ(\text{C}_4\text{H}_{10}, \text{g}) = -126,15 \text{ kJ mol}^{-1}$.
- O butano é o principal componente do GLP. Um botijão de 13 kg custa R\$ 70,00 e ocupa volume de 31 litros. Quando o fogão deixa de produzir chama a 25 °C, calcule a massa de GLP retida no botijão e a perda financeira na substituição.

Dados

Tipo de ligação	$\Delta H_m^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$
C–C	346,8
C–H	413,4
H–H	436,0
Mudança de estado físico	
C(grafita, s) $\rightarrow$ C(g)	716,7

Resolução comentada

(a) Entalpia de formação por Lei de Hess

A equação-alvo:



Manipulando as equações dadas:

- Equação (1) **invertida** — coloca o C_4H_{10} no lado dos produtos. O sinal de ΔH inverte: $-1 \times (-2657,4) = +2657,4$.
- Equação (2) **multiplicada por 4** — precisamos de 4 carbonos: $4 \times (-393,5) = -1574,0$.
- Equação (3) **multiplicada por $\frac{5}{2}$** — a equação fornece 2 mols de H_2O , e precisamos de 5: $\frac{5}{2} \times (-483,6) = -1209,0$.

Equação	$\Delta H / \text{kJ mol}^{-1}$
$4 \text{CO}_2\text{(g)} + 5 \text{H}_2\text{O(g)} \longrightarrow \text{C}_4\text{H}_{10}\text{(g)} + \frac{13}{2} \text{O}_2\text{(g)}$	+2657,4
$4 \text{C(s)} + 4 \text{O}_2\text{(g)} \longrightarrow 4 \text{CO}_2\text{(g)}$	-1574,0
$5 \text{H}_2\text{(g)} + \frac{5}{2} \text{O}_2\text{(g)} \longrightarrow 5 \text{H}_2\text{O(g)}$	-1209,0
$4 \text{C(s)} + 5 \text{H}_2\text{(g)} \longrightarrow \text{C}_4\text{H}_{10}\text{(g)}$	-125,6

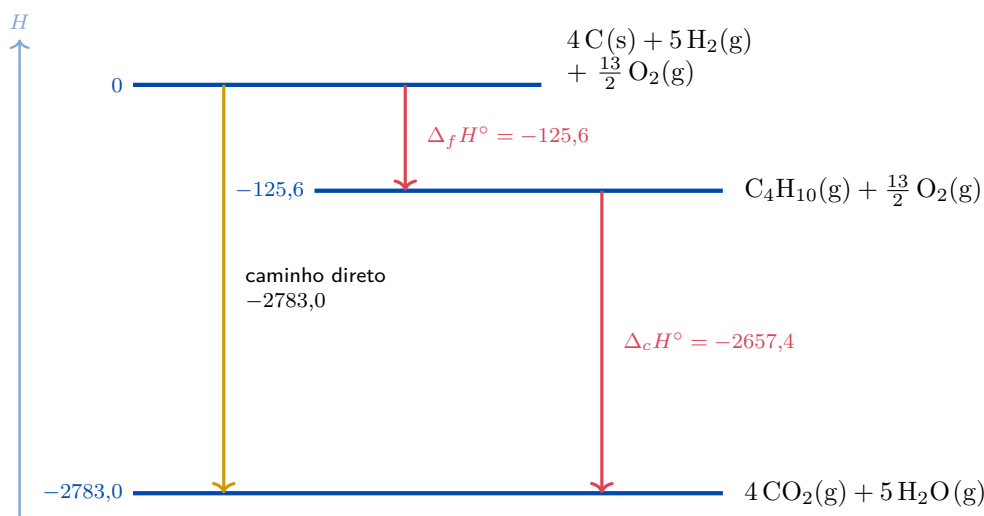
Conferindo o cancelamento: 4 CO_2 e 5 H_2O aparecem em lados opostos e se cancelam. O oxigênio: $4 + \frac{5}{2} = \frac{13}{2}$ à esquerda, contra $\frac{13}{2}$ à direita ✓.

$$\Delta_f H_m^\circ = (+2657,4 - 1574,0 - 1209,0) \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_f H_m^\circ(\text{C}_4\text{H}_{10}, g) = -125,6 \text{ kJ mol}^{-1}$$

(b) Diagrama de entalpia

Tomando os elementos em seus estados padrão como referência ($H = 0$), há dois caminhos do topo até o fundo — e ambos custam a mesma energia. É a própria Lei de Hess desenhada.



Valores em kJ mol^{-1} . A escala vertical não é linear: o degrau de formação (125,6) é vinte vezes menor que o de combustão (2657,4) e foi ampliado para permanecer visível.

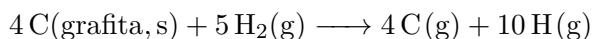
Leitura do diagrama. Ir dos elementos aos produtos de combustão custa $-2783,0 \text{ kJ mol}^{-1}$ tanto pelo caminho direto quanto passando pelo butano. Logo:

$$\Delta_f H^\circ + \Delta_c H^\circ = -2783,0 \implies \Delta_f H^\circ = -2783,0 - (-2657,4) = -125,6 \text{ kJ mol}^{-1}$$

(c) Estimativa por entalpias de ligação

A rota agora passa pelos **átomos gasosos isolados**: destruímos tudo, depois montamos a molécula.

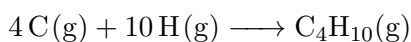
Etapla 1 — atomização dos elementos (endotérmica)



$$\begin{aligned} \Delta H_1 &= 4 \Delta H(\text{C, s} \rightarrow \text{g}) + 5 \Delta H(\text{H-H}) \\ &= (4 \times 716,7 + 5 \times 436,0) \text{ kJ mol}^{-1} \\ &= (2866,8 + 2180,0) \text{ kJ mol}^{-1} = +5046,8 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

Etapla 2 — montagem do butano (exotérmica)

Antes de somar, é preciso *contar* as ligações no $\text{CH}_3\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_3$: 3 ligações C–C (entre quatro carbonos em cadeia) e 10 ligações C–H.



$$\begin{aligned} \Delta H_2 &= -[3 \Delta H(\text{C-C}) + 10 \Delta H(\text{C-H})] \\ &= -(3 \times 346,8 + 10 \times 413,4) \text{ kJ mol}^{-1} \\ &= -(1040,4 + 4134,0) \text{ kJ mol}^{-1} = -5174,4 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

Soma

$$\Delta_f H_m^\circ = \Delta H_1 + \Delta H_2 = (+5046,8 - 5174,4) \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_f H_m^\circ(\text{C}_4\text{H}_{10}, \text{g}) = -127,6 \text{ kJ mol}^{-1}$$

(d) Erros percentuais e sua origem

$$\%E = \frac{\text{valor estimado} - \text{valor tabelado}}{\text{valor tabelado}} \times 100 \%$$

Item (a) — via calorimetria:

$$\%E_{(a)} = \frac{-125,6 - (-126,15)}{-126,15} \times 100 \% = \frac{+0,55}{-126,15} \times 100 \% = -0,44 \%$$

Item (c) — via energias de ligação:

$$\%E_{(c)} = \frac{-127,6 - (-126,15)}{-126,15} \times 100 \% = \frac{-1,45}{-126,15} \times 100 \% = +1,15 \%$$

Comparação: $|\%E_{(c)}| = 1,15 \% > |\%E_{(a)}| = 0,44 \%$. A estimativa por energias de ligação é a menos precisa — em cerca de duas vezes e meia.

Por quê. A diferença é conceitual, não de arredondamento.

Os dados de (a) vêm de **medidas calorimétricas diretas** das próprias substâncias envolvidas: são grandezas específicas do butano, do CO_2 e da H_2O .

Já as entalpias de ligação são **valores médios**, obtidos promediando a mesma ligação em dezenas de moléculas diferentes. Mas a energia de uma ligação C–H não é a mesma em

toda parte: ela depende da vizinhança. Uma C–H de carbono primário difere de uma de carbono secundário; a presença de átomos eletronegativos próximos, a tensão do esqueleto e as interações entre átomos não diretamente ligados deslocam o valor.

Ao usar $413,4 \text{ kJ mol}^{-1}$ para as dez ligações C–H do butano sem distinguir as seis primárias das quatro secundárias, o método *necessariamente* embute erro. Um desvio de apenas $0,15 \text{ kJ mol}^{-1}$ por ligação, multiplicado por treze ligações, já produz os $\approx 2 \text{ kJ mol}^{-1}$ de discrepância observados.

Um erro de 1 % é, na verdade, um resultado *bom* para o método — que serve para estimativas rápidas, não para valores de referência.

(e) GLP retido no botijão

A situação física. A chama cessa quando a pressão interna iguala a externa: não há mais gradiente para empurrar o gás pela válvula. Portanto, o botijão “vazio” contém butano gasoso a 1 atm ocupando os 31 L do recipiente.

Massa retida. Da equação de estado, com $n = m/M$:

$$pV = \frac{m}{M}RT \implies m = \frac{pVM}{RT}$$

Com $M(\text{C}_4\text{H}_{10}) = 4(12,01) + 10(1,008) = 58,12 \approx 58 \text{ g mol}^{-1}$ e $T = 298 \text{ K}$:

$$m = \frac{(1,00 \text{ atm})(31 \text{ L})(58 \text{ g mol}^{-1})}{(0,082 \text{ atm L K}^{-1} \text{ mol}^{-1})(298 \text{ K})} = \frac{1798}{24,44} = 73,6 \text{ g}$$

Perda financeira. Regra de três com o preço do botijão cheio:

$$\frac{\text{R\$ } 70,00}{13\,000 \text{ g}} = \frac{x}{73,6 \text{ g}} \implies x = \frac{70,00 \times 73,6}{13\,000} = 0,396$$

$$m = 73,6 \text{ g} \quad \text{perda} \approx \text{R\$ } 0,40$$

O que o número significa

O resíduo é 0,57 % da massa original — quarenta centavos em setenta reais. A razão de ser tão pouco: dentro do botijão o GLP está majoritariamente *liquefeito*, e 13 kg de líquido ocupam cerca de 23 L. O que sobra é apenas o gás na fase vapor, a uma única atmosfera. Se a mesma questão fosse formulada com o gás ainda sob pressão de trabalho, o resíduo seria proporcionalmente maior.

Resposta

(a) $\Delta_f H_m^\circ = -125,6 \text{ kJ mol}^{-1}$

(b) Diagrama com três níveis: elementos (0), butano ($-125,6$) e produtos de combustão ($-2783,0 \text{ kJ mol}^{-1}$)

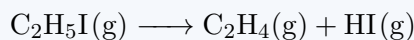
(c) $\Delta_f H_m^\circ = -127,6 \text{ kJ mol}^{-1}$

(d) $\%E_{(a)} = -0,44 \%$; $\%E_{(c)} = +1,15 \%$. O maior erro em (c) decorre do uso de entalpias de ligação *médias*, insensíveis ao ambiente químico de cada ligação.

(e) $m = 73,6 \text{ g}$ retidos; perda de R\\$ 0,40.

Questão 16

O iodoetano é um líquido incolor usado como precursor em reações orgânicas de alquilação. Sua decomposição é representada por



Considere o conjunto de dados obtidos durante o estudo dessa reação:

k / s^{-1}	$7,20 \times 10^{-4}$	$2,20 \times 10^{-3}$	$1,70 \times 10^{-2}$	0,110
T / K	660,0	680,0	720,0	760,0

- Determine a energia de ativação de Arrhenius e o valor do fator pré-exponencial A .
- Determine o valor da constante de velocidade a 400°C .
- Escreva a equação de Arrhenius para esta reação.
- Calcule a meia-vida da reação a 700 K .
- Determine a ordem da reação de decomposição do iodoetano.

Sobre o material oficial desta questão

O gabarito oficial da XXIV OBQ traz apenas os itens (a) e (b) — e o (b) interrompe-se logo após escrever a equação de dois pontos, sem substituir os valores. Os itens (c), (d) e (e) não constam do arquivo. A resolução abaixo completa todos os cinco; o item (a) reproduz os valores oficiais.

Resolução comentada

(a) Energia de ativação e fator pré-exponencial

A ferramenta. A equação de Arrhenius, linearizada por logaritmo:

$$k = A e^{-E_a/RT} \quad \Rightarrow \quad \ln k = \underbrace{\ln A}_{\text{intercepto}} - \frac{E_a}{R} \cdot \underbrace{\frac{1}{T}}_{\text{abscissa}}$$

Um gráfico de $\ln k$ contra $1/T$ é uma reta de coeficiente angular $-E_a/R$.

Passo 1 — tabular os dados linearizados

T / K	k / s^{-1}	$1/T / 10^{-3} \text{ K}^{-1}$	$\ln k$
660,0	$7,20 \times 10^{-4}$	1,5152	-7,236
680,0	$2,20 \times 10^{-3}$	1,4706	-6,119
720,0	$1,70 \times 10^{-2}$	1,3889	-4,075
760,0	0,110	1,3158	-2,207

Passo 2 — coeficiente angular pelos pontos extremos

Usando o primeiro e o último ponto (o par mais afastado, que minimiza o efeito do erro experimental sobre a inclinação):

$$\text{coef. angular} = \frac{\ln k_4 - \ln k_1}{\frac{1}{T_4} - \frac{1}{T_1}} = \frac{-2,207 - (-7,236)}{(1,3158 - 1,5152) \times 10^{-3}} = \frac{5,029}{-1,9936 \times 10^{-4}}$$

$$\text{coef. angular} = -2,5226 \times 10^4 \text{ K} = -\frac{E_a}{R}$$

Passo 3 — energia de ativação

$$E_a = (2,5226 \times 10^4 \text{ K})(8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) = 2,097 \times 10^5 \text{ J mol}^{-1}$$

$$E_a = 209,7 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Passo 4 — fator pré-exponencial

Substituindo qualquer ponto na reta. Usando $T = 760,0 \text{ K}$:

$$\ln A = \ln k + \frac{E_a}{RT} = -2,207 + \frac{2,5226 \times 10^4}{760,0} = -2,207 + 33,192 = 30,98$$

$$A = e^{30,98} = 2,85 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$$

Regressão sobre os quatro pontos

O ajuste por mínimos quadrados usando *todos* os dados fornece coeficiente angular $-2,5206 \times 10^4 \text{ K}$, isto é, $E_a = 209,6 \text{ kJ mol}^{-1}$ e $A = 2,76 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$ — diferença inferior a 0,1 % em E_a . Os quatro pontos são notavelmente colineares, o que valida a forma de Arrhenius para esta reação.

Interpretação de A . A ordem de grandeza 10^{13} s^{-1} corresponde à frequência típica de vibração de uma ligação química ($\sim 10^{13}$ a 10^{14} Hz). O fator pré-exponencial é, em essência, a frequência com que a molécula “tenta” romper a ligação C-I; o termo exponencial diz que fração dessas tentativas tem energia suficiente.

(b) Constante de velocidade a 400°C

$$T = 400 + 273,15 = 673,15 \text{ K}$$

Aplicando a reta obtida em (a):

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} = 30,98 - \frac{2,5226 \times 10^4}{673,15} = 30,98 - 37,47 = -6,49$$

$$k(673 \text{ K}) = e^{-6,49} = 1,5 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$$

Aferição pela forma de dois pontos. Partindo do dado experimental mais próximo ($T_1 = 680,0 \text{ K}$, $k_1 = 2,20 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$):

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = -\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) = -2,5226 \times 10^4 (1,4856 - 1,4706) \times 10^{-3} = -0,378$$

$$k_2 = (2,20 \times 10^{-3}) e^{-0,378} = 1,51 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1} \quad \checkmark$$

Faz sentido: 673 K está entre 660 e 680 K , e o valor obtido cai entre $7,20 \times 10^{-4}$ e $2,20 \times 10^{-3}$.

(c) Equação de Arrhenius desta reação

Substituindo os parâmetros determinados em (a):

$$k = 2,85 \times 10^{13} \exp \left(-\frac{2,097 \times 10^5 \text{ J mol}^{-1}}{RT} \right) \text{ s}^{-1}$$

ou, absorvendo R na constante para uso direto com T em kelvin:

$$k = 2,85 \times 10^{13} e^{-25\,226/T} \text{ s}^{-1}$$

Na forma linearizada, que é como a equação aparece no gráfico:

$$\ln k = 30,98 - \frac{2,5226 \times 10^4}{T}$$

(d) Meia-vida a 700 K

Passo 1 — obter k na temperatura pedida

$$\ln k = 30,98 - \frac{2,5226 \times 10^4}{700,0} = 30,98 - 36,04 = -5,06$$

$$k(700 \text{ K}) = e^{-5,06} = 6,4 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$$

Passo 2 — aplicar a lei de meia-vida. Como a reação é de primeira ordem (demonstrado no item (e)), a meia-vida é **independente da concentração inicial**. Partindo da lei integrada:

$$\ln \frac{[\text{C}_2\text{H}_5\text{I}]_0}{[\text{C}_2\text{H}_5\text{I}]} = k t$$

Em $t = t_{1/2}$, por definição $[\text{C}_2\text{H}_5\text{I}] = [\text{C}_2\text{H}_5\text{I}]_0/2$:

$$\ln 2 = k t_{1/2} \quad \Rightarrow \quad t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$$

$$t_{1/2} = \frac{0,693}{6,4 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}}$$

$$t_{1/2}(700 \text{ K}) \approx 1,1 \times 10^2 \text{ s} \approx 1,8 \text{ min}$$

(e) Ordem da reação

O argumento decisivo: a unidade de k . A tabela fornece k em s^{-1} . Para uma reação de ordem n , a análise dimensional da lei de velocidade $v = k[\text{A}]^n$ exige

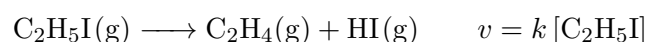
$$[k] = \frac{\text{mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}}{(\text{mol L}^{-1})^n} = (\text{mol L}^{-1})^{1-n} \text{ s}^{-1}$$

A unidade só se reduz a s^{-1} puro quando o expoente $1 - n$ se anula:

$$1 - n = 0 \quad \Rightarrow \quad n = 1$$

Ordem	Unidade de k	
0	$\text{mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$	
1	s^{-1}	← o caso desta reação
2	$\text{L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	
3	$\text{L}^2 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}$	

Confirmação mecanística. A decomposição do iodoetano é uma **eliminação unimolecular** em fase gasosa: uma única molécula, ativada termicamente, rompe a ligação C–I e elimina HI num estado de transição cíclico de quatro centros.



Só há um reagente, e a etapa determinante envolve uma só molécula — daí a primeira ordem. Isso é coerente com o valor de $A \sim 10^{13} \text{ s}^{-1}$ obtido em (a), característico de processos unimoleculares.

Reação de **primeira ordem**

Resposta

- (a) $E_a = 209,7 \text{ kJ mol}^{-1}$; $A = 2,85 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$
- (b) $k(400 \text{ °C}) = 1,5 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$
- (c) $k = 2,85 \times 10^{13} e^{-25226/T} \text{ s}^{-1}$
- (d) $k(700 \text{ K}) = 6,4 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$; $t_{1/2} \approx 108 \text{ s}$
- (e) Primeira ordem — a unidade de k (s^{-1}) só é compatível com $n = 1$.